

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

На правах рукописи

Оськина Юлия Александровна

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

02.00.02 — аналитическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, профессор
Колпакова Нина Александровна

Томск-2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	5
 Глава 1. Литературный обзор	
1.1. Разложение минерального сырья, содержащего платиновые металлы.....	11
1.1.1. Оптимальная навеска пробы для определения платиновых металлов в минеральном сырье.....	12
1.1.2. Разложение (вскрытие) пробы.....	13
1.1.3. Примеры методик разложения минерального сырья при определении платиновых металлов в минеральном сырье.....	19
1.2. Выделение родия из сложной матрицы после разложения пробы.....	21
1.3. Особенности определение родия методом инверсионной вольтамперометрии.....	26
1.4. Постановка задач исследования.....	34
 Глава 2. Аппаратура и методика проведения эксперимента	
2.1. Приборы и электроды.....	35
2.2. Реактивы и посуда.....	36
2.3. Приготовление растворов.....	36
 Глава 3. Электроокисление компонентов бинарной системы свинец-родий с поверхности графитовых электродов	
3.1. Электроокисление свинца в хлоридных средах с поверхности графитовых электродов.....	38
3.2. Электроокисление бинарной системы свинец-родий.....	40
3.3. Оценка фазовой структуры электролитического осадка свинец-родий.....	45
3.4. Оценка поверхности электролитических осадков родия.....	53
 Глава 4. Определение ионов родия (III)методом инверсионной вольтамперометрии в минеральном сырье на модифицированном свинцом графитовом электроде	

4.1	Возможность определения ионов родия (III) методом инверсионной вольтамперометрии по пику селективного электроокисления свинца из ИМС Pb_2Rh	58
4.1.1	Расчет предела обнаружения, нижнего предела количественного определения и оценка правильности методики.....	60
4.2.	Исследование мешающего влияния ионов благородных металлов и ионов меди (II) на ИВ-определение ионов родия (III).....	62
4.2.1.	Влияние ионов золота (III).....	62
4.2.2.	Влияние ионов палладия (II).....	64
4.2.3.	Влияние ионов платины (II, IV).....	66
4.2.4.	Влияние ионов меди (II).....	68
4.3.	Характеристика объектов исследования.....	69
4.4.	Методика пробоподготовки для ИВ-определения родия в минеральном сырье.....	71
4.5.	Результаты определения родия в минеральном сырье методом инверсионной вольтамперометрии.....	74
	Основные результаты и выводы.....	76
	Список литературы.....	78

Список используемых сокращений и обозначений

Е — потенциал, *В*;

Q — количество электричества, *Кл*;

с — концентрация, *мг/дм³*;

ГЭ — импрегнированный парафином и полиэтиленом низкого давления графитовый электрод;

ХСЭ — хлоридсеребряный электрод;

ос.ч. — особо чистые;

х.ч. — химически чистые;

ч.д.а. — чистые для анализа;

ИВ — инверсионная вольтамперометрия;

ГСО — государственный стандартный образец;

СО — стандартный образец;

ОО — определяемый объект;

ААС — атомно-абсорбционная спектрометрия;

АЭС — атомно-эмиссионная спектрометрия;

ИСП-МС — масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой;

СЭМ-ЭДС — сканирующая электронная микроскопия с энергодисперсионным спектрометром;

МПП — металлы платиновой группы;

ПО — предел обнаружения ($C_{\min}$);

НПО — нижний предел определения ($C_{\lim}$)

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы.

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

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

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

Известны работы по определению родия в системах ртуть-родий и висмут-родий. Методика ИВ-определение родия по пикам электроокисления ртути из электролитических осадков ртуть-родий имеет низкий предел определений

($C_{\text{lim}} = 0,1 \text{ г/т}$). Определение родия по пикам электроокисления висмута из бинарного осадка висмут-родий проводят на фоне 1 М KSCN , что приводит к трудностям на стадии пробоподготовки.

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

Цель работы

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

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

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

7. Разработать инверсионно-вольтамперометрическую методику определения родия в минеральном сырье с использованием ГЭ, модифицированного свинцом.

Научная новизна работы

1. Установлена природа всех анодных пиков на вольтамперной кривой при электроокислении осадка свинец-родий с поверхности ГЭ, отвечающая процессу селективного электроокисления свинца из различных интерметаллических соединений с родием (ИМС).
2. Термодинамически рассчитан равновесный потенциал электрода Pb^{2+}/Pb (Rh) в приближении теории регулярных растворов. Показано, что селективное электроокисление свинца из различных ИМС с родием происходит при приблизительно равных перенапряжениях (0,075-0,087 В).
3. Показано, что пик селективного электроокисления свинца из ИМС Pb_2Rh можно использовать в качестве аналитического сигнала для определения ионов родия (III) методом ИВ.
4. По уравнению Авраами-Ерофеева проведена оценка лимитирующей стадии процесса селективного электроокисления свинца из ИМС Pb_2Rh . Показано, что этот процесс лимитируется скоростью перехода электрона.
5. Изучено мешающее влияние компонентов матрицы минерального сырья при ИВ-определении родия.
6. Показано, что предел определения родия ($C_{lim} = 0.003$ г/т) по пику селективного электроокисления свинца из ИМС Pb_2Rh ниже, чем у существующих методик определения родия по пику селективного электроокисления висмута из ИМС $BiRh$ ($C_{lim} = 0.021$ г/т) и по пикам электроокисления ртути из ИМС с родием ($C_{lim} = 0.1$ г/т).
7. Показана возможность оценки истинной поверхности электролитических осадков родия по пикам селективного электроокисления свинца из ИМС с родием.

Практическая значимость работы

1. Разработана инверсионно-вольтамперометрическая методика определения родия по пикам селективного электроокисления свинца из ИМС Pb_2Rh .
2. Разработана экспрессная и экономичная методика пробоподготовки минеральных объектов для инверсионно-вольтамперометрического определения родия, позволяющая отделить ионы родия (III) от неблагородных и благородных компонентов пробы.
3. Установлены значения предела обнаружения ($C_{\min} = 0,001 \text{ г/т}$), нижнего предела определения ($C_{\lim} = 0,003 \text{ г/т}$) и диапазона определяемых концентраций ($3 \cdot 10^{-3} - 3 \text{ г/т}$) разработанной методики ИВ-определения родия.
4. Разработан способ определения истинной поверхности электролитических осадков родия по пикам селективного электроокисления свинца из ИМС Pb_2Rh для различной степени заполнения ГЭ родием.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Анализ поверхности ГЭ с осажденным бинарным электролитическим осадком свинец-родий методом сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионным спектрометром СЭМ-ЭДС.
2. Природа анодных пиков, наблюдаемых на вольтамперных кривых при электроокислении осадка свинец-родий, токи которых зависят как от концентрации ионов свинца (II), так и от концентрации ионов родия (III) в растворе.
3. Термодинамическая модель расчета равновесных потенциалов для всех ИМС бинарной системы свинец-родий в приближении теории регулярных растворов.
4. Оценка лимитирующей стадии процесса селективного электроокисления свинца из ИМС PbRh_2 .
5. Предел обнаружения, нижний предел определения и диапазон определяемых концентраций родия разработанной методикой. Сравнение данных

характеристик с характеристиками существующих методик ИВ-определения ионов родия (III) в системах ртуть-родий и висмут-родий.

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

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

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

Апробация работы:

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

(Алматы, 2017); Всероссийская Байкальская школа-конференция по химии (Иркутск, 2017).

Публикации.

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

Структура и объем работы.

Диссертация изложена на 88 страницах, содержит 30 рисунков, 10 таблиц, и состоит из введения, 4 глав, выводов, списка литературы.

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

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

Автор благодарен Рудмину М.А. за проведение анализов методом СЭМ-ЭДС.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Разложение минерального сырья, содержащего платиновые металлы

Металлы платиновой группы (МПГ) широко применяются в различных областях науки и техники. Многие годы главными источниками получения платиноидов были месторождения самородной платины и сульфидные медно-никелевые руды. Однако в последние годы в промышленную разработку стали вовлекаться комплексные золото-платиноидные руды неясного промышленного значения. Это золоторудные месторождения Сибири, Якутии, Северо-Востока России, Урала, Казахстана, Киргизии, Узбекистана, Курской магнитной аномалии, Карелии, Финляндии, Польши, Чехии, Германии, Австралии, Африки, США, Канады и Бразилии. Они представлены сульфидными прожилково-вкрапленными, кварцевыми, кварцево-сульфидными, вкрапленными сульфидно-теллуридными типами месторождений. Наиболее перспективными на богатое комплексное оруденение оказались объекты углеродисто-мышьякового и висмут-теллуридного геохимических типов [1].

Поиск и разведка полезных ископаемых и совершенствование технологии извлечения МПГ из руд возможна лишь на основе развития комплекса современных аналитических методов, обеспечивающих высокую воспроизводимость, правильность и экспрессность их определения в минеральном сырье в широком диапазоне концентраций. Содержание платиновых металлов в рудах, и хвостах обогащения варьируется от 10^{-4} до 10^{-8} масс. %.

Одним из таких высокочувствительных методов анализа является метод инверсионной вольтамперометрии (ИВ). В отличие от других высокочувствительных методов анализа метод ИВ имеет достаточно дешевое, простое в обслуживании оборудование отечественного производства.

Метод ИВ сочетает возможность электрохимического концентрирования определяемой примеси на поверхности индифферентного электрода с последующим электроокислением осадка. Регистрируемая поляризационная

кривая дает возможность оценить природу определяемого элемента по потенциалу анодного пика, а ток пика позволяет оценить содержание анализируемого металла в растворе.

Металлы платиновой группы относятся к редким и рассеянным элементам, поэтому ни один из существующих методов анализа не позволяет определять их в рудах без разложения твердой пробы и выделения определяемой примеси из сложной матрицы. Пробоподготовка является важнейшим шагом для определения элементов (ИВ) в минеральном сырье, поскольку устойчивая природа некоторых из этих материалов, нередко содержащих алюминаты, силикаты и низкие концентрации многих определяемых элементов, создает серьезные проблемы для решения аналитических задач. Для определения элемента методом ИВ необходимо перевести определяемый компонент в раствор. Разложение твердой пробы и приготовление раствора для анализа — это обычно наиболее длительные и трудоемкие стадии в процессе аналитического определения. Особую сложность при разложении пробы представляют руды, содержащие родий и иридий и сплавы этих элементов с другими благородными металлами.

1.1.1 Оптимальная навеска пробы для определения платиновых металлов в минеральном сырье

Из-за сильной неоднородности распределения МПГ в геологических объектах анализа подготовка представительной пробы является серьезной проблемой [2]. Образец руды должен быть измельчен по крайней мере на 95 %, до крупности 2 мм или даже 0,076 мм. Наиболее представительная проба готовится для пробирного метода анализа, где навеска отбирается не менее 100 г порошкового материала. Пробирная плавка, совмещающая в себе операции разложения пробы и концентрирования благородных элементов перед определением элемента высокочувствительными методами анализа, особенно оправдывает себя при анализе природных материалов неоднородного состава. Большая навеска минимизирует погрешность отбора пробы.

При кислотном разложении пробы навеску в 100 г выбирать экономически не целесообразно. Максимальная навеска, рекомендуемая для кислотного растворения пробы с последующим определением элементов методом электротермической атомизации или методом ИВ это 5 г [3]. Такая навеска пробы разлагалась с использованием царской водки и HF при 170 °С и под давлением. От матрицы пробы элементы Au, Pt, Pd, Rh и Ir отделялись сорбцией на смоле Sarafion NMRR. Элюировали элементы с сорбента тиомочевинной и определяли с использованием электротермической атомизации. Золото в пробе определялось методом инверсионной вольтамперометрии с электродом из стеклографита. Достигнуты следующие характеристические концентрации элементов (г/т): Au - 0,6; Pd - 4,0; Pt - 8,0; Rh - 2,0 и Ir - 30,0.

При определении элементов методами атомно абсорбционной спектрометрии (ААС), атомно-эмиссионные спектральные (АЭС) и масс-спектрометрические (МС) с индуктивно связанной плазмой (ИСП), где велико влияние солевого состава пробы на результат определения элементов, навеска пробы выбирается 50 мг и меньше.

1.1.2 Разложение (вскрытие) пробы

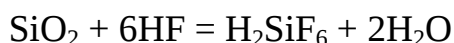
Для определения платиновых металлов используют комбинированные методики вскрытия пробы с разложением и концентрированием пробирной плавкой на никелевый штейн [4] и комбинированные методики с кислотным разложением в закрытых системах с сорбционным или экстракционным концентрированием [5]. Методики группы пробирного концентрирования характеризуются высоким уровнем контрольного опыта и трудоемкостью операций пробоподготовки. Комбинированные методики с микроволновым разложением и сорбцией также многооперационны и при обычных условиях позволяют определить только некоторые платиновые металлы после групповой сорбции.

В зависимости от вида проб и решаемых аналитических задач при определении МПГ в геологии используют различную технику разложения проб [6].

а) Вскрытие кислотами в открытых сосудах при атмосферном давлении.

Это наиболее популярный и простой метод для разложения геологических материалов. Достоинствами кислотного разложения при определении основных и примесных элементов являются:

- меньшее содержание солей (растворенного вещества) в растворе пробы даже при обработке навески массой более 1 г, что очень важно для методов атомно-эмиссионные спектральные (АЭС) и масс-спектрометрические (МС) с индуктивно связанной плазмой (ИСП);
- возможность применения больших навесок, что позволяет учесть неоднородность распределения элементов в исследуемом материале и снизить пределы их обнаружения. Важно для всех методов анализа;
- возможность использования фтороводородной кислоты для удаления кремния;
- очень малая поправка холостого опыта, так как кислоты могут быть дополнительно очищены перегонкой ниже температуры кипения в кварцевых или фторопластовых аппаратах;
- меньшее разрушение кислотами фторопластовой посуды. Фтороводородная кислота в комбинации с высококипящими кислотами (например, азотной, хлорной и серной) разлагает силикаты с образованием кремнефтористой кислоты, которая, в свою очередь, распадается с образованием летучего SiF_4



Таким образом, происходит удаление кремния в самой процедуре разложения, а HF отгоняется при высоких температурах нагрева, и остаток пробы может быть растворен в разбавленных кислотах HNO_3 или HCl . Однако фторидные комплексы некоторых катионов устойчивы, и поэтому для успешного окончания анализа необходимо тщательное удаление фтора.

В зависимости от свойств анализируемого материала могут быть использованы три различных способа кислотного растворения [7]:

- если растворение происходит при температуре до 30-40 °С, процедура растворения выполняется в пластмассовых или платиновых чашках с крышками, предотвращающими потери раствора из-за разбрызгивания, при этом стараются не допускать заметного уменьшения объема раствора в процессе разложения проб;
- для разложения при более высокой температуре, например, при температуре кипения воды, эту процедуру выполняют в пластиковых колбах (полиэтилен, полипропилен с закручивающимися пробками) или колбах Эрленмайе-ра, снабженных притертыми пробками;
- для разложения при еще более высокой температуре нужно применять технику автоклавного разложения.

б) Частичное кислотное разложение

Как уже сказано выше, в исследовании минералов и изучении руд часто нет необходимости в полном растворении проб [8]. Поэтому частичное кислотное растворение проб часто проводится царской водкой или только азотной кислотой без HF.

При смешивании концентрированных соляной и азотной кислот в соотношении 3:1 образуется нитрозилхлорид и атомарный хлор. Царская водка растворяет золото с образованием хлоридов, благодаря окисляющему действию нитрозилхлорида, а также атомарного хлора, который особенно реакционно способен. Механизм реакций хорошо описан в литературе [9].

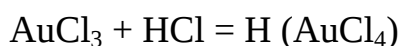
Азотная кислота окисляет соляную



При этом возникают два активных вещества: хлор и нитрозилхлорид, которые в состоянии растворить золото:



Сухой остаток растворялся концентрированным раствором HCl при температуре 170 °С. Хлорид золота немедленно присоединяет ещё молекулу HCl, образуя тетрахлорозолотую кислоту, которая известна в обиходе как «хлорное золото»:



Полученную смесь фильтруют с разбавлением бидистиллированной водой через фильтр «синяя лента» и используют для анализа на такие элементы, как золото, платина и палладий.

К недостаткам этого способа разложения руды относится, прежде всего, невозможность перевести в раствор родий и иридий, а также сплавы благородных металлов, содержащие эти элементы.

Известно [10], что при кислотном разложении проб углеродистое вещество, содержащее благородные металлы, улетучивается, что приводит к потере этих элементов на стадии пробоподготовки.

Работа с открытым вскрытием руды кислотами небезопасна для здоровья аналитика.

Достоинством такого вскрытия, по сравнению с применением HF и сплавлением, является то, что летучие компоненты As, Hg, S, Sb, Se и другие остаются, а полная концентрация растворенного твердого вещества в растворе после фильтрации минимизируется. Для частичного растворения проб используют HClO_4 , смесь HClO_4 , HCl и HNO_3 .

в) Кислотное термическое разложение в автоклавах высокого давления

После 1970-х гг. разложение геологических образцов с использованием фтороводородной кислоты стали большей частью проводить во фторопластовых автоклавах под давлением [11, 12]. Автоклавы с фторопластовой ячейкой в рубашке из нержавеющей стали обеспечивают высокое внутреннее давление 7-12 МПа при термическом нагреве образцов с кислотами до высоких температур (110-250 °C). При этих условиях разлагается большинство устойчивых минералов. Другим достоинством данной техники является то, что летучие элементы As, V, Cr, Hg, Sb, Se и Sn остаются в сосуде в растворе. Кроме того, снижаются затраты времени, уменьшаются загрязнения пробы следовыми элементами, поскольку система исключает попадание воздушных аэрозолей во время стадии разложения.

Избыток фтороводородной кислоты в растворах после вскрытия необходимо связывать в комплекс фторборной кислотой HBF_4 с добавкой борной кислоты H_3BO_3 сразу же после охлаждения и разгерметизации реакционного сосуда или

автоклава [7]. При этом получаемый раствор представляет собой сложную систему, состоящую из HF , H_3BO_3 и HBF_4 , обеспечивающую гомогенность среды и ионное состояние кремния. Такая техника вскрытия проб позволяет выполнять все последующие операции в стеклянной посуде без значительного загрязнения раствора пробы кремнием.

з) Спекание

Тщательно измельченная и хорошо смешанная с флюсом навеска пробы постепенно нагревается до температуры, немного меньшей, чем температура плавления флюса [13]. При спекании взаимодействие веществ происходит в твердой фазе. Благодаря высокому сродству компонентов пробы с реагентами флюса происходит вскрытие и разложение материала пробы. Для спекания в качестве флюса применяют карбонат и пероксид натрия, смеси карбоната кальция и хлорида аммония, карбоната натрия с оксидами цинка или магния, карбоната натрия с натрием тетраборнокислым и др. Спекание проводится при меньших температурах, чем сплавление, требуется меньший расход реагентов.

д) Сплавление

При использовании операции сплавления удастся наиболее легко обеспечить полное переведение кремния в раствор. Сплавление со щелочными плавнями используют для разложения образцов, содержащих трудноразложимые минералы, которые не поддаются кислотному вскрытию [14, 15]. При этом достигается полное количественное растворение всех элементов, присутствующих в геологических образцах. Теоретически неизвестны силикатные минералы, которые не могут быть переведены в раствор данным способом. Сплавление не требует таких жестких реагентов, как HF и HClO_4 , или специализированной аппаратуры типа фторопластовых автоклавов. Сплавление проводят в платиновых или менее подходящих графитовых, циркониевых, никелевых или железных тиглях. Для разложения проб сплавлением удобно применять натриевые плавни (тетраборат натрия, сода, пероксид натрия). Кроме того, такие плавни, как пероксид натрия и гидроксид натрия, хорошо подходящие для разложения тугоплавких природных фаз, разрушают платину [14].

Основным недостатком техники сплавления для разложения руд и минералов является высокий уровень засоления раствора, что оказывает существенные помехи для определения элементов методами атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС) и масс-спектропии (МС) с индуктивно связанной плазмой (ИСП). Определению элементов методом ИВ солевой состав проб не мешает.

В работе [16] приведены несколько способов разложения платины, палладия и родия, находящихся во вторичном сырье (таблица 1.1).

Таблица 1.1. Способы разложения проб ВСПМ в открытых и замкнутых системах для определения платины, палладия и родия методом АЭС-ИСП

Номер способа	Система реагентов	Описание способа ХПП
Открытые системы		
1	HCl-HNO ₃	Растворение навески пробы 0,5 г в смеси кислот HCl: HNO ₃ = 3:1
2	H ₂ SO ₄ , HCl-HNO ₃	Растворение навески пробы 0,5 г последовательно в H ₂ SO ₄ (1:1), а затем в смеси кислот HCl: HNO ₃ = 3:1
3	H ₂ SO ₄ , HCl-H ₂ O ₂	Растворение навески пробы 0,5 г последовательно в H ₂ SO ₄ (1:1), а затем в смеси HCl: H ₂ O ₂ -1:1
4	HF, H ₂ SO ₄ , HCl-HNO ₃	Растворение навески пробы 0,5 г последовательно в HF и H ₂ SO ₄ (1:1), а затем в смеси кислот HCl: HNO ₃ = 3:1
5	K ₂ S ₂ O ₇ , HCl-HNO ₃	Высокотемпературное (800 - 850 °C) сплавление навески пробы (0,10 - 0,25) г с K ₂ S ₂ O ₇ с последующим растворением полученного плава в смеси кислот HCl: HNO ₃ = 3:1
6	HF, H ₂ SO ₄ , K ₂ S ₂ O ₇ , HCl-HNO ₃	Растворение навески пробы (0,10 - 0,25) г последовательно в HF и H ₂ SO ₄ (1:1), высокотемпературное сплавление нерастворимого остатка с K ₂ S ₂ O ₇ с последующим растворением плава в смеси кислот HCl: HNO ₃ = 3:1
Замкнутые системы		
7	HCl-HNO ₃	Растворение навески пробы 0,5 г в смеси кислот HCl: HNO ₃ = 3:1
8	HCl- H ₂ O ₂	Растворение навески пробы 0,5 г в смеси кислот HCl: H ₂ O ₂ = 4:1

1.1.3 Примеры методик разложения минерального сырья при определении платиновых металлов в минеральном сырье

Разложение руды с переводом всех компонентов пробы в растворимое состояние можно проводить по различным методикам, которые примерно одинаковы для любого последующего инструментального анализа. Проба массой 2-10 г измельчается до 0,074 мм.

1. *Окислительное сплавление с Na_2O_2* при соотношении навеска/плавень, равном 1:1, температура сплавления 650-750 °С в течение 30 мин [17]. Плавень выщелачивается горячей водой и HCl 1:1. Если присутствуют темные включения, добавляется H_2O_2 ; раствор упаривается до влажных солей, прибавляется 6,0М HCl и горячая вода для лучшего растворения солей и доводится кислотности до 1,0-1,5 М HCl . Раствор переводится в мерные колбы или пробирки со шлифованными пробками.

2. *Спекание пробы с окислительной смесью $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = 4:1$* при соотношении навеска/смесь, равном 1:5, температуре 480 °С в течение 1,5-2 ч. [18]. Спек выщелачивается горячей водой и HCl (1:1).

3. *Спекание пробы с метоборатом лития* [7].

Способ используется для сохранения кремния в растворе. Для вскрытия руды 0,1 г тонкоизмельченной пробы смешивают с 0,5 г LiBO_2 . Помещают в прокаленный графитевый тигель и нагревают в муфельной смеси 10-15 минут при 900-1000 °С. Полученный плав быстро выливается в 40 мл азотной кислоты, находящемся во фторопластовом стакане объемом 200 мл. Иногда для сплавления используют смесь карбоната лития и борной кислоты.

4. *Последовательное растворение пробы (минерала, руды)* [18].

Навеску пробы разлагают смесью концентрированных кислот $\text{HCl} + \text{HNO}_3$ (3:1) (царской водкой) с предварительной обработкой HF или без нее в случае отсутствия силикатов в пробе. При анализе сульфидных руд проводится предварительный обжиг пробы при постепенном повышении температуры до 650 °С в течение двух часов. Нерастворимый остаток отфильтровывают, фильтрат упаривают, соли переводят в хлориды попеременной обработкой

концентрированной HCl и водой для лучшего разрушения нитратов. Остаток на фильтрах высушивается, потом озоляется, и затем проводится его разложение окислительным сплавлением (п. 1) или спеканием (п. 2). Плав или спек выщелачивается в стаканы с хлоридами (фильтрат) горячей водой и HCl . Далее анализ проводился как описано в п. 1.

5. *Разложение ультраосновных пород* (и других силикатных пород) вначале проводится фтороводородной кислотой с последующим разрушением фторидов элементов. Для этого к навеске добавляют HF (20-40 мл в зависимости от величины навески) и оставляют под тягой на ночь, утром пробу нагревают для удаления из реакционной смеси кремния в виде летучего SiF_4 , избыток HF упаривают; к сухим солям приливают 2-3 раза 1%-й раствор борной кислоты 6,0 М HCl , упаривают досуха, затем добавляют царскую водку и далее проводят разложение, как описано в п. 3.

6. *Разложение проб жидкостным окислительным фторированием* [19, 20].

Навеску 2-10 г помещают во фторопластовый или стеклоуглеродный стакан емкостью 200-300 мл, заливают слоем фреона высотой 35-40 мм и вводят порциями по 2-3 мл BrF_3 медленно по каплям для предотвращения выбросов и вспышек фреона. После прекращения реакции (растворения пробы) выпариванием удаляют фреон и избыток BrF_3 . Содержимое стаканов обрабатывают концентрированной HCl и водой для разрушения фторокомплексов металлов и перевода их в хлориды. К солям приливают 6,0 М HCl и горячую воду, раствор переводят в мерные колбы или пробирки со шлифованными пробками. Кислотность раствора 2,5-3,0 М HCl .

7. *Разложение проб с применением сверхтонкого измельчения методом механохимической активации.* Активация проводилась как без добавок, так и с добавками неорганических солей. Навеска с добавкой или без нее помещалась в реакционный барабан объемом 50 мл и щелочами и вращалась при ускорении в течение 5-10 мин. Использовалась лабораторная планетарная мельница с барабаном и шарами из особо прочной керамики. После измельчения навеску переносили в стакан или стеклоуглеродную чашку и обрабатывали царской водкой с HF или без нее, в зависимости от присутствия силикатов. Царскую водку добавляли трижды по

15-20 мл. Раствор упаривают до влажных солей, которые переводят в хлориды обработкой концентрированной HCl и водой для разрушения нитратов. Хлориды растворяются в 6М HCl и горячей воде, растворы переводятся в мерные колбы или пробирки со шлифованными пробками. Концентрация раствора 2,5-3,0М HCl для предотвращения гидролиза платиновых металлов.

8.Разложение проб в герметичных автоклавах с использованием микроволновой системы «Mars-5» [11, 21].

Разложение проводят за один цикл по следующему температурно-временному режиму: 90 °С, 30 мин.; 120 °С, 45 мин. Двухступенчатый нагрев выбирается с целью предотвращения быстрого образования чрезмерного объема газообразных продуктов при разложении составляющих компонентов пробы, что может повлечь разгерметизацию системы. После завершения нагрева и охлаждения до комнатной температуры содержимое автоклавов отфильтровывают через фильтр синяя лента в пластиковые пробирки вместимостью 50 мл, промывают фильтры деионизованной водой до 30-35 мл и доводят объем до метки.

1.2 Выделение родия из сложной матрицы после разложения пробы

Извлечение родия и очистка его от неблагородных и благородных примесей связана с исключительно сложными, длительными и трудоемкими операциями. Это неизбежно: родий относится к числу наиболее редких элементов. К тому же он рассеян, собственных минералов не имеет. В минеральном сырье находят его вместе с самородной платиной и осмистым иридием.

В процессе разложения навески пробы вместе с определяемыми элементами в раствор переходят и сопутствующие [22].

Для отделения родия (III) от благородных и неблагородных элементов матрицы пробы используются методики ионного обмена, соосаждения и экстракции. Наиболее часто в различных методах анализа используются методики группового выделения всех МПГ.

Описаны комбинированные методики определения МПГ и золота с использованием отделения от неблагородных компонентов пробы и концентрирования МПГ методом пробирной плавки на свинец или сульфид никеля. Эти методы позволяют концентрировать все МПГ и золото, но характеризуются сложной процедурой пробоподготовки: растворение никеля, соосаждение благородных металлов на теллуре, кислотное растворение концентрата и дополнительная очистка раствора для инструментального анализа.

Описаны методики группового экстрагирования и отделения от неблагородных компонентов пробы экстракционным концентрированием всех платиновых металлов и золота смесью *n*-алкиланилина с сульфидами нефти в ксилоле с последующим анализом органического группового экстракта одноэлементным методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией (ААС-ЭТА) [5].

В этой работе была изучена групповая реэкстракция металлов из экстракта, очищенного от мешающих определению БМ матричных элементов, необходима для разработки МС-ИСП методики анализа водных растворов, поскольку для этого метода (в отличие от АЭС-ИСП) существует проблема анализа органических растворов. Было показано, что аммиаком реэкстрагируется большинство комплексных форм МПГ (94–100%), кроме Pt и Au. После обработки экстрактов раствором тиомочевины в водную фазу переходят только Pt, Pd и Au ($C_{\text{ост}}$, мкг/мл: Pt, Pd < 0,02; Au < 0,001), комплексы которых лабильны в процессах замещения лигандов.

В работах [23, 24] показана возможность селективной экстракции хлорокомплексов родия (III) из водных хлоридных растворов с применением *N*-*n*-октиламина.

Авторы работы [25] применяли триоктиламин для экстракционного отделения Pt(IV) от Rh(III) из солянокислых растворов. При применении в качестве экстрагента Kelex 100 (7-(4-этил-1-метил-8-гидроксихинолин) авторы работ [26–28] предварительно обрабатывали растворы родия(III) растворами SnCl_2 при нагревании в соотношении Rh: SnCl_2 от 1: 3 до 1:12.

В работе [29] показано, что родий (Ш) из 1-2 моль/л растворов HCl раствором *N*-гексил-бис-(*N*-метил)-*N*-*n*-октилметиламид)амин в *n*-децил-2-этил-гексанол (C=0.5 моль/л) извлекается за 30 мин на 80%.

В работе [30] показано, что в присутствии 10 кратного избытка SnCl₂ по отношению к родию (Ш) из 5 моль/л раствора HCl раствором *N,N'*-диметил-*N,N'*-дифенил-тетрадецилмалонамида в 1,2-дихлорэтано (C₂=0,1 моль/л) извлекается на 95%. Реэкстракция родия (Ш) и SnCl₂ из органической фазы на 98% осуществляется 5 моль/л КОН. Описанные экстрагенты практически недоступны, а синтез их по оригинальным методикам стоит очень дорого. Кроме того эффективность экстракции родия и возможность отделения его от других металлов платиновой группы (МПГ) достигается при соблюдении довольно жестких условий (наличие высокой концентрации соляной кислоты, экстрагента, лабильзатора SnCl₂).

Методы отделения платины и палладия от родия осаждением при помощи различных восстановителей основаны на последовательности восстановления платиновых металлов в растворе их комплексных хлоридов, отвечающей ряду: Pd>Pt>Rh. В качестве восстановителей палладия и платины до металлического состояния могут быть использованы каломель [17], хлористая медь (I) [31], элементарный теллур [32]. Если золото присутствует, оно осаждается вместе с палладием и платиной. При использовании каломели возникают затруднения, связанные с необходимостью удаления из растворов солей ртути (II), мешающих при определении родия.

При использовании метода ИВ в анализе золота и МПГ устранить мешающее влияние многих присутствующих в пробе «неблагородных компонентов» можно путем выбора такого потенциала электроосаждения платиноидов, при котором электроконцентрирование многих «неблагородных» компонентов не происходит. Поэтому общий солевой фон системы и присутствие таких элементов как натрий, калий, хром, свинец, марганец и многих других не мешает определению платиноидов. Однако медь, железо, селен, теллур, которые окисляются при положительных потенциалах, могут мешать ИВ-определению платиноидов. Наблюдается и взаимное влияние благородных элементов друг на друга. В

электролитических осадках платиновые металлы и золото образуют с родием твердые растворы, мешающие определению любого из благородных элементов. Поэтому определение МПГ методом ИВ требует создания схем анализа, предусматривающих как отделение «неблагородных» компонентов пробы, так и выделение отдельных элементов платинового ряда для их непосредственного ИВ-определения.

Для многих благородных металлов уже созданы схемы анализа, предусматривающие их определение методом ИВ. Так для отделения ионов золота (III) из сложной матрицы пробы используют его экстракцию диэтиловым эфиром [33]. Определения палладия проводят после выделения экстракцией хлороформом диметилглиоксиматного комплекса палладия [34]. Отделение платины от матрицы пробы проводят методом гидролитического осаждения, когда все ионы неблагородных металлов, родий и иридий осаждаются в осадок, а ионы платины (II, IV) остаются в растворе [35]. При этом ионы золота (III) можно удалить из раствора восстановлением их до металла при облучении УФ.

Более сложная задача разделить экстракцией ионы платины (II, IV) и ионы родия (III). Избирательных экстрагентов для выделения ионов родия (III) из сложной матрицы, содержащей как неблагородные компоненты пробы, так и благородные металлы, в литературе не описаны.

В книге [36] собран большой литературный материал по экстракционному разделению некоторых групп платиновых металлов. Ионы родия (III) можно избирательно извлечь из хлоридных растворов три-н-октиламином, если предварительно перевести его в комплексное соединение с хлоридом олова (II). Для метода ИВ такое определение родия совместно с оловом в литературе не описано. Олово будет мешать ИВ-определению ионов родия (III).

Известен способ отделения платины, палладия и иридия от родия экстракцией трибутилфосфатом (ТБФ) из растворов 4 М HCl [37]. Для окисления платиновых металлов до высших степеней водный раствор перед экстракцией обрабатывают перекисью водорода. Платина, палладий и иридий переходят в органическую фазу, а родий (III) остается в водном растворе. Из органической

фазы платина реэкстрагируется 25% HNO_3 и может быть определена методом ИВ [38]. По этой методике платиновые металлы отделялись от неблагородных компонентов пробы осаждением тиомочевинной. Раствор обрабатывался соляной кислотой, проводилась экстракция хлоридов платины и палладия трибутилфосфатом в гексане. Родий и иридий оставались в водной фазе и определялись методом инверсионной вольтамперометрии без разделения. Подобная методика отделения родия (III) и иридия (IV) от ионов платины (IV) и палладия (II) с помощью ТБФ из раствора 6М HCl описана в патенте [39]. Для экстракции платины, палладия и иридия использован 50% ТБФ в керосине.

Недостатком этих методик является попадание органического растворителя в водную фазу, что мешает определению элементов методом ИВ.

В книге [40] описан экстракционный метод выделения родия, применяемый в радиохимических работах. Он основан на использовании в качестве экстрагента для ионов родия (III) пиридина в растворе едкого натра. При этом небольшие количества платины и некоторые количества рутения также экстрагируются.

В работе [41] показана возможность ИВ-определения родия (III) после сорбционного концентрирования ионов родия (III) на анионите АВ-17-8 в хлоридной форме массой 1 г. Десорбцию с анионита осуществляли в два этапа как описано в работе [42]. По истечении 24 ч анионит отделяли от раствора фильтрованием и добавляли к нему 10 мл 2 М раствора NH_4SCN для десорбции платины. Затем через 24 ч раствор отделяли от анионита и приливали к последнему 10 мл 2 М раствора HCl для извлечения ионов родия (III). Полученный раствор анализировали на содержание ионов родия (III) методом ИВ с использованием ГЭ, модифицированного висмутом. Недостатком этой методики является то, что длительность сорбции родия составляет двое суток. Анализ большого количества геологических проб будет затруднен.

В работе [43] приведены данные по экстракции родия(III) из растворов хлористоводородной кислоты дигексилсульфоксидом (ДГСО) и сульфоксидами нефтяного происхождения (НСО).

1.3 Особенности определение родия методом инверсионной вольтамперометрии

Метод инверсионной вольтамперометрии ИВ давно и успешно используется для определения золота, платины, палладия и осмия в минеральном сырье как на импрегнированных полиэтиленом ГЭ [44], так и на углеродсодержащих электродах, модифицированных различными металлами [45, 46].

Эффективность определения элементов методом ИВ находится в большой зависимости от свойств и качества рабочего электрода. За последние два десятилетия развитие вольтамперометрии тесно связано с созданием новых или усовершенствованием уже известных электродов на основе металлов, композитов, углеродных материалов или угольных паст с целью получения воспроизводимых результатов измерений.

Среди всего многообразия индикаторных электродов особо следует выделить химически модифицированные электроды. Как химически модифицированные электроды в настоящее время рассматриваются любые электроды, поверхность которых обрабатывается с целью изменения характера электрохимического отклика. Благодаря такой обработке электрод приобретает дополнительные функциональные возможности, позволяющие повысить его реакционную и избирательную способность.

Для иммобилизации модификатора на поверхности электродов применяются такие приемы, как необратимая адсорбция (хемосорбция), лазерная абляция объемных металлических мишеней в чистых растворителях химическое или электрохимическое связывание модификатора с поверхностью электрода с образованием ковалентных связей, включение в полимерную или неорганическую пленку, а также внедрение органических и неорганических соединений в пасту из графитовых материалов [8-14].

В электрохимических методах анализа уделяется большое внимание не только материалу электрода, но и способам его регенерации и модифицирования поверхности, определяющим область потенциалов поляризации, величину

вольтамперометрического отклика и возможность достижения заданных метрологических характеристик.

Электролитические осадки благородных металлов окисляются в области положительных потенциалов, поэтому для их определения используются различные типы углеродсодержащих электродов: угольнопастовый электрод, импрегнированный краун-эфирами [47], стеклоуглерод [48], импрегнированный полиэтиленом или парафином графитовый электрод [49], угольнопастовый электрод, модифицированный органическими сульфидами [50], композитный углеродсодержащий электрод, приготовленный из сажи по методике «литье под давлением» [51] и углеродное волокно [52].

Согласно литературным данным, для определения благородных металлов наиболее часто используют импрегнированный полиэтиленом с парафином графитовый электрод (ГЭ), изготавливаемый по методике [53]. Очистка электрода осуществляется как электрохимически, так и путем срезания части поверхности электрода. За счет пропитки полиэтиленом с парафином только маленькой доли объема такого электрода срезание поверхности приводит к резкому снижению его качества и является причиной не воспроизводимости результатов анализа. Более постоянен по составу композитный углеродсодержащий электрод, приготовленный из сажи по методике «литье под давлением». Срезание части поверхности такого электрода не изменяет его свойства. Однако в его составе содержится всего 15-30 % углеродистого вещества, поэтому он малочувствительный. С целью повышения чувствительности углеродсодержащих электродов их модифицируют металлами.

На рисунке 1.1 приведена фотография композитного углеродсодержащего электрода, изготовленного по методике «литье под давлением» (Томск, ООО «Томьаналит»).



Рисунок 1.1. Композитный углеродсодержащий электрод, изготовленный по методике «литье под давлением» (Томск, ООО «Томьаналит»). 1 — полиэтиленовый корпус; 2 — электропроводящая смесь термостабилизированного полиэтилена высокого давления (70%) и технического углерода марки N220 (30%); 3 — контакт; 4 — рабочая поверхность.

В литературе имеется несколько обзоров по определению платиновых металлов, серебра и золота методом инверсионной вольтамперометрии [54-57, 45].

При определении МПГ мешающее влияние других элементов наблюдается как эффект взаимодействия компонентов в электрохимическом концентрате на электроде. Именно этот эффект использован при определении платины и родия методом ИВ, так как при определении этих элементов обычным методом ИВ возникают определенные трудности. Установлено, что зафиксировать на вольтамперных кривых процессы электровосстановления ионов платины (IV, II) и родия (III) на ГЭ не удастся. Это связано с параллельно протекающим процессом каталитического восстановления ионов водорода, который перекрывает процесс электровосстановления ионов платины (IV, II) и родия (III). При этом электроконцентрирование осадков на ГЭ характеризуется очень низким выходом по току. Процесс электроокисления осадков платины и родия протекает при потенциалах более положительных, чем 1 В и перекрывается процессом выделения кислорода из воды. поляризационные кривые, зависящие от концентрации ионов платины (IV,II) и родия (III), наблюдаются только в том случае, если электроосаждение осадков проводить в сплав с более электроотрицательным металлом. Такие электроотрицательные металлы, которые

увеличивают выход по току при электроконцентрировании платины или родия, были названы металлами-активаторами. Как правило, на поверхности электрода сплавы из платины или родия с металлом-активатором представляют собой ИМС. При электроокислении осадков на вольтамперной кривой наблюдаются анодные пики, обусловленные селективным электроокислением металла-активатора из ИМС с платиной или родием [58-63].

В работе [35] показана возможность определения платины методом ИВ в золоторудном минеральном сырье, когда в качестве металла-активатора применяется ртуть. При электроокислении осадка ртуть-платина на вольтамперной кривой, кроме пика электроокисления ртути, наблюдаются еще два пика, обусловленные селективным электроокислением ртути из различных ИМС с платиной (рисунок 1.2). Определение содержаний ионов платины в этом случае возможно, если проводить измерение площади под всеми анодными пиками, зависящими от концентрации ионов платины (IV) в растворе (рисунок 1.3). Устранение мешающего влияния ионов золота (III) проводилось путем облучения анализируемого раствора УФ до проведения процесса электроконцентрирования.

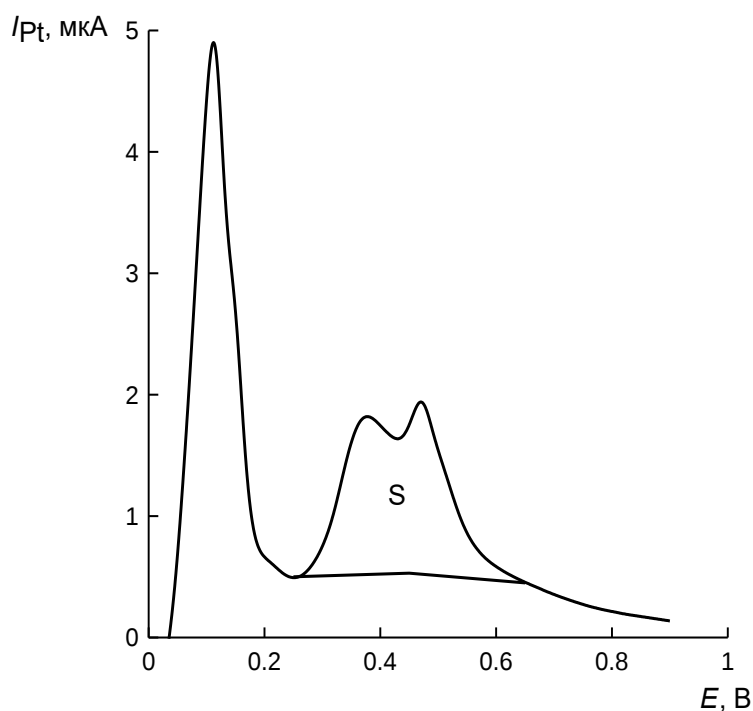


Рисунок 1.2. Вольтамперные кривые электроокисления осадка ртуть-платина с поверхности ГЭ.

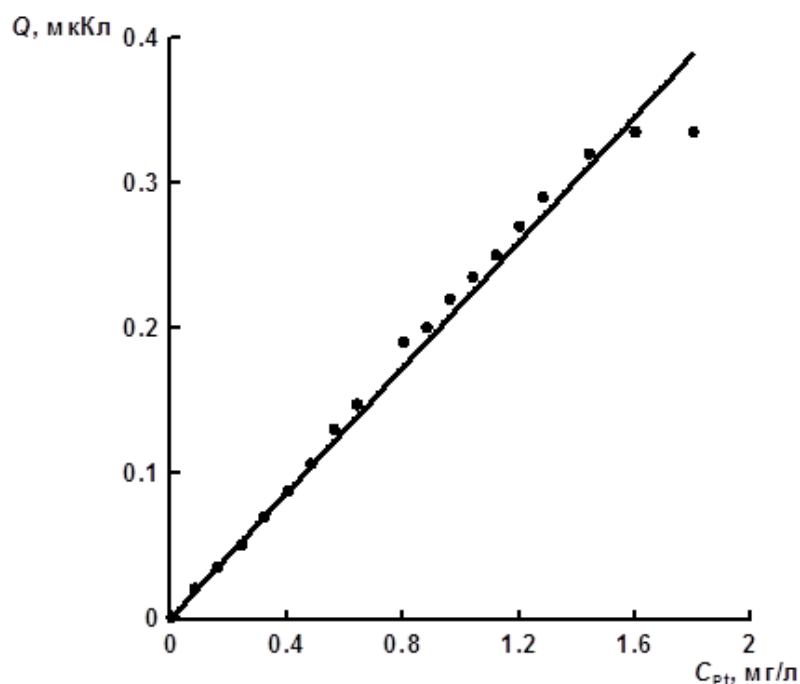


Рисунок 1.3. Зависимость площади под двумя анодными пиками селективного электроокисления ртути из ИМС с платиной от концентрации ионов платины (IV) в растворе.

Более просто определять платину методом ИВ по пику селективного электроокисления индия из ИМС с платиной (рисунок 1.4), так как в этом случае наблюдается один пик, зависящий от концентрации ионов платины (IV) в растворе, обусловленный селективным электроокислением индия из ИМС с платиной [60].

Для выделения платины (IV) из матрицы пробы использован метод гидролитического осаждения матрицы пробы, известный в литературе [36]. Нижний предел определяемых содержаний платины составил 0,026 г/т (по пику селективного электроокисления ртути) и 0,001 г/т (по пику селективного электроокисления индия).

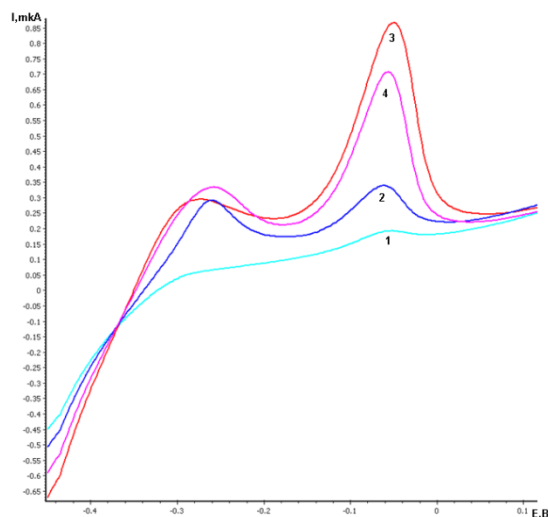


Рисунок 1.4. Вольтамперные кривые электроокисления осадка индий-платина. Условия опытов: фон - 1 М НСl, $\tau_0 = 100$ с, $W=60$ мВ/с, $E_0 = -1$ В.

Кривые: 1 – $C_{\text{In(III)}} = 2$ г/дм³; 2 – $C_{\text{In(III)}} = 2$ г/дм³ + $C_{\text{Pt(IV)}} = 0,01$ мг/дм³;

3 – $C_{\text{In(III)}} = 2$ г/дм³ + $C_{\text{Pt(IV)}} = 0,02$ мг/дм³;

4 – $C_{\text{In(III)}} = 2$ г/дм³ + $C_{\text{Pt(IV)}} = 0,03$ мг/дм³.

Показана возможность определения родия методом ИВ с использованием ГЭ, модифицированного ртутью [64] (рисунок 1.5), медью [65], висмутом [66].

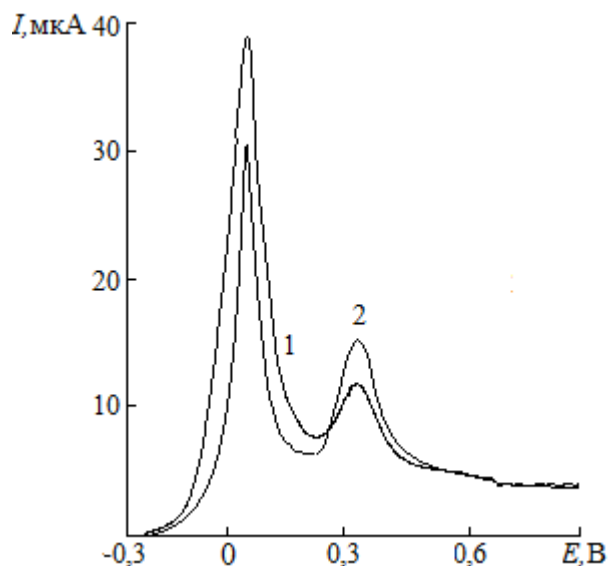


Рисунок 1.5. Вольтамперные кривые электроокисления осадка ртуть-родий с поверхности ГЭ. Условия опытов: фон 1 М НСl, $E_0 = -1$ В, $\tau_0=100$ с, $v=80$ мВ/с, $C_{\text{Hg}^{2+}}=100$ мг/л; 1) $C_{\text{Rh}^{3+}}=0,1$ мг/л; 2) $C_{\text{Rh}^{3+}}=0,2$ мг/л.

МПП относятся к редким и рассеянным элементам, поэтому ни один из существующих методов анализа не позволяет определять их в рудах без выделения и концентрирования. В отличие от других методов анализа, метод ИВ не чувствителен к влиянию солевого состава пробы, что очень удобно при разложении пробы методом спекания с пероксидом натрия, хорошо известным в литературе [36].

Метод ИВ позволяет устранить мешающее влияние многих присутствующих в пробе «неблагородных» компонентов путем выбора такого потенциала электроосаждения платиноидов, при котором электроконцентрирование «неблагородных» компонентов не происходит. Поэтому общий солевой фон системы и присутствие таких элементов как натрий, калий, хром, свинец, марганец и многих других не мешает определению платиноидов. Однако медь, железо, селен, теллур, которые окисляются при положительных потенциалах, могут мешать ИВ-определению платиноидов. Наблюдается и взаимное влияние благородных элементов друг на друга, потому что все они взаимодействуют между собой с образованием твердых растворов. В связи с этим определение платиновых металлов методом ИВ требует создания схем анализа, предусматривающих как отделение «неблагородных» компонентов пробы, так и выделение отдельных элементов платинового ряда для их непосредственного ИВ-определения.

К настоящему времени известны две схемы выделения родия из матрицы пробы после спекания пробы руды с пероксидом натрия. Плав растворяется в воде, проводят нитрование для осаждения неблагородных компонентов пробы и золота, затем выделяют палладий экстракцией диметилглиоксиматного комплекса палладия хлороформом, экстрагируют платину и родий трибутилфосфатом, проводят реэкстракцию платины 25% раствором HNO_3 . Родий определяют методом ИВ в водной фазе. Методика длительная и трудоемкая.

В работе [41] приведена методика определения родия по пику селективного электроокисления висмута из ИМС RhBi. Методика предусматривает вскрытие пробы и в автоклавах с использованием микроволновой системы «Mars-5» за один

цикл по следующему температурно-временному режиму: 90°C, 30 мин.; 120°C, 45 мин. Двухступенчатый нагрев выбирается с целью предотвращения быстрого образования чрезмерного объема газообразных продуктов при разложении составляющих компонентов пробы, что может повлечь разгерметизацию системы. Сорбционное концентрирование родия на анионите АВ-17-8 в хлоридной форме массой 1 г. Десорбцию с анионита осуществляли в два этапа как описано в работе [42]. По истечении 24 ч анионит отделяют от раствора фильтрованием и добавляют к нему 10 мл 2 М раствора NH_4SCN для десорбции платины. Затем через 24 ч раствор отделяют от анионита и приливают к последнему 10 мл 2М раствора HCl для извлечения родия. Полученный раствор анализируют на содержание родия методом ИВ. Электроосаждение ионов родия (III) и висмута (III) ($C_{\text{Bi}}=100$ мг/л) проводилось на импрегнированный полиэтиленом ГЭ в режиме «in situ» при потенциале -0,8 В из раствора 1М KSCN . Анодный пик селективного электроокисления висмута из ИМС RhBi наблюдается при потенциале +0,23 В. Предел количественного определения родия по этой методике составил 0,021 г/т.

К недостаткам этой методики следует отнести большую продолжительность анализа. Как правило при поиске и разведке полезных ископаемых аналитику приходится анализировать большой объем проб за короткое время. Поэтому большая длительность определения не желательна.

Основным мешающим элементом при определении ионов родия (III) являются ионы платины (IV,II). В работе [67] показана возможность ИВ-определения ионов платины (IV, II) с использованием ГЭ, модифицированного свинцом. Полученные в этой работе данные отличаются не очень высокой чувствительностью ИВ-определения ионов платины (IV, II).

1.4. Постановка задач исследования

Проведенный нами анализ литературных данных позволил сформулировать следующие **задачи исследования**:

1. Исследовать процессы электроокисления свинца из бинарного электролитического осадка свинец-родий методом инверсионной вольтамперометрии.
2. Оценить природу всех анодных пиков, наблюдаемых на вольтамперных кривых при электроокислении осадка свинец-родий используя данные электронной микроскопии.
3. Рассчитать равновесный потенциал электрода Pb^{2+}/Pb (Rh) для всех ИМС бинарной системы свинец-родий в приближении теории регулярных растворов и оценить фазовую природу анодных пиков, наблюдаемых на вольтамперных кривых электроокисления осадка свинец-родий.
4. Выбрать анодный пик, имеющий аналитическое значение и позволяющий определять ионы родия (III) методом ИВ.
5. Оценить величину перенапряжения для процесса селективного электроокисления свинца из различных ИМС с родием и лимитирующую стадию процесса селективного электроокисления свинца из ИМС $PbRh_2$.
6. Разработать инверсионно-вольтамперометрическую методику определения родия в минеральном сырье с использованием ГЭ, модифицированного свинцом.
7. Разработать экспрессную и экономичную методику пробоподготовки объектов минерального сырья.

ГЛАВА 2. АППАРАТУРА И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

2.1 Приборы и электроды

Все исследования в работе проводили с использованием вольтамперометрических анализаторов ТА–4 (ООО «НПП «ТомьАналит», г. Томск) в комплекте с персональным компьютером. Анализаторы предназначены для измерения массовой концентрации электрохимически активных элементов и веществ при анализе проб различных объектов методами вольтамперометрии.

Во всех измерениях использовали трехэлектродную ячейку. Индикаторным электродом служил импрегнированный парафином и полиэтиленом низкого давления графитовый электрод (ГЭ). В качестве электрода сравнения и вспомогательного электрода использовали хлоридсеребряные электроды (ХСЭ), заполненные 1М раствором KCl.

Очистку поверхности рабочего электрода проводили электрохимически и/или механически. Электрохимическую очистку проводили в фоновом электролите (1М HCl) в течение 60 сек. при потенциале +1,0 В. Механическая проводилась путем шлифования о фильтровальную бумагу «синяя лента». Поверхность рабочего электрода обновляли после каждого измерения.

В качестве электролизера использовались кварцевые стаканчики объемом 20 см³. Перемешивание раствора в процессе электролиза осуществлялось автоматически путем вибрации рабочего электрода. Дзарирование растворов не проводили. Все измерения проводили при н.у.

Для сплавления проб применялась программируемая муфельная печь ЭКПС-10 с диапазоном рабочих температур 50-1100 °С.

Выщелачивание при нагревании, а также выпаривание проб проводили на программируемой керамической плитке с диапазоном рабочих температур 70-350 °С.

2.2 Реактивы и посуда

2.2.1 Реактивы

Используемые в работе реактивы: родий (III) хлорид (Merck), х.ч.; палладий (II) хлорид (Merck), х.ч.; золото (III) хлорид (Merck), х.ч.; платины (IV) хлорид (Merck), х.ч.; свинец (II) (ГСО 7252-96); медь (II) (ГСО 7255-96); кислота соляная, ос.ч.; калия хлорид, ос.ч.; натрия хлорид, ос.ч.; меди (I) хлорид, ос.ч.; натрия гидроксид, ос.ч.; перекись водорода (ГОСТ 177-88); сильнокислотный катионит КУ-2-8 Н-форма (ГОСТ 20298-74, ЗАО фирма Токем, Россия); вода бидистиллированная.

2.2.2 Посуда

1. Посуда мерная лабораторная стеклянная 2-го класса точности по ГОСТ 1770-74. Колбы наливные плоскодонные вместимостью 25,0; 50,0; 100,0 и 500,0 см³; цилиндры мерные вместимостью 50,0; 100,0 см³
2. Дозаторы пипеточные емкостью 0,1; 0,5 и 1 см³ (фирма "Plastomed"); и калибровочный дозатор емкостью от 0,02 до 0,2 см³;
3. Бюксы с притертыми крышками вместимостью 10,0 и 20,0 см³;
4. Кварцевые стаканчики объемом 20,0 см³;
5. Воронки стеклянные по ГОСТ 25336-82;
6. Палочки стеклянные по ГОСТ 21400-75;
7. Стаканы стеклянные термостойкие вместимостью 100,0 и 250,0 см³;
8. Колбы конические термостойкие вместимостью 100,0 и 250,0 см³;
9. Колонки сорбционные вместимостью 20,0 и 100,0 см³;
10. Тигли стеклографитовые вместимостью 50 см³.

2.3 Приготовление растворов

Растворы соляной кислоты концентрацией 0,1 и 1,0 М готовили последовательным разбавлением бидистиллированной водой 36% раствора HCl (ос.ч.).

Пероксид натрия Na_2O_2 для навески массой 1 гр. готовили растворением 3 гр NaOH (ос.ч.) путем добавления по каплям H_2O_2 при охлаждении льдом.

Раствор 1М KCl готовили растворением 7,46 гр KCl (ос.ч.) в 100,0 см^3 бидистиллированной воды.

Стандартные растворы родия (III), платины (II, IV), палладия (II) и золота (III) ($C = 100,0, 10,0$ и $1,0 \text{ мг/дм}^3$) готовили путем последовательного разбавления аттестованных растворов этих металлов ($C = 1000,0 \text{ мг/дм}^3$) 1М раствором соляной кислоты согласно таблице 2.1. Относительная погрешность приготовления стандартных растворов не превышает 3 %.

Стандартные растворы свинца (II) ($C = 100,0$ и $10,0 \text{ мг/дм}^3$) готовили путем последовательного разбавления ГСО 7252-96 согласно таблице 2.1. Относительная погрешность приготовления стандартных растворов не превышает 3 %.

Таблица 2.1. Приготовление стандартных растворов металлов путем последовательного разбавления.

Исходный раствор для приготовления, мг/дм^3	Отбираемый объем, см^3	Объем мерной посуды, см^3	Концентрация приготовленного раствора, мг/дм^3	Срок хранения, дней
1000,0	2,50	25,0	100,00	90
100,0	1,00	10,0	10,00	30
10,0	2,50	25,0	1,00	14
10,0	1,00	10,0	1,00	14

ГЛАВА 3. ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ БИНАРНОЙ СИСТЕМЫ СВИНЕЦ-РОДИЙ С ПОВЕРХНОСТИ ГРАФИТОВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

Согласно литературным данным, концентрирование свинца можно проводить на поверхность платиновых или графитовых электродов [68]. Платиновые электроды неудобны в работе, так как их поверхность покрыта оксидами, поэтому для определения платиновых металлов методом инверсионной вольтамперометрии используют различные типы углеродсодержащих электродов.

3.1 Электроокисление свинца в хлоридных средах с поверхности графитовых электродов.

Свинец относится к элементам, теплота выделения водорода на котором наблюдается при значительно более отрицательном потенциале, чем на платиновых металлах. Наличие свинца на поверхности ГЭ изменяют свойства катода: увеличивается перенапряжение выделения водорода, потенциал нулевого заряда смещается в отрицательную сторону. К таким же элементам относятся металлы Hg, Cd, Zn, Sn. Для всех этих металлов не характерно наводороживание. Слабая связь Me–H и способность ускорять процесс рекомбинации адсорбированных атомов водорода обуславливают незначительную адсорбцию водорода и диффузию в объем металла.

Нами проведены исследования по изучению электрохимического поведения свинца (II) в хлоридных средах на импрегнированном полиэтиленом графитовом электроде. На рисунке 3.1 представлена характерная анодная вольтамперная кривая свинца. На вольтамперной кривой имеется один пик, соответствующий процессу электроокисления свинца с поверхности ГЭ, наблюдаемый при потенциале -0,55 В.

Равновесный потенциал свинца, определенный нами по точке пересечения вольтамперной кривой (рисунок 3.1) при $I=0$, равен -0,6 В.

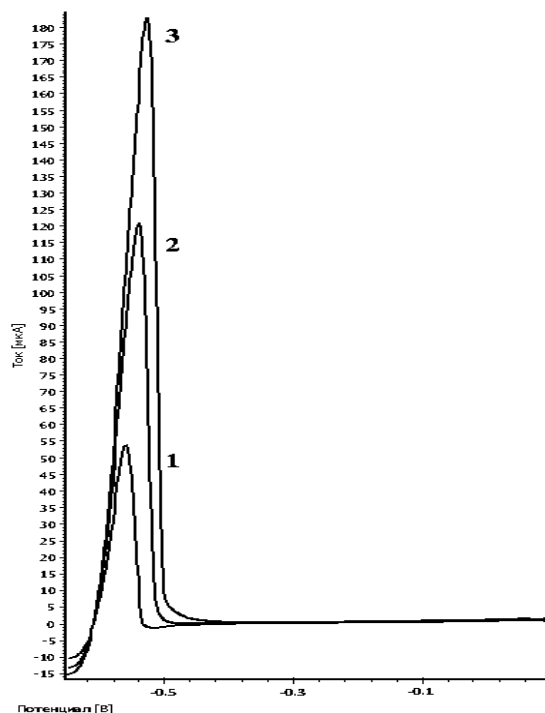


Рисунок 3.1. Анодные вольтамперные кривые свинца. Условия эксперимента: $1M\ HCl$, $E_s = -1\ В$, $\tau_s = 120\ сек$, $\nu = 60\ В/с$.

Кривая 1 — $C_{Pb(II)} = 20\ мг/дм^3$; кривая 2 — $C_{Pb(II)} = 40\ мг/дм^3$; кривая 3 — $C_{Pb(II)} = 60\ мг/дм^3$

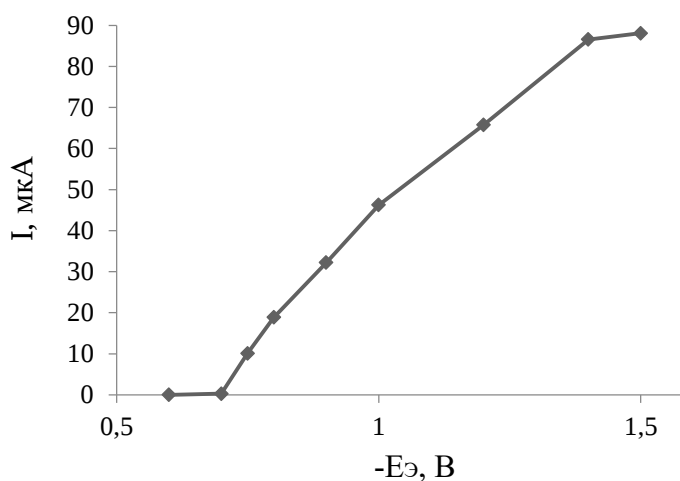


Рисунок 3.2. Зависимость тока анодного пика свинца от потенциала электролиза. Условия эксперимента: $1M\ HCl$, $C_{Pb(II)} = 20\ мг/дм^3$, $\tau_s = 120\ сек$, $\nu = 0,06\ В/с$

На рисунке 3.2 приведена зависимость тока пика электроокисления свинца от потенциала электроконцентрирования. Как видно из рисунка, предельный

диффузионный ток электровосстановления ионов свинца (II) в хлоридных средах наблюдается при потенциале -1,5 В.

3.2 Электроокисление бинарной системы свинец-родий

Введение ионов родия (III) в раствор не позволяет выбирать потенциал электроконцентрирования осадка свинец-родий как потенциал предельного тока электроосаждения свинца. При потенциалах электролиза -1,5 В на поверхности ГЭ возникает процесс разложения воды с выделением большого количества водорода, потому что родий является катализатором этого процесса [69]. Большие количества водорода могут блокировать поверхность электрода, препятствуя электроосаждению осадка свинец-родий. Все дальнейшие исследования по электроконцентрированию осадка свинец-родий проводились из раствора, содержащего ионы Pb^{2-} и $[RhCl_6]^{3-}$ в среде 1М HCl при потенциале электролиза -1 В.

На рисунке 3.3 представлены характерные анодные вольтамперограммы электроокисления осадка свинец-родий. Как видно из рисунка, при добавлении ионов родия (III) в раствор, содержащий ионы свинца (II), на анодной вольтамперной кривой появляются четыре дополнительных максимума при более электроположительных потенциалах, чем пик электроокисления свинца.

Пик при потенциале -0.55 В соответствует процессу электроокисления свинца (II) с поверхности ГЭ. Пики при потенциалах -0.42 В, -0.30 В, -0,16 В в литературе не описаны. Форма максимума в области потенциалов от 0,0 В до 0,25 В говорит о вероятности протекания процесса электроокисления адсорбционных молекул. Из литературных данных известно, что на поверхности платиновых металлов в этой области потенциалов могут протекать процессы электроокисления адсорбированного водорода. [70, 71].

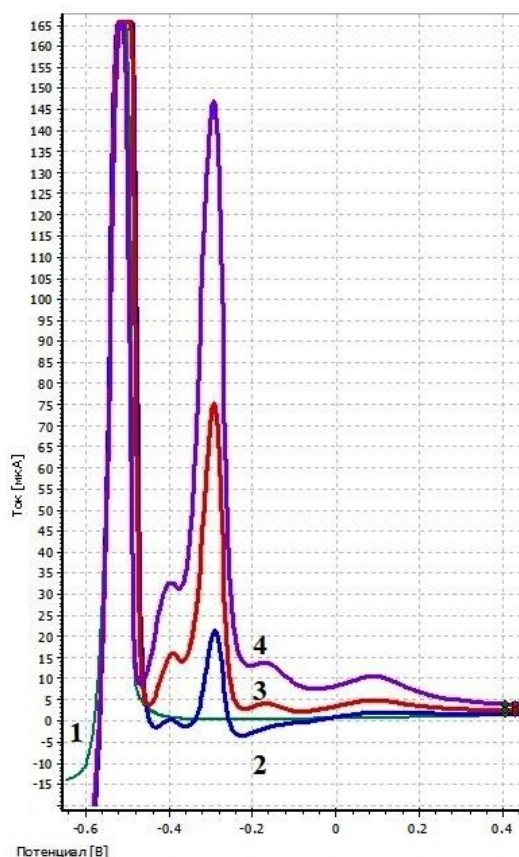


Рисунок 3.3. Анодные вольтамперные кривые электроокисления осадка родий-свинец с поверхности графитового электрода. Кривая 1 — $C_{Pb(II)} = 60 \text{ мг/дм}^3$; кривая 2 — $C_{Pb(II)} = 60 \text{ мг/дм}^3$, $C_{Rh(III)} = 0,4 \text{ мг/дм}^3$; кривая 3 — $C_{Pb(II)} = 60 \text{ мг/дм}^3$, $C_{Rh(III)} = 0,6 \text{ мг/дм}^3$; кривая 4 — $C_{Pb(II)} = 60 \text{ мг/дм}^3$, $C_{Rh(III)} = 1,0 \text{ мг/дм}^3$.

На рисунке 3.4 представлена потенциодинамическая кривая, опубликованная в работе [72], на которой условно можно выделить области электроокисления или электровосстановления адсорбированного водорода (0,05-0,25 В) и электроокисления или электровосстановления адсорбированного кислорода (0,65-1,15 В), так называемые «водородная» и «кислородная» области.

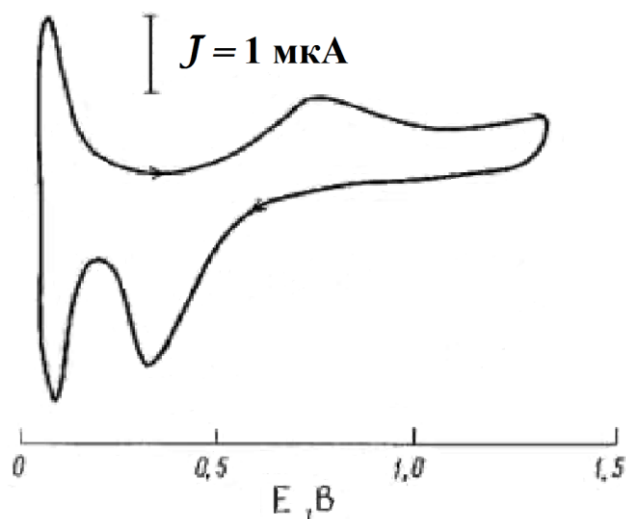


Рисунок 3.4. Потенциодинамическая кривая тонкопленочного Rh-электрода в растворе 0,5M H_2SO_4 при $v = 5$ мВ/с.

На рисунке 3.5 представлены циклические вольтамперные кривые, наблюдаемые на поверхности ГЭ в присутствии ионов родия (III) на фоне 1M HCl . Сопоставляя кривые на рисунке 4 и рисунке 5, не трудно сделать вывод, что на анодной ветви циклической вольтамперной кривой наблюдается максимум тока при потенциалах 0,00 В - 0,25 В, соответствующий процессу электроокисления водорода, адсорбированного на родии.

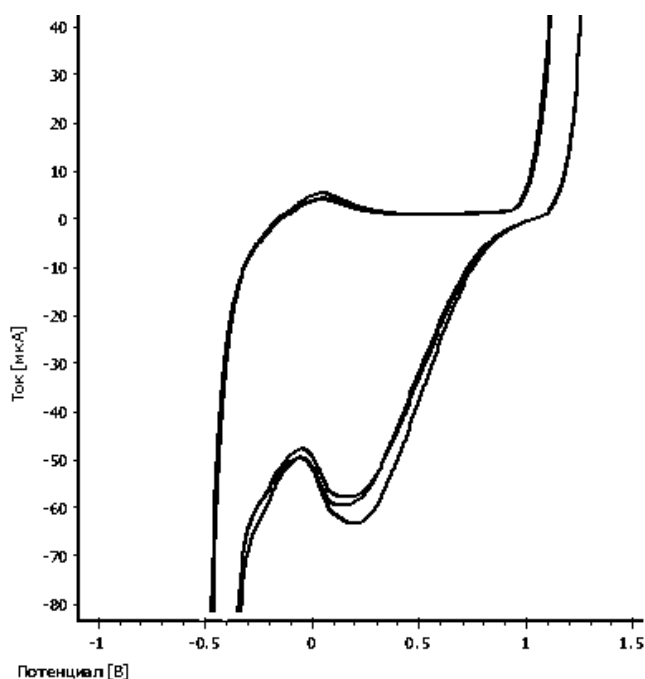


Рисунок 3.5. Циклические вольтамперные кривые, наблюдаемые в растворе, содержащем ионы $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ на фоне 1M HCl .

При изучении электрорастворения электролитического осадка свинец-родий установлено, что дополнительные анодные пики зависят как от концентрации ионов родия (III) в растворе, так и от концентрации ионов свинца (II). При постоянной концентрации ионов свинца (II) в растворе с увеличением концентрации ионов родия (III) в растворе токи анодных пиков при потенциалах -0,42 В, -0,30 В и -0,16 В увеличиваются (рисунок 3.6, а), а ток анодного пика свинца при потенциале -0,55 В уменьшается.

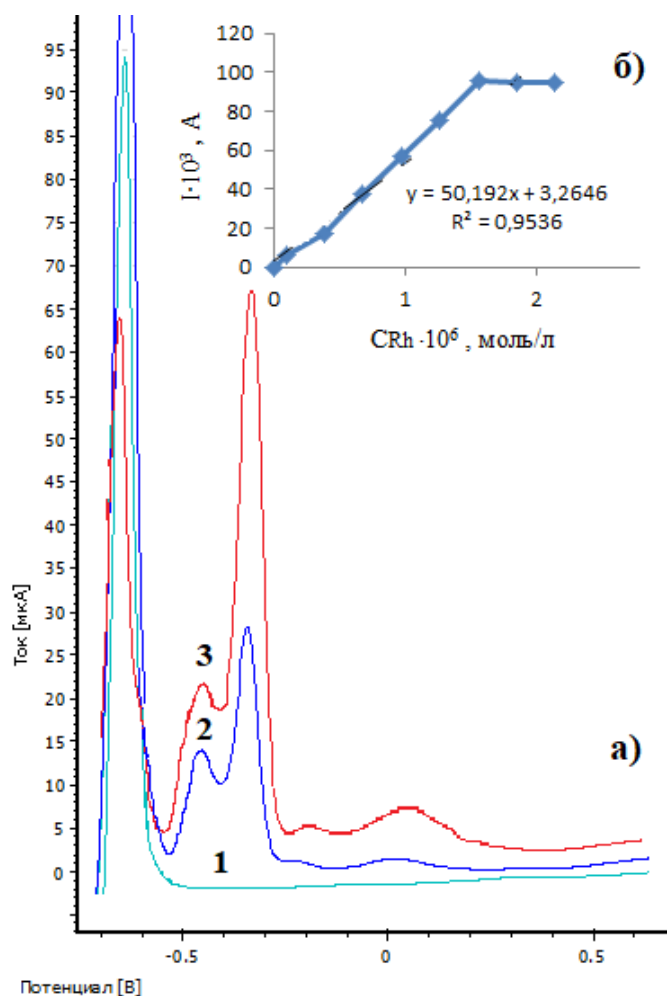


Рисунок 3.6. Анодные вольтамперные кривые электроокисления осадка родий-свинец с поверхности графитового электрода.

- а) Кривая 1 – $C_{\text{Pb(II)}} = 60 \text{ мг/дм}^3$; кривая 2 – $C_{\text{Pb(II)}} = 60 \text{ мг/дм}^3$, $C_{\text{Rh(III)}} = 0,2 \text{ мг/дм}^3$; кривая 3 – $C_{\text{Pb(II)}} = 60 \text{ мг/дм}^3$, $C_{\text{Rh(III)}} = 0,6 \text{ мг/дм}^3$;
- б) Зависимость тока пика при потенциале -0,3 В от концентрации ионов родия при концентрации ионов свинца $C_{\text{Pb(II)}} = 60 \text{ мг/дм}^3$.

Увеличение токов анодных пиков при потенциалах -0,42 В, -0,30 В и -0,16 В происходит до полного исчезновения пика электроокисления свинца (II). Градуировочный график, построенный по токам пика при -0,30 В имеет предел, обусловленный нехваткой свинца (II) (рисунок 3.6,б).

Зависимость тока пика электроокисления свинца (II) от концентрации ионов родия (III) в растворе имеет сложный характер. Вначале пик электроокисления свинца увеличивается с увеличением концентрации ионов родия(III) в растворе (рисунок 3.6,а, кривые 2,3; рисунок 3.7,а). Небольшое увеличение пика электроокисления свинца может быть обусловлено увеличением поверхности ГЭ за счет образования родиевой черни. Затем пик электроокисления свинца начинает уменьшаться, а токи трех дополнительных анодных пиков пика увеличиваются с увеличением концентрации ионов родия (III) в растворе.

Согласно стандартным электродным потенциалам

($E_{Cl^- / PbCl_2, Pb}^\circ = -0,49V$; $E_{RhCl_6^{3-} / Rh}^\circ = 0,65V$) при потенциале электролиза -1 В первым на поверхность ГЭ осаждается родий, так как перенапряжение для его электровыделения меньше. Электроосаждение свинца может происходить как на поверхность ГЭ, так и на поверхность родиевых центров. В зависимости от концентрации родия на его поверхности могут образовываться как 2-D структуры, так и 3-D структуры [73].

В литературе описано, что электроокисление элементов из сплавов происходит равномерно или избирательно (селективно). Кулонометрические исследования позволили установить, что при постоянном содержании свинца и переменном содержании родия в осадке суммарное Q под всеми пиками, кроме адсорбционного, остается постоянным (рисунок 3.7). Переменным остается лишь соотношение значений вкладов каждого отдельного пика в общее Q , затрачиваемое на электроокисление различных фазовых структур, образованных на поверхности электрода на стадии предварительного электролиза. Это возможно, если дополнительные анодные пики при потенциалах -0,42 В, -0,30 В и -0,16 В на вольтамперной кривой обусловлены селективным электроокислением

свинца из устойчивых фазовых соединений с родием. Потенциалы дополнительных максимумов не смещаются с изменением количества родия в электролитическом осадке, что указывает на то, что на поверхности ГЭ нет твердых растворов родия со свинцом.

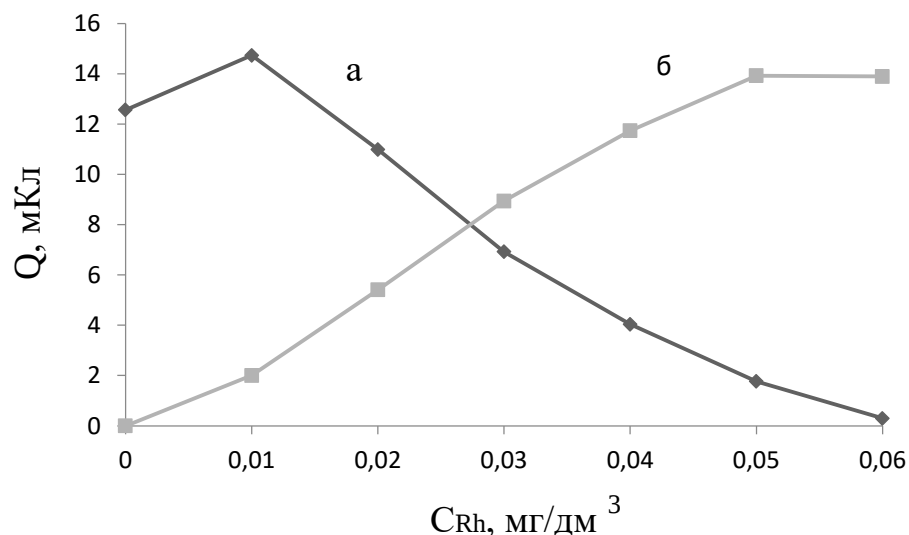


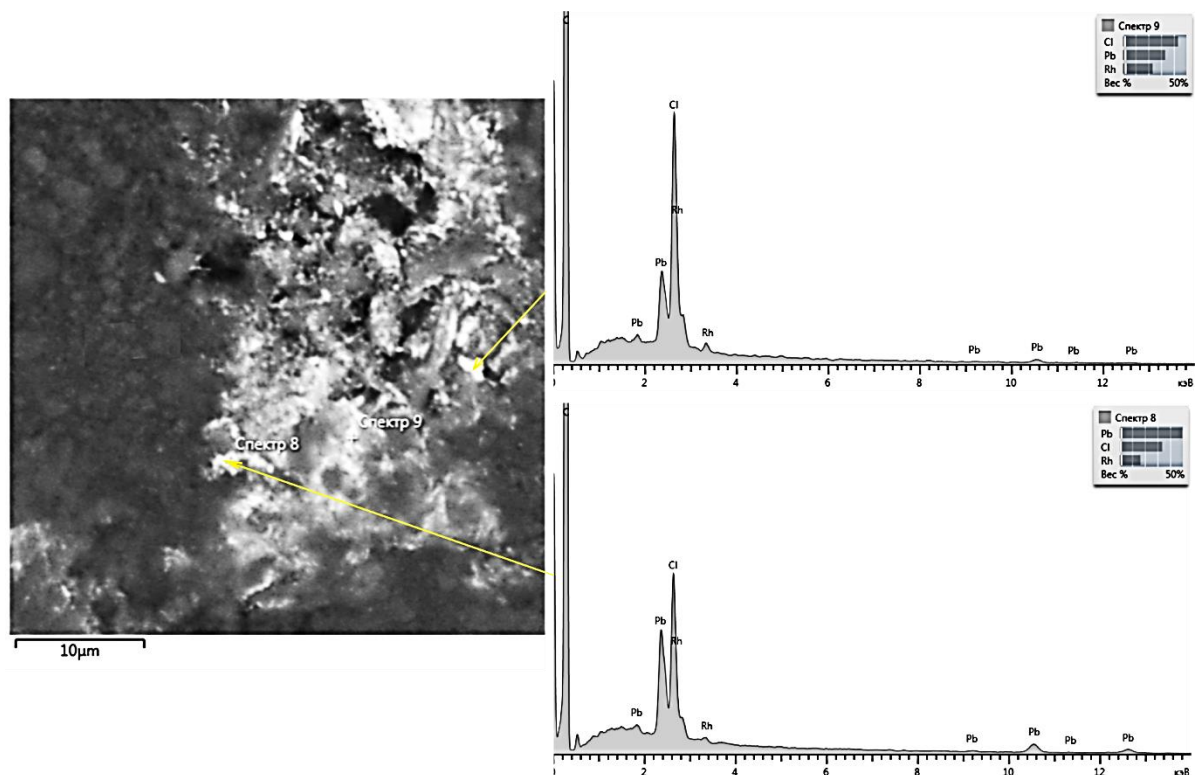
Рисунок 3.7. Зависимость количества электричества, пошедшего на электроокисление свинца с поверхности графитового электрода (а), соединений при потенциалах электроокисления $-0,42$ В, $-0,30$ В и $-0,16$ В от концентрации ионов родия (III) в растворе и постоянной концентрации ионов свинца(II) (б).

3.3 Оценка фазовой структуры электролитического осадка свинец-родий

Поверхность графитового электрода с электролитическим осадком свинец-родий была изучена методом сканирующей электронной микроскопии. На рисунке 3.8,а видно, что электроосаждение осадка происходит, в основном, в трещинах и неровностях поверхности ГЭ. Такие явления хорошо описаны в литературе. Так в работе [74] установлены закономерности влияния морфологии поверхности на электрохимическую активность поверхности электрода, согласно которым более электрохимически активная и энергетически богатая фаза металла образуется на микронеоднородной и шероховатой графитсодержащей поверхности в виде редких и мелких кристаллов. Характер организации металла на индифферентной графитсодержащей поверхности изменяет существующие

представления, согласно которым поверхность электрода перед модифицированием должна быть шлифована до зеркального блеска, а осажденный металл должен покрывать ее сплошным и ровным слоем.

а)



б)

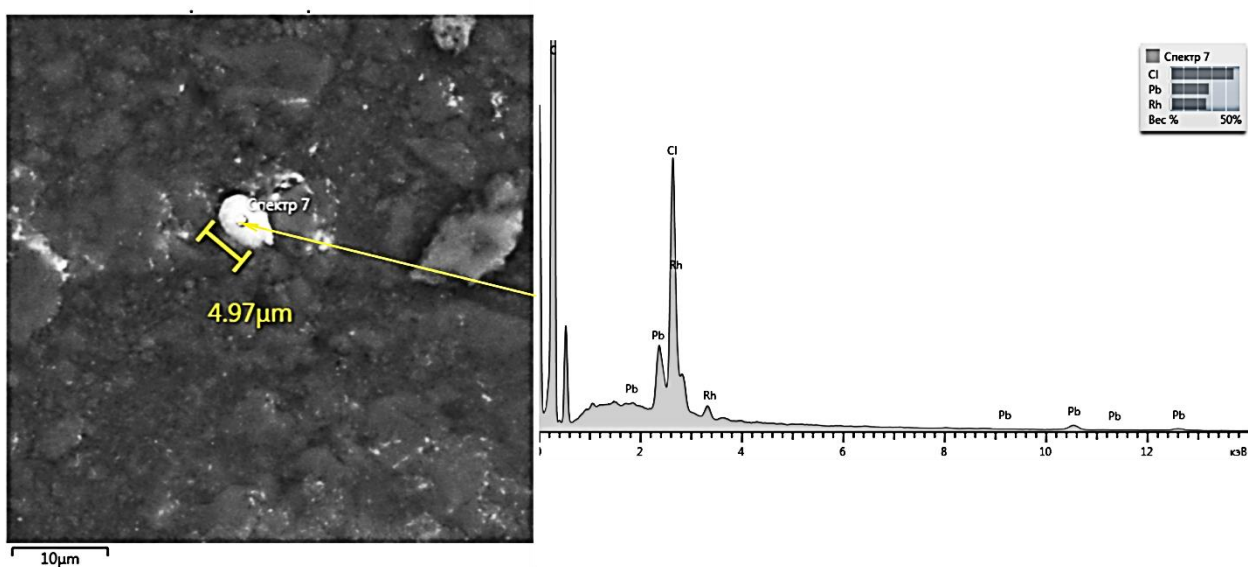


Рисунок 3.8. Снимки поверхности графитового электрода с электроосажденным бинарным осадком Pb-Rh, полученные методом СЭМ-ЭДС.

Согласно проведенному анализу методом сканирующей электронной микроскопии в сочетании с энергодисперсионным спектрометром СЭМ-ЭДС (рисунок 3.8,б), в составе осадков свинец-родий на поверхности ГЭ имеется свинец и родий, образующие общую фазовую структуру. Причем содержание свинца в этой фазовой структуре превышает содержание родия.

На основании проведенных исследований (см. параграф 3.2) нами высказано предположение, что природа анодных пиков при потенциалах -0,42 В, -0,30 В и -0,16 В может быть связана с селективным электроокислением свинца из интерметаллических соединений с родием (ИМС), образованных на поверхности родиевых центров. Подобные явления уже встречались ранее при электроокислении электролитических осадков ртуть-платина, кадмий-платина [75].

Фазовая диаграмма [76, 77] свидетельствует о том, что Pb и Rh образуют пять ИМС: Pb_4Rh , Pb_2Rh , Pb_5Rh_4 , $PbRh$, Pb_2Rh_3 . Мольные доли Pb в этих соединениях составляют: 0,80; 0,67; 0,56; 0,50; 0,40 (рисунок 3.9).

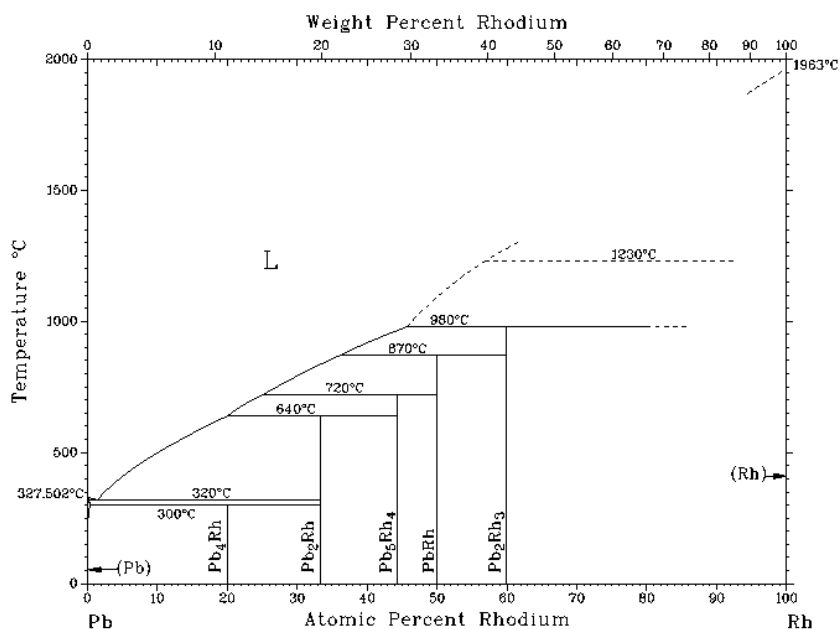


Рисунок 3.9. Фазовая диаграмма системы свинец-родий.

В процессе электролиза на поверхности электрода возможно образование ИМС с наибольшей мольной долей свинца в составе ИМС, так как ионов свинца (II) в растворе значительно больше, чем ионов родия (III). Остальные

ИМС могут образоваться за счет обеднения первоначального ИМС при селективном электроокислении свинца с поверхности родиевых центров.

Нами рассмотрена термодинамическая модель оценки составов ИМС, образующихся при электроосаждении осадка свинец-родий на поверхность ГЭ. Электролитический осадок на поверхности ГЭ может содержать до пяти ИМС свинец-родий, и в этом случае на вольтамперных кривых могут наблюдаться до пяти анодных пиков, отвечающих пяти фазовым структурам свинца для разных по составу ИМС.

Для установления природы аналитических сигналов при потенциалах -0,42 В, -0,30 В и -0,16 В, нами проведен расчетный эксперимент, позволяющий считать, что эти пики отвечают процессам селективного электроокисления свинца из одного из ИМС с родием.

Расчет потенциалов пиков селективного электроокисления свинца из ИМС с родием проводился в приближении теории регулярных растворов [78]. Теория регулярных растворов часто используется в качестве модели для описания термодинамического поведения элементов в сплавах. Например, эта теория дает термодинамическое описание поведения реальных растворов амальгамных систем [79].

В регулярных растворах [79] межатомное взаимодействие компонентов, следствием которого является $\Delta\bar{H}_{cm} \neq 0$, не изменяет расположение атомов в сплаве, потому $\Delta\bar{S}_{cm} = 0$. Для регулярных растворов $|\Delta H_{cm}| = T|\Delta S_{cm}|$ и, следовательно, $\Delta\bar{G}_{cm} \cong \Delta H_{cm}$.

В работах [80, 81] на основе теории регулярных растворов представлено электроокисление элементов из многокомпонентных амальгам.

Термодинамически были рассчитаны значения смещения равновесного потенциала свинца при электроокислении его из разных по составу ИМС с родием по формуле:

$$\Delta E_p = E_p - E_p^{cm} = \frac{RT}{zF} \ln X_i - \frac{(1 - X_i)^2}{zF} \Delta H_{cm} \quad (3.1)$$

Энергию сплава образования ($\Delta H_{см}$) в системе свинец-родий оценивали по модели «парного взаимодействия» [79]:

$$\Delta H_{см} = z_{Pb} \cdot n_{Pb} \cdot \frac{r_{Pb}}{r_{Rh}} \left[\varepsilon_{Pb-Rh} - \frac{\varepsilon_{Rh-Rh}}{2} \right] - z_{Pb} \cdot n_{Pb} \cdot \frac{\varepsilon_{Pb-Pb}}{2} \quad (3.2)$$

где r_{Pb} , r_{Rh} - атомные радиусы металлов, z_{Pb} - координационное число свинца для поверхностных осадков [82], n - число атомов свинца в сплаве.

Как известно, при образовании сплавов теплоты смешения равноценны образованию ковалентной связи между металлами [83]. Поэтому энергию химической связи свинец-родий с учетом ионности связи рассчитывали по уравнению Полинга [84]:

$$\varepsilon_{Pb-Rh} = \frac{1}{2} (\varepsilon_{Pb-Pb} + \varepsilon_{Rh-Rh}) + 100(\chi_{Pb} - \chi_{Rh})^2 - 6,5(\chi_{Pb} - \chi_{Rh})^4 \quad (3.3)$$

где ε_{Pb-Pb} , ε_{Rh-Rh} — энергии образования связи между Pb-Pb и Rh-Rh атомами соответственно;

χ_{Pb} , χ_{Rh} — электроотрицательности свинца и родия, равные 2,33 и 2,28 соответственно [84].

Необходимая для расчета $\Delta H_{см}$ энергия разрыва химической связи свинец-свинец взята из справочника [85]: $\varepsilon_{Pb-Pb} = 99,95$ кДж/моль. В литературе отсутствуют расчетные данные энергии разрыва связи родий-родий. Значение этой величины рассчитано по теплоте сублимации $Q_{субл} = 599,117$ кДж/моль [86]:

$$\varepsilon_{Rh-Rh} = \frac{Q_{субл}}{6} = 99,853 \text{ кДж/моль} \quad (3.4)$$

Рассчитанная по уравнению 3.3 энергия связи родий-свинец равна 100,151 кДж/моль.

В таблице 3.1 приведены рассчитанные по уравнению 3.2 теплоты смешения компонентов для различных ИМС свинца с родием.

Таблица 3.1. Теплоты смешения свинца и родия для разных ИМС

Состав ИМС	Pb ₄ Pb	Pb ₂ Rh	Pb ₅ Rh ₄	PbRh	Pb ₂ Rh ₃
$\Delta H_{см}$, кДж/моль	491,931	368,949	614,915	92,237	184,474

Равновесный потенциал свинца отличается от равновесного потенциала свинца в сплаве с родием. Равновесные потенциалы электроокисления электроотрицательного элемента (модификатора) из твердого раствора или ИМС связаны с изменением потенциала электроокисления элемента в чистой фазе соотношением [82]:

$$E_{p(na_{Pb(Rh)})} = E_{p(na_{Pb})} - \Delta E_{p(na_{Pb(Rh)})}^{см} \quad (3.5)$$

По формуле (1) рассчитаны значения смещения равновесных потенциалов электроокисления свинца из пяти ИМС с родием, а затем по формуле 3.5 рассчитаны равновесные потенциалы электроокисления свинца из пяти ИМС.

Результаты расчетов значений смещения равновесного потенциала для ряда интерметаллических соединений с родием и равновесные потенциалы свинца в сплаве с родием при $E_{p(na_{Pb})} = -0,6$ В приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.2. Рассчитанные значения смещения равновесного потенциала электроокисления свинца из интерметаллических соединений с родием и равновесные потенциалы свинца в сплаве с родием. $E_{p(na_{Pb})} = -0,6$ В.

Состав ИМС	Число атомов n_{Pb}	КЧ z_{Pb}	r_{Pb}^*	r_{Rh}^*	$\Delta H_{см}$, кДж/моль	$\Delta E_{расч}$, В	$E_{расч}$, В
Pb ₄ Rh	4	8	1,68	1,29	491,931	-0,105	-0,495
Pb ₂ Rh	2	12	1,75	1,35	368,946	-0,213	-0,387
Pb ₅ Rh ₄	5	8	1,70	1,31	614,915	-0,624	-0,124
PbRh	1	6	1,68	1,29	92,237	-0,128	-0,472
Pb ₂ Rh ₃	2	6	1,68	1,29	184,474	-0,356	-0,244
Примечание: * — атомные радиусы приведены для соответствующих координационных чисел: $R_8 = 0,973 \cdot R_{12}$; $R_6 = 0,96 \cdot R_{12}$, где R_{12} — справочное значение металлического радиуса для координационного числа 12 [87]							

Как видно из таблицы 3.2, наиболее близко к потенциалу пика при -0,42 В находится потенциал свинца в равновесии с ИМС Pb₄Rh. Равновесный потенциал этого сплава отличается от экспериментально наблюдаемого потенциала селективного электроокисления свинца на 0,075 В.

Второй анодный пик селективного электроокисления свинца из ИМС с родием наблюдается при потенциале -0,30 В. Наиболее близко к этому пику расположен равновесный потенциал свинца в сплаве с Pb₂Rh. Пик при потенциале

-0,30 В может отвечать процессу селективного электроокисления свинца из ИМС Pb_2Rh . Равновесный потенциал этого сплава (-0,387 В) отличается от экспериментально наблюдаемого потенциала селективного электроокисления свинца (-0,30 В) на 0,087 В.

Третий дополнительный максимум при потенциале -0.16 В может быть соответствовать процессу электроокисления Pb из ИМС Pb_2Rh_3 . Равновесный потенциал этого сплава (-0,244 В) отличается от экспериментально наблюдаемого (-0,16 В) на 0,084 В.

Перенапряжение селективного электроокисления свинца из трех ИМС превышает значение $0,15/2=0,075$ В, что характерно для процессов, протекающих необратимо.

Как видно из рисунка 3.3, с аналитической точки зрения наиболее удобно оценивать концентрацию ионов родия (III) методом ИВ по пику селективного электроокисления свинца из ИМС Pb_2Rh , который наблюдается при потенциале -0,30 В.

Оценку лимитирующей стадии процесса селективного электроокисления свинца из ИМС Pb_2Rh , как наиболее четкого аналитического сигнала, проводили по уравнению Авраами-Ерофеева. Для этого строили график в координатах $\log[-\ln(1-\alpha)] - \log \tau$, где α — степень превращения свинца к моменту времени τ . Степень превращения свинца оценивали как отношение площади под пиком селективного электроокисления свинца из ИМС Pb_2Rh как функции времени электроосаждения осадка. Тангенс угла наклона прямой в координатах $\log[-\ln(1-\alpha)] - \log \tau$ равен n — числу частиц, необходимых для превращения ядра в устойчивый зародыш новой фазы. Если $\tan \theta > 1$, то лимитирующей стадией электродного процесса является скорость перехода электрона, если $\tan \theta < 1$, то процесс лимитируется диффузией свинца из сплава с родием. Из рисунка 3.10 видно, что $\tan \theta > 1$, следовательно диффузия внутри твердой фазы не лимитирует процесс электроокисления свинца из ИМС Pb_2Rh , а необратимость процесса селективного электроокисления свинца из ИМС Pb_2Rh связана с кинетикой перехода электрона.

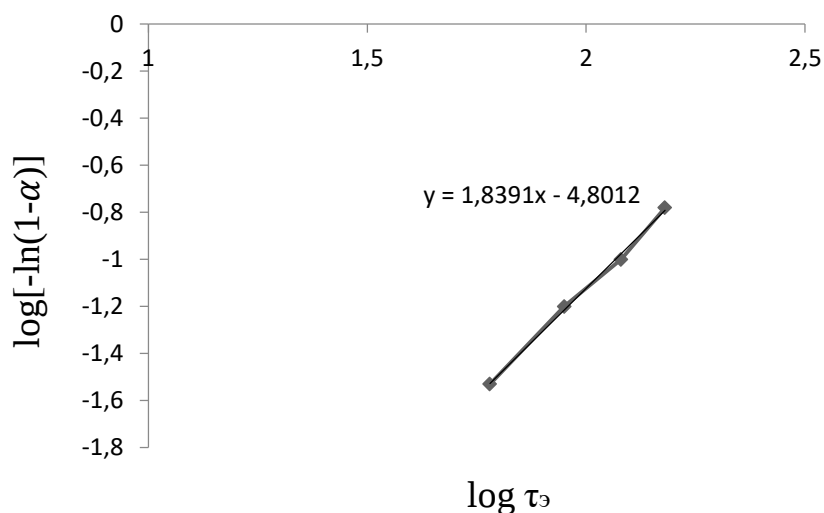


Рисунок 3.10. Оценка лимитирующей стадии процесса селективного электроокисления свинца из ИМС Pb_2Rh в твердой фазе по уравнению Авраами-Ерофеева.

Исследование зависимости тока анодного пика при $-0,30\text{ В}$ от скорости изменения потенциала показало, что природа этого пика адсорбционная. Диагностический критерий Семерано равен $0,979$ (рисунок 3.11). Этот факт подтверждает наличие химосорбционной связи между родием и свинцом на стадии электроконцентрирования осадка свинец-родий.

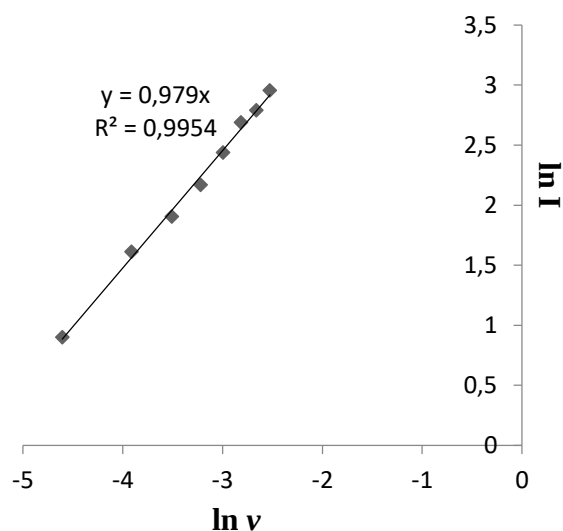


Рисунок 3.11. Зависимость $\ln I$ — $\ln v$ для процесса селективного электроокисления свинца из ИМС Pb_2Rh . Условия опыта: фон 1 М НСl , $E_0 = -1\text{ В}$.

Таким образом, полученные данные позволили высказать предположение, что при образовании сплава свинец-родий, осажденного при потенциале -1 В, на поверхности ГЭ образуются фазовые структуры: ИМС Pb_4Rh с мольной долей свинца, равной $0,87$. После селективного электроокисления свинца из этого соединения при потенциале $-0,42$ В на электроде формируется новое ИМС Pb_2Rh с мольной долей свинца $0,67$. Селективное электроокисление свинца из этого ИМС формирует анодный пик, наблюдаемый на вольтамперной кривой при потенциале $-0,30$ В. Ток этого пика пропорционален содержанию ионов родия (III) и может быть использован в аналитических целях. Пик при потенциале $-0,16$ В соответствует процессу селективного электроокисления свинца из ИМС Pb_2Rh_3 и образуется после селективного электроокисления свинца из двух первых ИМС.

3.4. Оценка поверхности электролитических осадков родия

Скорости электродных реакций и большинство параметров двойного слоя являются экстенсивными величинами и должны относиться к единице площади поверхности раздела. Поэтому необходимо знать истинную площадь поверхности электродов, участвующих в электродном процессе.

Площадь, рассчитанная по геометрическим параметрам электрода, называется геометрической площадью поверхности. Только в случае жидкостей истинная площадь поверхности может совпадать с геометрической. Такое наблюдается для ртутных электродов. В случае твердых электродов необходимо учитывать поверхностную неоднородность и шероховатость поверхности.

Физический смысл истинной поверхности зависит от метода измерения, теории, на которой основывается этот метод, и условий применения. Для твердых электродов имеется порядка 10 методов определения истинной поверхности [88]. Наилучшим считается значение площади, определенное методом, наиболее приближенным к условиям эксперимента, в котором данное значение будет применяться.

Согласно анализу поверхности ГЭ с осажденным электролитическим осадком свинец-родий методом сканирующей электронной микроскопии в сочетании с энергодисперсионным спектрометром СЭМ-ЭДС (рисунок 3.8,а), осаждение системы Pb-Rh происходит неравномерно по всей геометрической поверхности электрода, что осложняет оценку поверхности электрода, участвующей в электродном процессе.

При изучении процесса электроокисления бинарной системы свинец-родий, нами сделано предположение, что заряд (Q), пошедший на селективное электроокисление электроотрицательного металла (свинца) из ИМС с родием с поверхности ГЭ пропорционален площади электрохимического осадка родия или площади так называемых «родиевых центров».

Зависимость заряда, расходуемого на процесс селективного электроокисления свинца из всех ИМС с родием, от концентрации ионов родия (III) в электролитическом осадке имеет предел, обусловленный нехваткой свинца для образования всех интерметаллических соединений (ИМС) (рисунок 3.12).

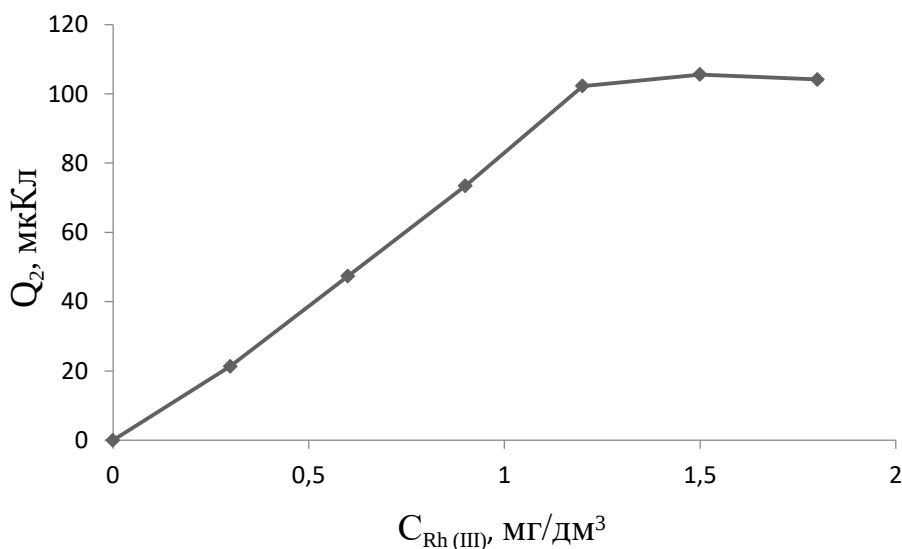


Рисунок 3.12. Зависимость площади под анодными пиками электроокисления свинца из всех ИМС с родием от концентрации ионов родия (III).

Поэтому поверхность родиевых центров, которые участвуют в образовании ИМС свинец-родий, можно оценить по предельному току селективного электроокисления свинца, наблюдаемому на градуировочных зависимостях.

Определение истинной поверхности электролитического осадка родия проводили по формуле:

$$S = \frac{Q_2 \cdot S_0}{Q_0}, \quad (3.6)$$

где Q_0 , мкКл — предельное значение площади под анодным пиком электроокисления свинца, найденное путем экстраполяции зависимости площади под пиком электроокисления свинца (Q_1 , мкКл) от концентрации ионов родия (III) в растворе (рисунок 3.13);

Q_2 — площадь под анодными пиками электроокисления свинца из всех ИМС с родием (рисунок 3.12);

S_0 — поверхность углеродсодержащего электрода без осадка родия;

S_0 оценивалась по токам электроокисления свинца и рассчитывалась по формуле:

$$S_0 = \frac{I_d \sqrt{RTD_0 W}}{0,446 \sqrt[3]{zFc_0}} = \frac{5,4 \cdot 10^{-3} \sqrt{8,31 \cdot 298 \cdot 8,5 \cdot 10^{-6} \cdot 0,08}}{0,446 \cdot \sqrt[3]{2 \cdot 96500 \cdot 5 \cdot 10^{-10}}} = 0,01 \text{ см}^2, \quad (3.7)$$

где I_d — ток пика электроокисления свинца с поверхности ГЭ, наблюдаемый при потенциале -0,55 В (х.с.э);

R — универсальная газовая постоянная, Дж/ моль·К;

T — температура, К;

v — скорость изменения потенциала, В/с,

D — справочное значение коэффициента диффузии ионов свинца (II) в растворе, см²/с;

z — число электронов свинца, равное 2;

F — постоянная Фарадея, Кл/моль;

c_0 — концентрация ионов свинца (II) в растворе, моль/см³.

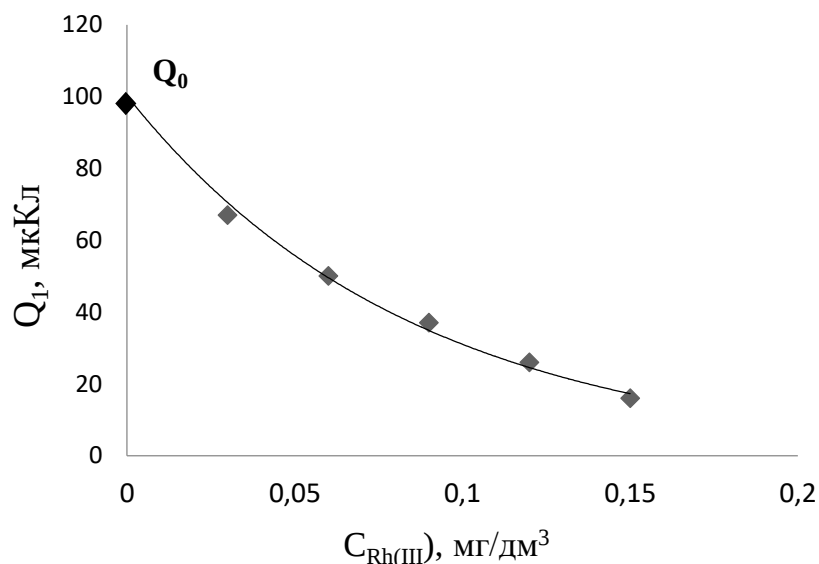


Рисунок 3.13. График зависимости площади под пиком электроокисления свинца с поверхности ГЭ от концентрации ионов родия (III). Предельное значение $Q_0 = 98,7$ мкКл.

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

Метод, описанный в работе [89], применим, в основном для Pt-, Rh-, Ir- и Ni-электродов, способных адсорбировать на своей поверхности водород. Предполагается, что на одном атоме металла адсорбируется один атом водорода. Истинную площадь поверхности родиевых центров можно рассчитать по формуле [89]:

$$S = \frac{Q_H}{Q_H^S}, \quad (3.8)$$

где Q_H — заряд под вольтамперными пиками адсорбции водорода на родиевых центрах, Кл;

Q_H^S — заряд на единицу площади поверхности, рассчитывается исходя из концентрации атомов на поверхности.

Для поликристаллического родия поверхностная концентрация атомов равна $1,35 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, что соответствует заряду $Q_H^S = 0,23 \text{ Кл/см}^2$. Ожидаемая ошибка определения истинной поверхности составляет до 10 %.

Сравнение результатов определения истинной поверхности электролитических осадков родия двумя методиками представлены в таблице 3.4.

Таблица 3.4. Результаты определения истинной поверхности «родиевых центров», осажденных на поверхности ГЭ ($n=3$, $P=0.95$).

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

Как видно из таблицы, наблюдается прямая зависимость увеличения истинной поверхности, занятой электролитическим осадком родия, от концентрации ионов родия в растворе.

Преимуществом представленного способа является возможность оценки площади при низких концентрациях родия (наименьшей степени заполнения ГЭ). В то время, как для способа определения истинной поверхности необходимы C_{Rh} не менее 10^{-1} мг/дм³, для получения четких аналитических сигналов адсорбции водорода с поверхности родиевых центров.

Кроме того, в предложенном способе не важно, образуется ли монослойный электролитический осадок на поверхности ГЭ или этот осадок представляет собой полислойную структуру.

Используя значения предельные значения Q_2 (рисунок 3.12), когда весь свинец электроокисляется из ИМС с родием и отсутствует пик электроокисления чистого свинца, значение истинной поверхности электролитических осадков родия можно принимать равноценной истинной поверхности электрода или так называемой истинной площади поверхности «активных центров».

ГЛАВА 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ РОДИЯ (III) МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ В МИНРАЛЬНОМ СЫРЬЕ НА МОДИФИЦИРОВАННОМ СВИНЦОМ ГРАФИТОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ

4.1. Возможность определения ионов родия (III) методом инверсионной вольтамперометрии по пику селективного электроокисления свинца из ИМС Pb_2Rh

Как было показано в главе 3, для определения ионов родия (III) методом инверсионной вольтамперометрии в качестве аналитического сигнала удобно выбрать пик селективного электроокисления свинца из ИМС Pb_2Rh , наблюдаемый при потенциале -0,30 В.

Пики при потенциалах -0,42 В и -0,16 В на вольтамперных кривых наблюдаются при достаточно больших концентрациях ионов родия (III) в растворе. Использование этих пиков в аналитических целях для определения ионов родия (III) нами не рассматривалось.

На рисунке 3.6,б представлен градуировочный график зависимости тока селективного электроокисления свинца из ИМС Pb_2Rh от содержания ионов родия (III) в растворе. Как видно из рисунка, градуировочный график, построенный по токам пика при -0,30 В имеет предел, обусловленный нехваткой свинца для образования ИМС Pb_2Rh . На рисунке 4.1 представлены зависимости тока пика селективного электроокисления свинца из ИМС Pb_2Rh при потенциале -0,30 В от концентрации ионов родия в растворе при различных концентрациях ионов свинца (II) в растворе, а следовательно свинца и родия в электролитическом осадке.

Как видно из рисунка 4.1, при увеличении содержания ионов свинца (II) в анализируемом растворе ток пика при потенциале -0,30 В тоже увеличивается. Это позволяет увеличить интервал определяемых концентраций ионов родия (III) методом ИВ. Для определения родия с наибольшим коэффициентом чувствительности следует использовать соотношение $C_{Pb}:C_{Rh}$ не менее, чем 10:1.

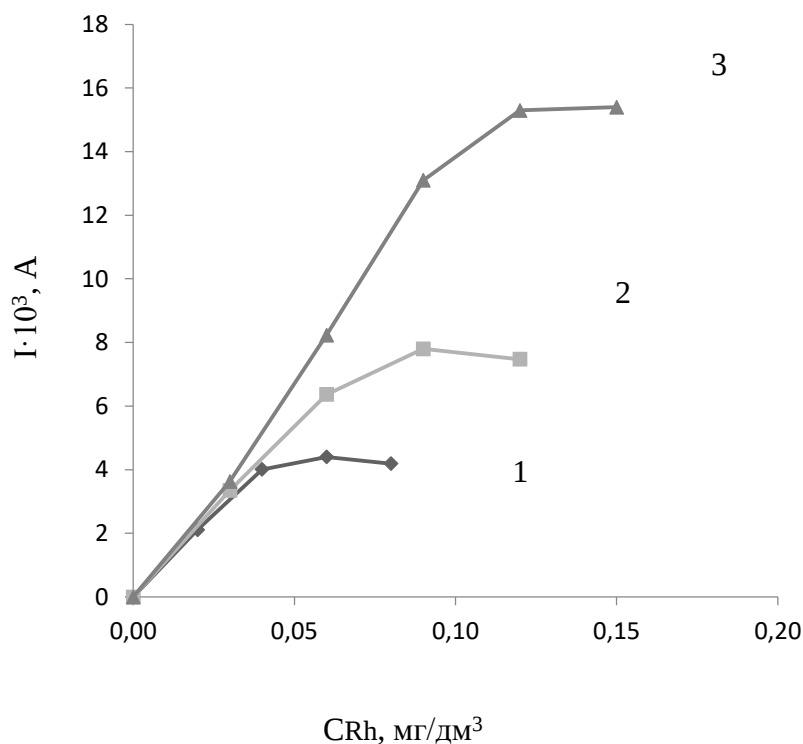


Рисунок 4.1. Зависимости тока пика селективного электроокисления свинца из ИМС Pb_2Rh от концентрации ионов родия (III) в растворе при различных концентрациях ионов свинца (II). Кривая 1 – $C_{Pb(II)} = 3 \text{ мг/дм}^3$; кривая 2 – $C_{Pb(II)} = 5 \text{ мг/дм}^3$; кривая 3 – $C_{Pb(II)} = 7 \text{ мг/дм}^3$.

Использование соотношения концентраций выше может привести к перекрываю пика селективного электроокисления свинца из ИМС с родием пиком электроокисления свинца. На рисунке 4.2 представлен градуировочный график для ИВ-определения родия при содержании ионов свинца (II) 40 мг/дм^3 .

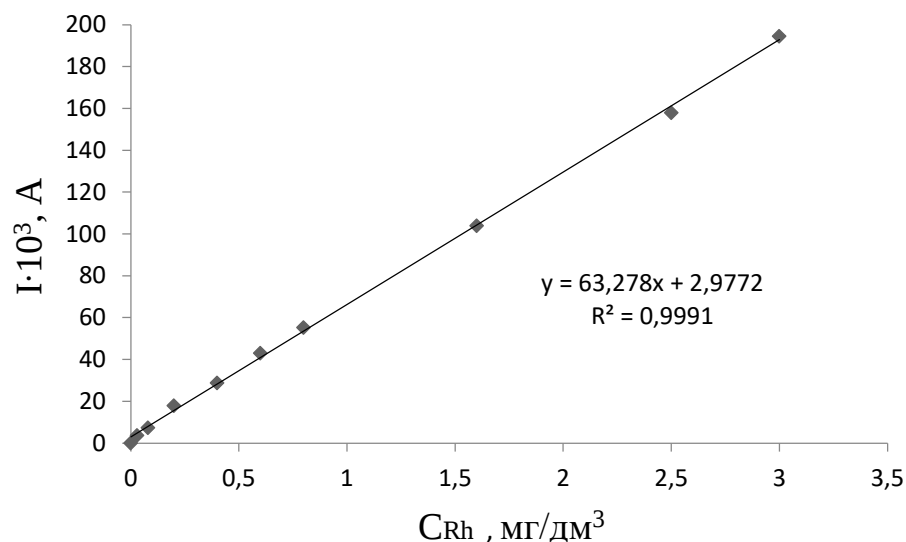


Рисунок 4.2. Зависимость тока пика селективного электроокисления свинца из ИМС Pb_2Rh от концентрации ионов родия (III) в растворе. Условия опыта: фон — 1M HCl , $E_{\text{э}} = -1\text{ В}$, $C_{\text{Pb(III)}} = 40\text{ мг/дм}^3$, $\tau_{\text{э}} = 120\text{ сек}$, $\nu = 0,06\text{ В/с}$.

4.1.1 Расчет предела обнаружения, нижнего предела количественного определения и оценка правильности методики

Предел обнаружения ($C_{\min}$) аналитической методики — наименьшее содержание аналита (масса, концентрация), которое по данной методике с заданной доверительной вероятностью (обычно $P = 0,95$) можно отличить от сигнала контрольного опыта.

Предел обнаружения родия (III) по разработанной методике оценивался по 3σ -критерию по уравнению:

$$C_{\min} = \frac{3 \cdot S_{\text{хол}}}{\text{tg}\theta} = \frac{3 \cdot 0,022}{63} = 0,001\text{ мг/дм}^3, \quad (4.1.1)$$

где $\text{tg}\theta$ — тангенс угла наклона градуировочной прямой (коэффициент чувствительности), взятый из графика (рис.4.2); $S_{\text{хол}}$ — стандартное отклонение холостого опыта. $S_{\text{хол}}$ характеризует наименьшее содержание вещества, при котором по данной методике можно обнаружить статистически значимое присутствие определяемого компонента в анализируемом объекте.

Нижний предел определения (C_{lim}) — предел, который непосредственно связан с концентрационной зависимостью случайной погрешности результата анализа.

Нижний предел определения родия (III) оценивался по уравнению:

$$C_{lim} = 3 \cdot C_{min} = 0,003 \text{ мг/дм}^3 \quad (4.1.2)$$

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

Оценку правильности методики проводили методом «введено-найденно» в модельных растворах. Результаты представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1. Оценка правильности ИВ-определения родия в модельных растворах методом «введено-найденно».

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

При определении ионов родия (III) верхнее значение концентраций ограничивается процессом адсорбции водорода. При больших содержания ионов родия (III) в растворе наблюдается большой адсорбционный пик водорода, который может перекрыть ток селективного электроокисления свинца из ИМС Pb₂Rh. Установленный нами диапазон определяемых концентраций родия по данному способу составляет $3 \cdot 10^{-3}$ - 3 г/т.

Сравним способ определения ионов родия (III) по пику селективного электроокисления свинца из ИМС Pb₂Rh со способами определения ионов родия (III), известными в литературе. Предлагаемый нами способ имеет большую чувствительность и широкий диапазон определяемых концентраций родия, по сравнению с методиками определения по пикам электроокисления ртути из ИМС с родием ($C_{lim} = 0,1$ г/т) [64] и методикой определения родия по пику селективного электроокисления висмута из ИМС BiRh ($C_{lim} = 0,021$ г/т) [41].

4.2. Исследование мешающего влияния ионов благородных металлов и ионов меди (II) на ИВ-определение ионов родия (III)

Нами были проведены исследования по возможности количественного ИВ-определения ионов родия (III) в присутствии ионов золота (III), палладия (II) и платины (II,IV), а также ионов меди (II).

4.2.1 Влияние ионов золота (III)

Исследования проводились при постоянной концентрации ионов золота в анализируемом растворе при определении ионов родия для двух соотношений $C_{Rh}:C_{Au} = 1:1$ и $C_{Rh}:C_{Au} = 1:10$.

На рисунке 4.3 представлены вольтамперограммы электроокисления осадка свинца с родием и золотом. На кривой 1 пик при потенциале -0,55 В — пик электроокисления свинца с поверхности графитового электрода. Золото окисляется с поверхности ГЭ при очень положительном потенциале. Согласно литературным данным [90], пик электроокисления золота в хлоридных средах наблюдается при потенциалах 0,7-0,8 В. На кривых 2 и 3 показаны вольтамперные кривые электроокисления осадка свинец-родий-золото после введения ионов родия (III) в раствор.

На рисунке 4.4 приведен градуировочный график для ИВ-определения ионов родия (III) в присутствии ионов золота (III) в соотношении $C_{Rh}:C_{Au} = 1:1$. Полученные данные показывают, что присутствие ионов золота (III) в соотношении $C_{Rh}:C_{Au} = 1:1$ не мешает определению ионов родия (III) по пику селективного электроокисления свинца из бинарного электролитического осадка свинец-родий.

Как правило, содержание золота в минеральном сырье, всегда значительно превышает содержание родия. В присутствии больших концентраций ионов золота (III) характер градуировочной зависимости искажается, и определить родий в этом случае не удастся. Поэтому нами не рекомендовано проводить определение ионов родия (III) предложенной методикой в растворах, содержащих ионы золота (III) в соотношении $C_{Rh}:C_{Au} = 1:10$

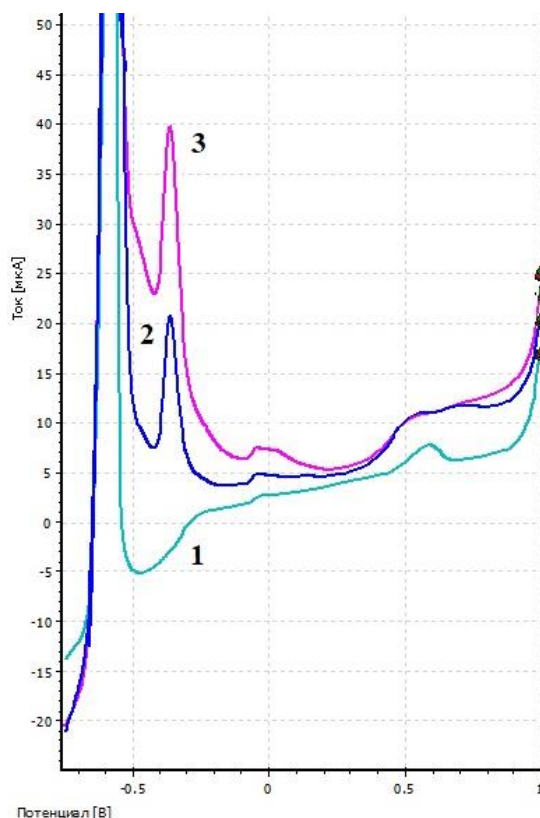


Рисунок 4.3. Вольтамперные кривые электроокисления системы свинец-родий-золото. $C_{Pb} = const = 50,0 \text{ мг/дм}^3$; $C_{Au} = const = 0,5 \text{ мг/дм}^3$, $1M \text{ HCl}$, $E_{\text{э}} = -1 \text{ В}$. Кривая 1 — вольтамперная кривая окисления осадка свинец-золото; кривая 2 — вольтамперная кривая окисления осадка свинец-родий-золото, $C_{Rh} = 0,5 \text{ мг/дм}^3$; кривая 3 — вольтамперная кривая окисления осадка свинец-родий-золото, $C_{Rh} = 1,0 \text{ мг/дм}^3$.

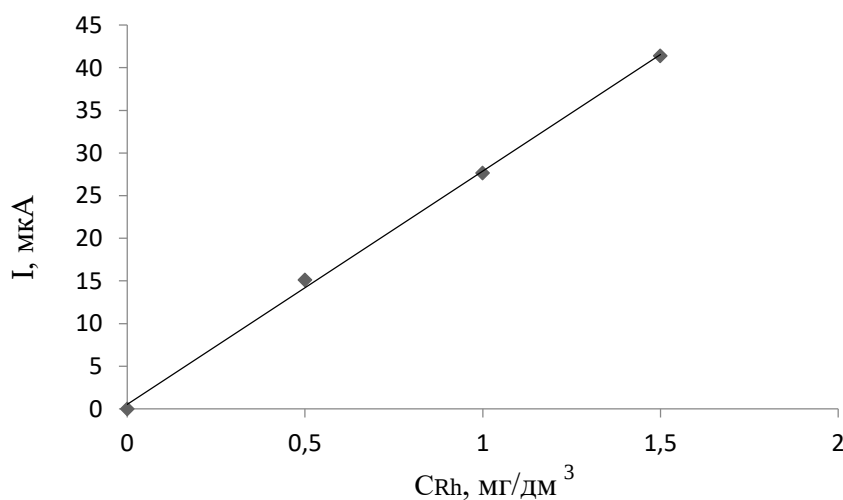


Рисунок 4.4. График зависимости тока пика при потенциале $-0,3 \text{ В}$ от концентрации ионов родия (III) в растворе в присутствии ионов золота (III), $C_{Au} = const = 0,5 \text{ мг/дм}^3$, $1M \text{ HCl}$, $E_{\text{э}} = -1 \text{ В}$.

4.2.2 Влияние ионов палладия (II)

Процесс электроокисления палладия, как и золота, протекает при более положительных потенциалах, чем процесс электроокисления свинца из бинарного сплава свинец-родий.

Для оценки мешающего влияния ионов палладия (II) в анализируемом растворе при определении ионов родия (III) также брали соотношение $C_{Rh}:C_{Pd} = 1:1$ (рисунок 4.5) и $C_{Rh}:C_{Pd} = 1:10$. На вольтамперных кривых пик электроокисления свинца наблюдается при потенциале -0,55 В. Пик электроокисления палладия наблюдается при потенциалах 0,28 В-0,35 В. Согласно литературным данным [91] электроокисление палладия с поверхности ГЭ наблюдается в области потенциалов 0,5 В - 0,55 В.

При соотношении концентраций ионов палладия (II) и ионов родия (III) равной 1:1, ИВ-определение родия (III) в присутствии палладия возможно; линейный характер градуировочной зависимости не нарушается (рисунок 4.6).

Как и для золота, при 10-кратном избытке концентрации ионов палладия (II) в анализируемом растворе проводить определение ионов родия (III) невозможно. Образование различных твердых растворов на поверхности графитового электрода в осадках Pb-Rh-Au или Pb-Rh-Pd не дают статистически значимых значений аналитического отклика для количественного ИВ-определения ионов родия (III).

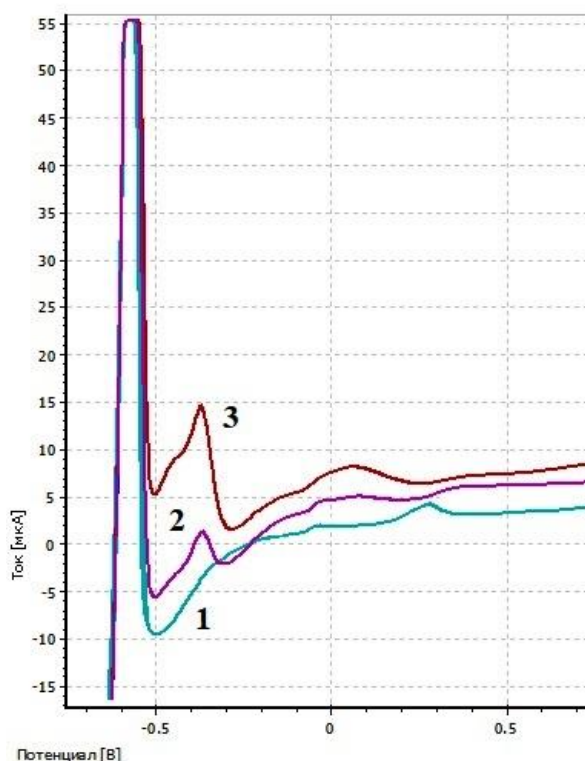


Рисунок 4.5. Вольтамперные кривые электроокисления системы свинец-родий-палладий. $C_{Pb} = \text{const} = 50.0 \text{ мг/дм}^3$; $C_{Pd} = \text{const} = 0.5 \text{ мг/дм}^3$, $1M \text{ HCl}$, $E_{\text{э}} = -1 \text{ В}$. Кривая 1 — вольтамперная кривая окисления осадка свинец-палладий; кривая 2 — вольтамперная кривая окисления осадка свинец-родий-палладий, $C_{Rh} = 0.5 \text{ мг/дм}^3$; кривая 3 — вольтамперная кривая окисления осадка свинец-родий-палладий, $C_{Rh} = 1.0 \text{ мг/дм}^3$.

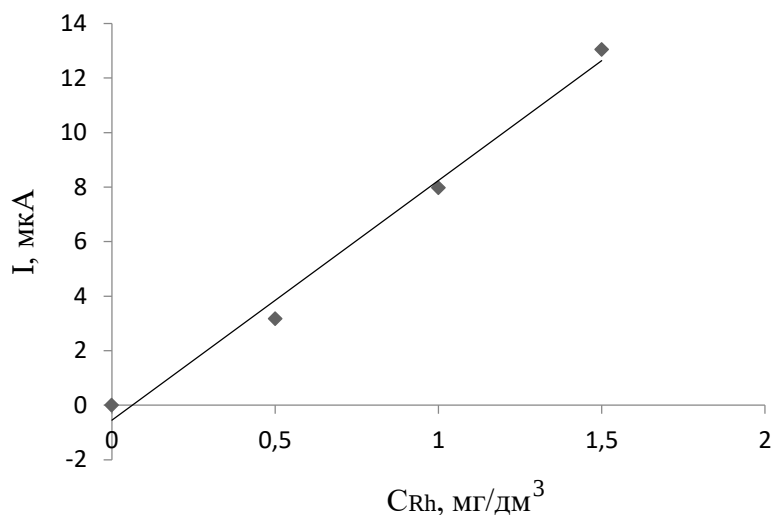


Рисунок 4.6. График зависимости тока пика при потенциале $-0,3 \text{ В}$ от концентрации ионов родия (III) в растворе в присутствии ионов палладия (II), $C_{Pd} = \text{const} = 0.5 \text{ мг/дм}^3$, $1M \text{ HCl}$, $E_{\text{э}} = -1 \text{ В}$

4.2.3 Влияние ионов платины (II, IV)

Платина не окисляется в рабочей области графитовых электродов. Поэтому нами было изучено электрохимическое поведение системы свинец-платина в хлоридных средах на графитовых электродах. Характерные вольтамперные кривые приведены на рисунке 4.7.

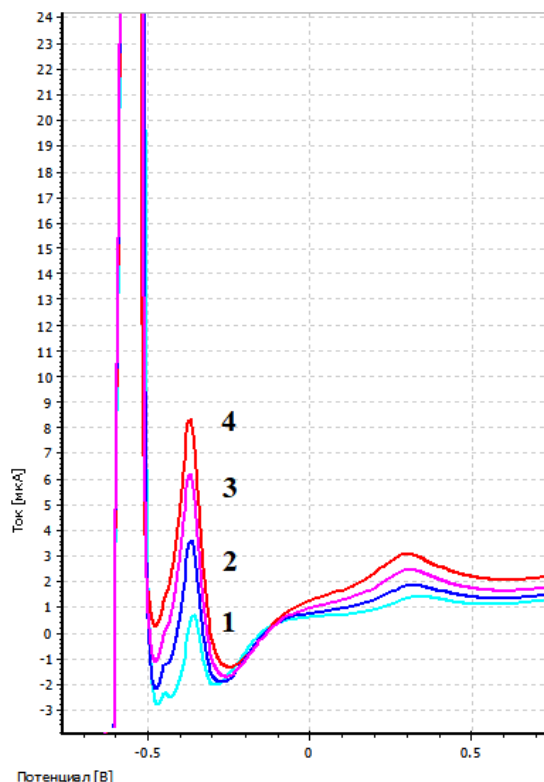


Рисунок 4.7. Электроокисление бинарной системы свинец-платина в 1М HCl при $E_{\text{э}} = -1$ В. Кривая 1 — $C_{\text{Pb(II)}} = 60 \text{ мг/дм}^3 + C_{\text{Pt(IV)}} = 0,4 \text{ мг/дм}^3$;
 кривая 2 — $C_{\text{Pb(II)}} = 60 \text{ мг/дм}^3 + C_{\text{Pt(IV)}} = 0,6 \text{ мг/дм}^3$;
 кривая 3 — $C_{\text{Pb(II)}} = 60 \text{ мг/дм}^3 + C_{\text{Pt(IV)}} = 0,8 \text{ мг/дм}^3$;
 кривая 4 — $C_{\text{Pb(II)}} = 60 \text{ мг/дм}^3 + C_{\text{Pt(IV)}} = 1,0 \text{ мг/дм}^3$.

Как видно из рисунка 4.7, при электроокислении бинарного осадка свинец-платина на анодной вольтамперной кривой имеются дополнительные пики при тех же потенциалах, что и потенциалы селективного электроокисления свинца из ИМС с родием. При добавлении ионов родия (III) в раствор, содержащий ионы свинца (II) и платины (IV), токи этих анодных пиков увеличиваются с ростом концентрации ионов родия (III) в растворе (рисунок 4.8).

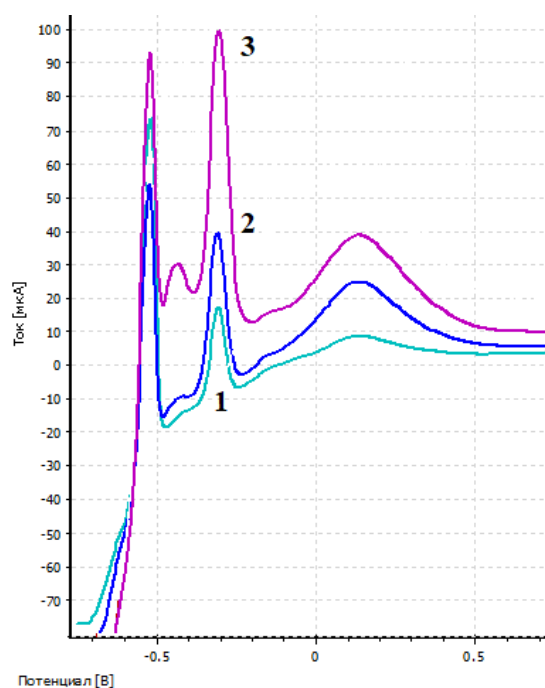


Рисунок 4.8. Электроокисление системы свинец-платина-родий.

Кривая 1 — $C_{Pb(II)} = 60 \text{ мг/дм}^3 + C_{Pt(IV)} = 0,5 \text{ мг/дм}^3$;

кривая 2 — $C_{Pb(II)} = 60 \text{ мг/дм}^3 + C_{Pt(IV)} = 1,0 \text{ мг/дм}^3$;

кривая 3 — $C_{Pb(II)} = 60 \text{ мг/дм}^3 + C_{Pt(IV)} = 1,0 \text{ мг/дм}^3 + C_{Rh(III)} = 1,0 \text{ мг/дм}^3$.

В ходе эксперимента было установлено (рисунок 4.9), что чувствительность определения платины в бинарной системе свинец-платина значительно меньше чувствительности определения родия по системе свинец-родий.

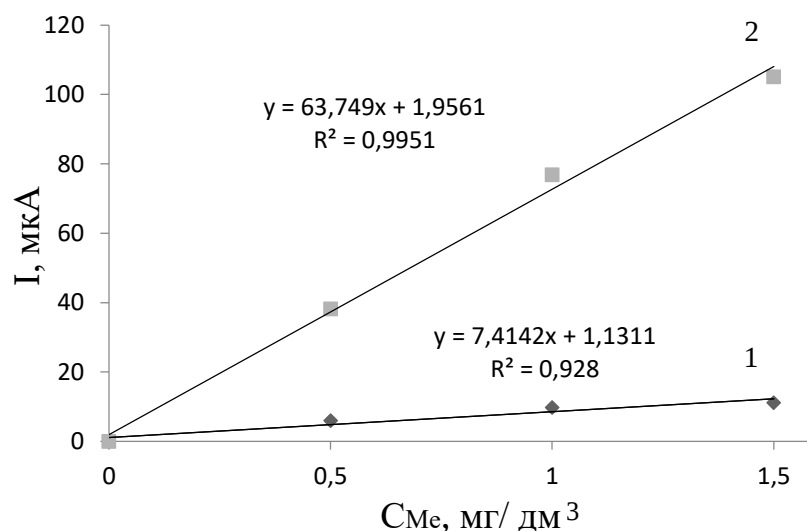


Рисунок 4.9. Градуировочные зависимости платины(1) и родия(2)

Возможность количественного определения родия в присутствии платины изучалась при двух соотношениях $C_{Rh}:C_{Pt} = 1:1$ и $C_{Rh}:C_{Pt} = 1:10$.

Установлено, что при 10-кратном избытке платины в растворе градуировочная зависимость не нарушается и определение родия возможно (рисунок 4.10). Точно также возможно определение платины по системе свинец-платина из растворов с 10-кратным присутствием родия.

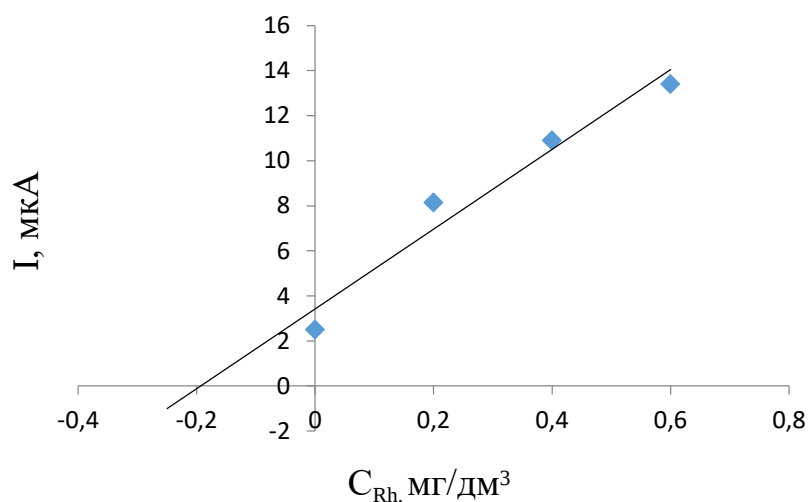


Рисунок 4.10. График зависимости тока пика при потенциале $-0,3 \text{ В}$ от концентрации ионов родия (III) в растворе в присутствии ионов платины (II, IV), $C_{Pt} = \text{const} = 2 \text{ мг/дм}^3$, 1 M HCl , $E_3 = -1 \text{ В}$

4.2.4 Влияние ионов меди (II)

Одним из основных «неблагородным» компонентом минерального сырья, влияние которого обязательно необходимо учитывать при ИВ-определении ионов родия (III), является медь. Так как электроокисление меди происходит при положительных потенциалах, то ионы меди (II) могут оказывать мешающее влияние. Была изучена возможность количественного определения ионов родия (III) в присутствии ионов меди (II).

Характерные анодные вольтамперные кривые окисления осадка свинец-родий-медь представлены на рисунке 4.11.

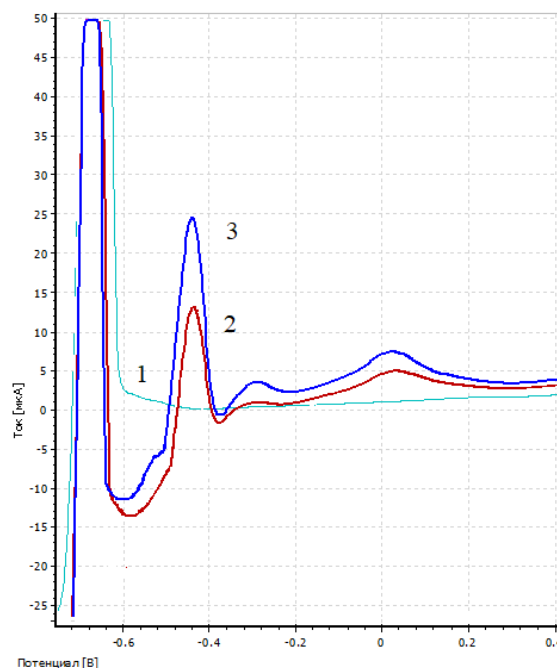


Рисунок 4.11. Электроокисление системы свинец-платина-родий.

Кривая 1 — фон 1М НСl + $C_{Pb(II)} = 60 \text{ мг/дм}^3$;

кривая 2 — $C_{Pb(II)} = 60 \text{ мг/дм}^3 + C_{Cu(II)} = 1,5 \text{ мг/дм}^3 + C_{Rh(III)} = 0,5 \text{ мг/дм}^3$;

кривая 3 — $C_{Pb(II)} = 60 \text{ мг/дм}^3 + C_{Cu(II)} = 1,5 \text{ мг/дм}^3 + C_{Rh(III)} = 0,7 \text{ мг/дм}^3$.

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

4.3. Характеристика объектов исследования

В складчатых структурах многих регионов России, ближнего и дальнего Зарубежья в последние десятилетия были выявлены и изучаются золото-платиноидные руды неясного промышленного значения. Такие месторождения выявлены в Сибири, Якутии, Северо-Востоке России, на Урале, в Казахстане, Киргизии, Узбекистане, Курской магнитной аномалии, Карелии, Финляндии, Польши, Чехии, Германии, Австралии, Африки, США, Канады и Бразилии. Для изучения платиноносности нетрадиционных золото-платиноидных месторождений в

Национальном исследовательском Томском политехническом университете создана Инновационная научно-исследовательская лаборатория «Платина-золото» (г. Томск), которая занимается разработкой и использованием методик ИВ-определения платиновых металлов и золота. По результатам аналитических исследований выполняются систематические геолого-геохимические исследования распространенности платиновых металлов в золоторудных, железорудных, медно-рудных объектах Сибири, Урала, Северо-Восточного Казахстана, обобщенные в ряде монографий и оригинальных статей. Промышленно важные средние концентрации Pt, Pd, Rh, Os, Ir (1-9,3 г/т) элементов платиновой группы установлены в прожилково-вкрапленных, штокверковых, жильных золото-сульфидно-теллуридных, кварц-золото-сульфидных, золото-кварц-мышьяковых рудах Воронцовского, Олимпиадинского месторождений Урала и Енисейского кряжа; в жильно-штокверковых золото-сульфидно-кварцево-мышьяковых, скарновых рудах Зун-Холбинского, Ирокиндинского, Васильевского, Советского, Саралинского, Коммунарковского, Балахчинского, Центрального, Ольховско-Чибижекского, Октябрьского, Тарданского, Синюхинского месторождений Сибири; во вкрапленных золото-сульфидно-мышьяковых рудах черносланцевых толщ рифея-фанерозоя Сухого Лога, Акжальского, Боко-Васильевского, Бакырчикского, Баладжальского, Костобе-Эспинского, Миа-линского месторождений в Забайкалье и Западной Калбе; в золото-скарновых, скарново-железорудных месторождениях Алтае-Саянской складчатой области. Эти рудные объекты отнесены к формационным типам нетрадиционных комплексных руд: I — золото-платиноидно-сульфидно-скарновому, II — золото-платиноидно-кварц-сульфидно-березитовому, III — золото-платиноидно-сульфидно-лиственитовому, IV — золото-платиноидно-сульфидно-теллуридно-аргиллизитовому, V — золото-платиноидно-медно-порфировому, VI — золото-платиноидно-углеродистому в медистых песчаниках и сланцах. По геохимическому признаку их можно объединить в ряды: 1 — золото-платиноидные, 2 — золото-платиноидно-теллуридно-мышьяковые, 3 — медно-никель-золото-платиноидные [1, 92-96]

4.4. Методика пробоподготовки для ИВ-определения родия в минеральном сырье

Металлы платиновой группы относятся к редким и рассеянным элементам, поэтому ни один из существующих методов анализа не позволяет определять их в рудах без разложения твердой пробы и выделения определяемой примеси из сложной матрицы. Пробоподготовка является важнейшим шагом для определения элементов (ИВ) в минеральном сырье, поскольку устойчивая природа некоторых из этих материалов, нередко содержащих алюминаты, силикаты и низкие концентрации многих определяемых элементов, создает серьезные проблемы для решения аналитических задач. Для определения элемента методом ИВ необходимо перевести определяемый компонент в раствор. Разложение твердой пробы и приготовление раствора для анализа — это обычно наиболее длительные и трудоемкие стадии в процессе аналитического определения. Особую сложность при разложении пробы представляют руды, содержащие родий и иридий и сплавы этих элементов с другими благородными металлами.

Согласно литературным данным, основное количество родия рассеяно в ряде акцессорных и рудообразующих минералов. Родий проявляет изоморфизм со всеми металлами платиновой группы, кроме рубидия и осмия, а также изоморфен с железом и кобальтом. Наиболее часто он ассоциирован с платиной и иридием, в том числе и в сложных Os-Ru-Ir-Pt фазах. Прочные корреляционные связи у Rh наиболее выражены с Cu, Zn, Cr и др [97].

При определении микроколичеств родия в минеральном сырье необходимо проводить стадию пробоподготовки для отделения основной матрицы неблагородных металлов, оказывающих мешающее влияние на ИВ-определение родия. Системы Rh-Pt, Rh-Pd и Rh-Au очень трудно поддаются действию кислот, даже при кипячении царской водкой.

Со всеми платиновыми металлами, золотом и серебром родий в электролитическом осадке находится в фазе твердых растворов [98]. Наличие твердых растворов на поверхности ГЭ искажает вольтамперную кривую селективного электроокисления свинца из ИМС Pb_2Rh . Поэтому все известные

высококчувствительные методы определения родия, включая метод ИВ, требуют отделение ионов родия (III) от матрицы благородных металлов.

Нами разработана следующая схема выделения и концентрирования родия для его количественного определения методом ИВ в рудах (рисунок 4.12).

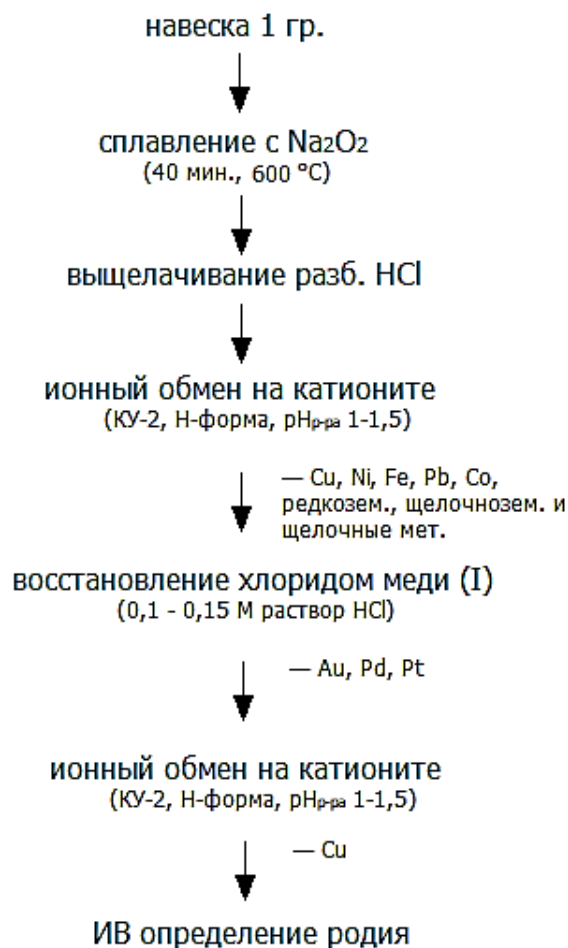


Рисунок 4.12. Схема пробоподготовки минеральных объектов для ИВ-определения родия

Проводят сплавление анализируемой пробы массой 1 г с трехкратным избытком пероксида натрия при постепенном повышении температуры до 600 °C в течение 40 минут в стеклографитовых тиглях. При этом образуется гидратированная окись родия (IV). Плав выщелачивали разбавленной соляной кислотой с образованием комплексного хлорида родия (III). Раствор фильтруют через бумажный фильтр синяя лента.

Для разделения металлов платиновой группы и неблагородных металлов использовали сорбцию катионов на сильнокислотном катионите КУ-2-8 в Н-форме. Метод основан на том, что в хлоридных растворах все платиновые металлы находятся в форме анионов, в отличие от неблагородных металлов, находящихся в тех же условиях в виде катионов. Поэтому возможно сорбционное отделение катионов от анионов с использованием сильнокислотного катионита КУ-2 в Н-форме [36]. Метод позволяет отделять платиновые металлы от значительно преобладающих количеств меди, никеля, железа, свинца, кобальта, редкоземельных, щелочноземельных, щелочных металлов.

Для проведения процесса сорбции полученный фильтрат пропускают через большую (100 мл) колонку с катионитом со скоростью 2 мл/мин. Затем фильтрат упаривают до минимального объема, создают требуемое значение pH, отделяют остатки меди, никеля и железа повторным пропусканием раствора через маленькую колонку (20 мл).

Преимуществом отделения обменом на катионите является также невозможность количественного перехода осмия и рутения в анализируемый раствор. Это связано с легко протекающими реакциями гидролиза их комплексных хлоридов.

Отделение платины и палладия от родия проводят восстановлением ионов хлоридом меди (I). Согласно работе [99], последовательность восстановления ионов платиновых металлов до элементарного состояния из растворов их комплексных хлоридов отвечает следующему ряду: $Pd > Pt > Rh$. Метод основан на гетерогенной реакции восстановления платины до металла на поверхности частиц $CuCl$ в сочетании с адсорбцией восстановленного металла осадком соли меди (I); он позволяет отделить платину или платину вместе с палладием и золотом от родия [36]. Полнота осаждения платины и палладия зависит от концентрации кислоты и ионов хлора. Количественное осаждение платины наблюдается при концентрации соляной кислоты не выше 0,15 моль/л.

Для отделения Pt и Pd от Rh, фильтрат после отделения неблагородных металлов упаривают до влажных солей. Влажные соли растворяют в 10 мл 1M

HCl при нагревании, затем добавляют 90 мл бидистиллированной воды. Прибавляют в 2-3 приема твердую соль хлорида одновалентной меди (примерно 0,01-0,05 гр.), до видимого избытка на дне колбы. Раствор кипятят в течение 20 минут, затем охлаждают и фильтруют через бумажный фильтр синяя лента.

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

Полученный раствор упаривают после добавления 1 мл конц. HCl, разбавляют бидистиллированной водой до объема 10 мл и проводят ИВ определение родия.

4.5. Результаты определения родия в минеральном сырье методом инверсионной вольтамперометрии

Для оценки правильности методики определения родия в минеральном сырье использовали три стандартных образца (ГСО). Общие сведения о стандартных образцах представлены в таблице 4.2. Результаты ИВ-определения родия в стандартных образцах представлены в таблице 4.3.

Таблица 4.2. Общие сведения о ГСО

Наименование ГСО	Аттестованное значение CO, г/т			
	Pt	Pd	Rh	Au
ГСО 8770-2006. Стандартный образец состава руды сульфидной медно-никелевой медистой РМК-4	2,1±0,1	7,5±0,3	0,069±0,002	0,45±0,02
ГСО 8774-2006. Стандартный образец состава смеси пирротиновых руд РПТ-7	2,1±0,1	9,4±0,3	0,40±0,03	0,65±0,05
ГСО 1702-1979. Стандартный образец состава никелевого концентрата КН-1	9,2±2,2	30,0±2,2	0,92±0,34	0,84±0,09

Таблица 4.3. Результаты ИВ-определения родия в ГСО ($p=0,95$, $n=3$, $L=5$)

СО	Содержание Rh в СО, г/т	Найдено Rh, $\bar{X}$, г/т
РМК-4	0,069	0,053 $\pm$ 0,018
РПТ-7	0,40	0,321 $\pm$ 0,090
КН-1	0,92	0,849 $\pm$ 0,218

Правильность определения ионов родия (III) методом ИВ с использованием ГЭ, модифицированного свинцом, оценивалась путем сравнения результатов определения родия методом ИВ с данными, полученными методом атомной абсорбционной спектроскопии (ААС) (таблица 4.4.). Результаты анализов оценивались в соответствии с РМГ 61-2010 «Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа».

Определение родия методом ИВ проводилось в рудах нетрадиционных комплексных золото-платиноидных месторождений складчатых поясов России.

Таблица 4.4 Содержание родия в рудах нетрадиционных комплексных золото-платиноидных месторождений складчатых поясов России и продуктах их переработки. ($p=0,95$, $n_1=5$, $n_2=5$), $t_{\text{табл}}=2,78$

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

Полученные данные показывают, что между результатами определения родия двумя методами нет значимых расхождений, то есть систематическая погрешность определений отсутствует.

Как видно из приведенного материала, разработана методика ИВ-определения родия в минеральном сырье с использованием ГЭ, модифицированном свинцом.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

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

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

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

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

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

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

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

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коробейников А.Ф. Нетрадиционные комплексные золото-платиноидные месторождения складчатых поясов /Новосибирск: СО РАН НИЦ ОИГТМ. — 1999. — 236 с.
2. Ed. Esko Kontas Analytical methods for determing gold in geological samples / Geological Survey of Finland. Report of Investigation. — 1993. — Vol. 114. —41 p.
3. Kritsotakis K, Tobschall H.J. Bestimmung von Platinspuren mit der Differential-Puls inversen Voltammetrie (DPASV) unter Verwendung der Glas-Carbon Elektrode // Fresenius Z. Anal. Chem. — 1985. — V. 320. — P. 15-21.
4. Date A.R., Davis A.E., Cheung Y.Y. The potential of fire assay and inductively coupled plasma source mass spectrometry for the determination of platinum group elements in geological materials //Analyst. — 1987. — V.112. — №9. — P.1217-1222.
5. Бухбиндер Г.Л., Корда Т.М., Демидова М.Г., Гуськова Е.А., Торгов В.Г. Определение платиновых металлов и золота в групповом экстракте методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой после автоклавного разложения геологических проб // Журнал аналитической химии. — 2009. — Т. 64. — № 6. — С. 611–619.
6. Бок Р. Методы разложения в аналитической химии / Пер. с англ. М.: Химия, 1984. — 432 с.
7. Прайс В. Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия. М.: Мир, 1976. — 359 с.
8. Potts P.J., Robinson P. Sample preparation for trace element analysis / Eds. Z. Mester, R. Sturgeon. Amsterdam et al: Elsevier B.V., 2003.— P. 723-763.
9. Барышников И.Ф. Пробоотбирание и анализ благородных металлов: Справочник. / Барышников И.Ф., Попова Н.Н., Оробинская В.А. — М.: Металлургия, 1978. — 432 с.

10. Варшал Г.М., Велюханова Т.К., Кошечева В.Я. О механизме концентрации благородных металлов углеродистым веществом пород // Совещ. "Геология и генезис месторождений платиновых металлов". Москва. — 1992. — С.47.
11. Кингстон Г.М. Пробоподготовка в микроволновых печах. Теория и практика / Кингстон Г.М., Джесси Л.Б. — М.: Мир, 1991. — 333 с.
12. Орлова В.А. Аналитические автоклавы. Автоклавная пробоподготовка в химическом анализе. М.: ЦИНАО, 2003. — 104 с.
13. Симонова В.И. Атомно-абсорбционные методы определения элементов в породах и минералах. Новосибирск: Наука, 1986. — 211 с.
14. Potts P.J., Robinson P. // Sample preparation for trace element analysis / Eds. Z. Mester, R. Sturgeon. Amsterdam et al: Elsevier B.V., 2003. — P. 723-763.
15. Potts P.J. Handbook of rock analysis. Viridan Publishing, 2003. — 622 p.
16. Дьячкова А. В. Химическая пробоподготовка в атомно-эмиссионном анализе вторичного сырья платиновых металлов. Автореферат к.х.н. Москва. — 2012. — 35 с.
17. Гинзбург С.И. Руководство по химическому анализу платиновых металлов и золота/ Гинзбург С.И., Гладышевская К.А., Езерская Н.А. Ивонина О. М., Прокофьева И. В., Федоренко Н. В., Федорова А. Н. — М.: Наука. 1965. — 314 с.
18. Симонова В.И. Атомно-абсорбционные методы определения элементов в породах и минералах. Новосибирск: Наука. 1986. — 211 с.
19. Земсков С.В., Митькин В.Н., Торгов В.Г., Глинская А.Н. Окислительное фторирование при вскрытии и анализе золотосодержащих материалов // Журнал аналитической химии. — 1983. — Т.38. — №1. — С.38-41.
20. Жерин И.И., Зюбанова В.В., Шагалов В.В. и др. Исследование растворения металлического иридия в тетрафторобромате калия // Цветные металлы. — 2010. — №5. — С.76–78.
21. Кубракова И.В., Мясоедова Г.В., Еремин С.А., Плетнев И.В., Моходоева О.Б., Морозова В.А., Хачатрян К.С. Подготовка проб в условиях

- микроволнового нагрева // Методы и объекты химического анализа. — 2006. — Т.1. — №1. — С.27-34.
22. Анализ минерального сырья /Под ред. Ю.Н. Книпович, Ю.В. Морачевского. Л.: Науч. Хим. тех..изд-во, 1956. —1056 с.
 23. Levitin G., Schmuckler G. Solvent extraction of rhodium chloride from aqueous solutions and its separation from palladium and platinum // Reactive and functional polymers. — 2003. — V. 54. — P. 149-154.
 24. Sanjay S. Kolekar, Mansing A. Anuse. Solvent extraction seharation of rhodium(III) with N-n-octylamine as an extractant // Talanta. — 2002. — V. 58. — Iss. 4. — P. 761-771.
 25. Jaree A., Khunphkdee N. Separation of Concetrated Platinum(IV) and Rhodium(III) in acidic Chloride Solution via Liquid-Liquid Extraction Using Tri-octylamine// J.Ind.Eng.Chem. — 2011. — V.17. — P. 243-247.
 26. Benguerel E., Cote G., Demopoulos G., Bauer D.Characterization of extracted complexes in liquid-liquid extraction of rhodium with Kelex 100 in the presents of SnCl_2 / J. Chem. Technol. Biotechnol. — 1995. — V.62. — № 4. —P. 380. — 384.
 27. Benguerel E., Demopoulos G. P. Formation and extraction of Rh-Sn-Cl complexes with an alkylated 8-hydroxyquinoline // J. Chem. Technol. Biotechnol. — 1999. — V.72. — Iss.2. — P. 183-189.
 28. Tsimbalist V.G., Anoshin G.N., Mitkin V.N., Razvorotneva L.I., Golovanova N.P. Observation on new approaches for the determination of platinum group elements, gold and silver in different geochemical samples from Siberia and the Far East // Geostand. Newsl. — 2000. — V. 24. — № 2. — P. 171–182.
 29. Hirokazu Narita, Kazuko Morisaku and Mikiya Tanaka The First Effective Extractant for trivalent Rhodium in hydrochloric Acid Solution // Chem. Common. — 2008. — P. 5921-5923.
 30. Malik P., Paiva A.P. Solvent extraction of rhodium from chloride media by N,N'-dimetil-N,N'-difpheniltetradecylmalonamide //Solvent extraction and ion exchange. — 2008. — V.26. — P. 28-40.

31. Гинзбург С. И., Юзько М. И., Чалисова Н. Я. Применение хлорида одновалентной меди в анализе платиновых металлов / Журнал аналитической химии. — 1963. — Т.18. — С. 222.
32. Westland A., Beamish F. // Microchim Acta. — 1957. — p. 625.
33. Kolpakova N.A., Djyachenko E. N., Oskina Y.A. Determination of Gold by Stripping Voltammetry in Platinum Gold Ore Mineral Raw Materials on Grafite Electrode Modified by Bismuth // Procedia Chemistry. — 2014. — Vol. 10. — p. 47-50.
34. Колпакова Н.А., Горчаков Э.В., Карачаков. Д.М. Определение палладия в золоторудном сырье методом инверсионной вольтамперометрии // Журнал аналитической химии. — 2009. — Т 64. — № 1. — С. 52 -56.
35. Колпакова Н.А., Смышляева Е.А. Инверсионно-вольтамперометрическое определение платины в золоторудном сырье с предварительным фотохимическим восстановлением ионов золота // Известия ВУЗов. Геология и разведка. — 2003. — № 4. — С. 50-52.
36. Гинзбург С.И. Аналитическая химия платиновых металлов / Гинзбург С. И., Езерская Н. А. Прокофьева И. В., Н. В. Федоренко, В. И. Шленская, Н. К. Вельский — М.: Наука. 1972. —616 с.
37. Золотов Ю.А. Экстракция галогенидных комплексов металлов / Золотов Ю.А., Иофа Б.З., Чучалин Л.К. — М., "Наука", 1973. — С.158, 159, 207, 212.
38. Колпакова Н.А. Шифрис Б.С. Совместное определение родия и иридия методом инверсионной вольтамперометрии в медно-никелевых концентратах//Журнал аналитической химии 1982, — Т.37. — № 12. —С. 2217-2220.
39. Смирнов П.П.; Ходюков Б.П.; Темеров С.А.; Бацанов С.А.; Горевая О.Н.; Плечкина С.И. Способ отделения платины, палладия и иридия от родия экстракцией ТБФ Патент РФ. № 2219262. Оpubл. 2003.12.20.
40. Сендел Е.Н. Колориметрические методы определения следов металлов. М.: Мир, 1964. — 899 с.

41. Дьяченко Е.Н. Определение золота и родия в минеральном сырье методом инверсионной вольтамперометрии на модифицированных висмутом графитовых электродах. Автореф. дисс. к.х.н. Томск. 2017.
42. Кононова, О.Н. Способ разделения платины (II, IV) и родия (III) в солянокислых водных растворах / О.Н. Кононова, А.М. Мельников // Патент РФ №2439175. Оpub.: 10.01.2012. Бюл. №1.
43. Афзалетдинова Н.Г., Муринов Ю.И. Экстракция родия(III) из растворов хлористоводородной кислоты сульфоксидами // Журнал неорганической химии, 2011. — Т.56. — №.7. — С.1212-1221.
44. Колпакова Н.А., Шифрис Б.С., Швец Л.А., Кропоткина С.В. Определение платиновых металлов и золота методом инверсионной вольтамперометрии // Журнал аналитической химии. — 1988. — Т.46. — №10. — С. 1910-1914.
45. Колпакова Н. А. Определение платиновых металлов в минеральном сырье методом инверсионной вольтамперометрии // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. — 2014. — Т. 80. — №. 9. — С. 5-13.
46. Колпакова Н.А., Дьяченко Е.Н. Проблемы выбора металлов-модификаторов графитовых электродов для инверсионной вольтамперометрии// Известия Академии наук. Серия химическая. — 2017. — № 7. — С.1131-1137.
47. Tanaka S., Yoshida H. Stripping voltammetry of silver(I) with a carbonpaste electrode modified with thiocrown compounds // Talanta. — 1989. — V. 36. — №10. — P. 1044-1046.
48. Колпакова Н.А., Борисова Н.В., Невоструев В.А. Природа положительного анодного пика тока на вольтамперной кривой в инверсионной вольтамперометрии бинарных систем платина-металл // Журнал аналитической химии. — 2001. — №.8. — С.835–839.
49. Колпакова Н.А., Швец Л.А. Выбор индикаторного электрода при определении осмия методом ИВ // Заводская лаборатория. — 1986. — Т. 52. — № 12. — С. 4.
50. Майстренко В.Н., Муринов Ю.И. Модифицированные органическими сульфидами угольно-пастовые электроды в электроаналитической химии

- платиновых металлов // XIV Всесоюзный Черняевский совет по химическому анализу и геополитике платиновых металлов. Новосибирск, 1989. — Т. 2. — С. 60-61.
51. Носкова Г.Н., Захарова Э.А., Чернов В.И. и др. Микроэлектродные ансамбли. Способ серийного производства углеродных микроэлектродных ансамблей и их применение в анализе вод // Экологические системы и приборы. — 2011. — № 4. — С. 18-25.
 52. Галкин П.С., Новожилов И.Н. Формирование аналитического сигнала платины в методе анодной вольтамперометрии на электродах из композиционного углеродного материала и углеродного волокна // Материалы IX научной конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока». — 2012. — С. 95.
 53. Брайнина Х.З., Нейман Е.Я. Твердофазные реакции в электроаналитической химии. М.: Химия. —1982. — 298 с.
 54. Дрозд Л. Е., Нейман Е. Я. Вольтамперометрия металлов платиновой группы, серебра и золота // Обзор работ за 1984-1987г. ВИНТИ. Москва. 1989. № 2514-89. Деп. 90 с.
 55. Колпакова Н.А., Шифрис Б.С., Швец Л.А., Кропоткина С.В. Определение платиновых металлов и золота методом инверсионной вольтамперометрии // Журнал аналитической химии. — 1988. — Т.46. — №10. — С. 1910-1914.
 56. Шайдарова Л. Г., Аль-Гахри М. А., Улахович Н. А., Забиров Н. Г., Будников Г. К. Инверсионно-вольтамперометрическое определение палладия, платины и золота с помощью угольно-пастового электрода, модифицированного краун - эфирами // Журнал аналитической химии. — 1994. — Т. 49. — № 5. — С. 501-504.
 57. Barefoot R. R., Van Loon J. C. Recent advances, in the determination of platinum group elements and gold // Talanta. — 1999. — V. 49. — № 1. — P. 1-14.
 58. Колпакова Н.А., Борисова Н.В., Невоструев В.А. Природа положительного анодного пика тока на вольтамперной кривой в инверсионной

- вольтамперометрии бинарных систем платина – металл // Журнал аналитической химии. — 2001. — №.8. — С.835–839.
59. Устинова Э.М., Колпакова Н.А., Горчаков Э.В., Глызина Т.С. Оценка фазового состава электролитических осадков, содержащих платину и золото // Журнал структурной химии. — 2010. — Т. 51. — С. 203-208.
 60. Ustinova E.M., Gorchakov E.V., Kolpakova N.A. Anodic stripping determination of Pt (IV) based on the anodic oxidation of In from electrochemically deposited Pt-In alloy phases // J. Solid State Electrochem. — 2012. — V. 16. — № 7. — P.2455-2458.
 61. Устинова Э.М., Колпакова Н. А., Горчаков Э. В. Изучение состава бинарного электролитического осадка индий-платина // Известия ТПУ. Химия. — 2012. — Т. 320. — С. 56-58.
 62. Устинова Э.М., Колпакова Н.А., Пшеничкин А.Я., Ильенок С.С. Исследование поверхности графитовых электродов с осадками индия и платины // Известия ТПУ. Химия. — 2013. — Т. 322. — № 3. — С. 22-25.
 63. Пакриева Е.Г., Нестеров А.А., Колпакова Н.А. Оценка фазового состава электролитических осадков, содержащих родий, методом инверсионной вольтамперометрии // Фундаментальные исследования. /Российская академия естествознания — 2013. — Т.3. — №8.— С. 692-695.
 64. Kolpakova N. A., Nesterov A. A. Assessment of phase composition of electrolytic deposits by stripping voltammetry // Procedia Chemistry. — 2014 — Vol. 10. — p. 92-96.
 65. Нестеров А. А., Горчаков Э. В., Устинова Э. М., Колпакова Н. А., Глызина Т. С. Способ определения родия в водных растворах методом инверсионной вольтамперометрии по пикам селективного электроокисления меди из интерметаллического соединения Rh_xCu_y : Патент 2498289 РФ. Опубликовано 10.11.2013.
 66. Kolpakova N.A., Dyachenko, E.N. Determination of rhodium content by the method of Stripping voltammetry in ores and technogenic raw materials //

- MATEC Web of Conferences, 2016. — V.85.: Chemistry and Chemical Technology in XXI Century.
67. Колпакова Н.А., Немова В.В., Стромберг А.Г. Возможность применения метода пленочной полярографии с накоплением для определения платины // Журнал аналитической химии. — 1971. — Т.21. — № 6. — С. 1217.
68. Никулина И.Н., Пастухова Н.Е., Сташкова Н.В., Брайнина Х.З. Зав.лаб — 1971. — 37. — с.1161; Кабанова О.Н., Бишалинова С.М., ЖАХ — 1971. — 26. — с. 111.
69. Езерская Н.А., Киселева И.Н. Каталитические полярографические токи ионов водорода в растворах платиновых металлов и их применение для определения микроконцентраций этих элементов // Журнал аналитической химии. — 1984. — Т. 39. — № 9. — С. 1541.
70. Montero, M.A., Fernández, J.L., Gennero De Chialvo, M.R., Chialvo, A.C. Characterization and kinetic study of a nanostructured rhodium electrode for the hydrogen oxidation reaction // Journal of Power Sources. — 2014. — Vol. 254 — P. 218-223.
71. Montero, M.A., Gennero De Chialvo, M.R., Chialvo, A.C. Kinetics of the hydrogen oxidation reaction on nanostructured rhodium electrodes in alkaline solution // Journal of Power Sources. — 2015. — Vol. 283. — P. 181-186.
72. Мансуров Г.Н., Петрий О.А. Электрохимия тонких металлических пленок. Монография. — М.: МГОУ, 2011. — 351 с.
73. Blakely J.M., Shelton J.C. Equilibrium Adsorption and Segregation, Surface Physics of Materials, Blakely J.M. (ed.), Academic Press, 1975, Chapter 4, P. 189–239.
74. Стожко Н.Ю. Модифицированные графитсодержащие электроды в инверсионной вольтамперометрии: автореферат дис. доктора химических наук. Ур. гос. техн. ун-т — 2006. — 50 с.
75. Gorchakov E.V., Gabdurakhmanova E.M., Kolpakova N.A. Anodic stripping determination of Pt(IV) based on the anodic oxidation of Hg and Cd from

- electrochemically deposited Hg–Pt and Hg–Cd alloy phases // *Journal of Solid State Electrochemistry*. — 2012. — Vol. 16. — №. 7. — p. 2425-2428.
76. El-Boragy M, Jain KT, Mayer HW, Schubert K // *Z Metallkd* — 1972. — Vol 63. — №11. — p.751—753.
 77. Mayer HW, Schubert K // *J Less-Common Met.* — 1973. — Vol.33. — p. 91—98.
 78. Андреев Ю.А. Электрохимия металлов и сплавов. М.: ИД «Высшее Образование и Наука». — 2016. — 314 с.
 79. Козин Л.Ф., Нигметова Р.Ш., Дергачева М.Б. Термодинамика бинарных амальгамных систем. Алма-Ата: Наука Каз. ССР. — 1977. — 343 с.
 80. Каплин А.А., Климачев Г.В., Слепченко Г.Б. Теория вольтамперограмм обратимого электроокисления взаимодействующих компонентов концентратов на ртутных электродах. Регулярные растворы // *Журн. аналит. химии*. — 1987. — Т.42. — №10. — С.1812–1816.
 81. Климачев Г.В., Слепченко Г.Б. Теория электроокисления сложных амальгам// *Электрохимия*.— 1992. — Т.44. — №6. — С.119- 125.
 82. Gamburg YD *Electrochemical crystallization of metals and alloys*. Janus-K, Moscow. — 1997. — 364 p.
 83. Лесник, А.Г. Модели межатомного взаимодействия в статистической теории сплавов. — М.: Физматгиз, 1962. — 100 с
 84. Полинг Л., Полинг П. Химия. М.: Мир, 1978. — 683 с.
 85. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону / Под ред. акад. В.Н. Кондратьева. — М.: Наука. — 1974. — 351 с.
 86. Бокрис Дж., Комуэл Б. Современные проблемы электрохимии / Пер. англ. под ред. Я. М. Колотыркина. — М.: Мир. — 1971. — 450 с.
 87. Окишев, К.Ю. Кристаллохимия и дефекты кристаллического строения: учебное пособие / К.Ю. Окишев. — Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2007. — 97 с.
 88. Трассати С., Петрий О.А. Измерения истинной площади поверхности в электрохимии / *Электрохимия*. — 1993. — Т29. — №4. — С. 557-575.

89. Gilman S. // J. Phys. Chem. — 1967. — V67. — P. 78; J. Electroanalyt. Chem. 1964. V. 7. P. 382.
90. Горчаков Э.В., Колпакова Н.А. Карачаков Д.М. Электроокисление осадка палладий–золото и аналитическое определение компонентов сплава // Ползуновский вестник. — 2008. — №3. — С. 161-164.
91. Колпакова Н. А., Горчаков Э. В., Карачаков Д. М. Определение палладия в золоторудном сырье методом инверсионной вольтамперометрии // Ж. анал. Химии. — 2009. — Т.64. — № 1. — С. 52-56.
92. Коробейников А.Ф., Масленников В.В. Закономерности формирования и размещения месторождений благородных металлов северо-восточного Казахстана. Томск.: Издательство Томского университета. — 1994. —336 с.
93. Коробейников А.Ф., Колпакова Н.А., Пшеничкин А.Я. и др. Переоценка золото-сульфидных месторождений Казахстана на комплексное золото-платиноидное орудинение // Минеральные ресурсы - важнейший фактор интеграции Республики Казахстан в систему мировой экономики: Докл. междун. конф. Алматы, октябрь. — 1993. — С. 153-158.
94. Коробейников А.Ф., Колпакова Н.А., Иванов Ю.А. Новые методы изучения платиноносности горных пород, минералов и природных вод // Колыма. — 1993. – № 4. — С. 5-9.
95. Сизинев Н.А., Ермолаев, Колпакова Н.А. и др. Оценка платиноносности золоторудного Месторождения Сухой Лог (Иркутская обл.) // Платина России. Пробл. развития МСБ платиновых металлов. Третье засед. Научн.-методич. совета по программе “Платина России”. М.:АОЗТ “Геоинформмарк”. — 1995. — С.149-156.
96. Коробейников А.Ф., Колпакова Н.А., Ворошилов В.Г. и др. Платиноносность месторождений золото-скарновой формации Сибири // Руды и металлы. — 1997. — № 3. — С.39-49.
97. Иванов В.В. Экологическая геохимия элементов: Справочник: В 6 кн. / Под. ред. Э.К. Буренкова. — М.: Экология, 1997. — Кн. 5: Редкие d-элементы. — 576 с..

98. Благородные металлы. Справ.изд. /под ред. Савицкого Е.М.. — М.: Металлургия, 1984. — 592 с.
99. Гинзбург С.И., Юзько М.И., Чалисова Н.Н. Применение хлорида одновалентной меди в анализе платиновых металлов / Журнал аналитической химии, 1963. — Т.18. — Вып.2. — С. 222-228.