

УТВЕРЖДАЮ:

 Проректор по научной работе и инновациям
Национального исследовательского
Томского политехнического
университета
Степанов Игорь Борисович
«17» 09 2018 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет».

Диссертация «Инверсионно-вольтамперометрическое определение родия в минеральном сырье на модифицированных свинцом графитовых электродах» выполнена в Отделении химической инженерии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

В период подготовки диссертации соискатель Оськина Юлия Александровна обучалась в очной аспирантуре в Отделении химической инженерии Инженерной школы природных ресурсов федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет».

В 2013 г. окончила федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по направлению «Химическая технология».

Диплом об окончании аспирантуры выдан в 2018 г. федеральным государственным автономным образовательным учреждением высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет».

Научный руководитель – Колпакова Нина Александровна, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический

университет», доктор химических наук, профессор Отделения химической инженерии Инженерной школы природных ресурсов.

Диссертация Ю.А. Оськиной рассмотрена и обсуждена на заседании Отделения химической инженерии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета 11 сентября 2018 г., протокол № 2.

В ходе обсуждения работы были заданы следующие вопросы, на которые докладчик дал исчерпывающие ответы:

1. В чем различие методов ААС и ЭТААС?
2. Чем графитовый электрод отличается от углеродсодержащего электрода? С каким типом углеродсодержащего электрода Вы работали?
3. Чем обусловлено появление предела на графике зависимости тока аналитического сигнала родия от его концентрации в растворе?
4. Чем обусловлено формирование структуры осадка свинец-родий на поверхности графитового электрода, согласно данным СЭМ-ЭДС? Является ли представленная структура характерной или случайной?
5. Какое оптимальное соотношение свинца (модификатора) и родия (определяемого элемента) Вами рекомендовано?
6. Как проводили оценку правильности методики пробоподготовки минерального сырья для ИВ-определения родия? Матрицы компонентного состава минерального сырья и ГСО отличаются?
7. В чем заключается экспрессность и экономичность разработанной Вами методики пробоподготовки по сравнению с существующими?
8. Сформулируйте с точки зрения физической химии понятие «регулярные растворы».
9. Почему расчетные значения равновесных потенциалов значительно отличаются от потенциалов наблюдаемых дополнительных анодных пиков?
10. Что такое перенапряжение?
11. Какова природа дополнительного анодного максимума в диапазоне потенциалов 0,00 – 0,25?
12. Какое влияние оказывает пик электроокисления водорода, адсорбированного на родии?
13. Как был определен равновесный потенциал электроокисления свинца?

По результатам рассмотрения и обсуждения диссертации «Определение родия в минеральном сырье методом инверсионной вольтамперометрии на модифицированных свинцом графитовых электродах» принято следующее решение:

Оценка выполненной работы

Диссертационная работа Оськиной Ю.А. по своему научному уровню, актуальности, новизне результатов, обоснованности выводов, научной и практической значимости является законченной научно-квалификационной работой и отвечает критериям, перечисленным в п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (Постановления Правительства РФ от 24.09.2013г. №842, ред. от 29.05.2017), предъявляемых к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук.

По итогам обсуждения принято следующее заключение:

Актуальность исследования

Многие годы главными источниками получения платиновых металлов 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 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). При определении платиновых металлов методом ИВ мешающее влияние других элементов наблюдается как эффект взаимодействия компонентов в электрохимическом концентрате на электроде. Именно этот эффект использован нами при определении ионов родия (III) методом ИВ, так как при определении родия обычным методом ИВ возникают определенные трудности. Установлено, что зафиксировать на вольтамперных кривых процессы электровосстановления ионов родия (III) на графитовых электродах (ГЭ) не удается. Это связано с параллельно протекающим процессом каталитического восстановления ионов водорода, который перекрывает процесс электровосстановления ионов родия (III). Поляризационные кривые, зависящие от концентрации ионов родия (III), наблюдаются только в том случае, если электроосаждение осадков проводить

в сплав с более электроотрицательным металлом, селективное электроокисление которого из бинарного осадка наблюдается в области рабочих потенциалов графитовых электродов. Именно по пикам селективного электроокисления металла-модификатора предложено определение ионов родия (III) методом ИВ.

Личный вклад соискателя

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 научных положений и выводов

Достоверность полученных результатов обеспечена воспроизводимостью результатов исследований, сопоставимостью с литературными данными, получением согласованных результатов определения элементов в государственных стандартных образцах и сравнительным анализом с аттестованной методикой атомно-абсорбционного анализа.

Научная новизна

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).

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)

Показано, что пик селективного электроокисления свинца из ИМС Pb_2Rh можно использовать в качестве аналитического сигнала для определения ионов родия (III) методом ИВ.

По уравнению Авраами-Ерофеева проведена оценка лимитирующей стадии процесса селективного электроокисления свинца из ИМС Pb_2Rh . Показано, что этот процесс лимитируется скоростью перехода электрона.

Изучено мешающее влияние компонентов матрицы минерального сырья при ИВ-определении родия.

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).

Показана возможность оценки истинной поверхности электролитических осадков родия по пикам селективного электроокисления свинца из ИМС с родием.

Практическая значимость работы

Разработана методика ИВ-определения родия по пикам селективного электроокисления свинца из ИМС Pb_2Rh .

Разработана экспрессная и экономичная методика пробоподготовки для определения родия методом ИВ в минеральном сырье, позволяющая отделить ионы родия (III) от неблагородных и благородных компонентов пробы.

Установлены значения предела обнаружения ($C_{min} = 0,001$ г/т), нижнего предела определения ($C_{lim} = 0,003$ г/т) и диапазона определяемых концентраций (10^{-3} - 10^1 г/т или 10^{-8} - 10^{-5} моль/дм³) разработанной методики определения родия.

Разработан способ определения истинной поверхности электролитических осадков родия по пикам селективного электроокисления свинца из ИМС Pb_2Rh для различной степени заполнения ГЭ родием.

Ценность научных работ

Ценность научных работ соискателя заключается в разработке методики определения родия в минеральном сырье методом ИВ. С научной точки зрения представляют интерес исследования по изучению процессов совместного электроконцентрирования родия с металлом-модификатором, в частности способ определения истинной поверхности «родиевых центров».

Полнота опубликования результатов

По содержанию диссертационной работы опубликовано 15 работ, в том числе 2 патента РФ, 3 статьи в журналах, индексируемых базами SCOPUS и Web of Science (одна статья с импакт-фактором >2), 10 докладов в трудах международных и Всероссийских конференций. Список важнейших работ:

1 Oskina Y.A. Determination of Rh(III) by stripping voltammetry on a graphite electrode modified with lead / Kolpakova N.A., Oskina Y.A., Sabitova J.K. // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2018. – Vol. 22. – № 6. – P. 1933–1939.

2 Oskina Y.A. Determination of platinum metals in carbonaceous mineral raw materials by stripping voltammetry / Kolpakova N.A., Oskina Y.A., Djyachenko E.N., Pshenichkin A.Y. // Procedia Chemistry. – 2015. – Vol. 15. – P. 335-341.

3 Oskina Y.A. Noble metals in rocks and ores of Maysko-Lebed ore field (Mountain Shoriya) / Pshenichkin A.Y., Timkin T.V., Oskina Y A. // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – 2015. – Vol. 24. – P. 1-5.

4 Оськина Ю.А. Пат. № 2624789 от 06.07.2017 г. Российская Федерация. Способ определения родия (III) в водных растворах методом инверсионной вольтамперометрии по пикам селективного электроокисления свинца (II) из интерметаллических соединений с родием / Колпакова Н. А., Оськина Ю. А., Пшеничкин А.Я., Панова С.М., Шашков А.Б. // Бюл. № 19. — 2017. – 8 с.

5 Оськина Ю.А. Пат. № 2661307 от 13.07.2018 г. Российская Федерация. Способ определения истинной поверхности электролитического осадка родия, осажденного на углеродсодержащий электрод, методом инверсионной вольтамперометрии / Колпакова Н. А., Оськина Ю. А. // Бюл. № 12. — 2018. – 9 с.

Публикации соискателя и их тематика полностью отражают основные положения диссертационного исследования и подтверждают их апробацию.

Диссертация «Инверсионно-вольтамперометрическое определение родия в минеральном сырье на модифицированных свинцом графитовых электродах» Оськиной Юлии Александровны рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 «Аналитическая химия».

Заключение принято на заседании Отделения химической инженерии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Присутствовало на заседании 11 чел., в том числе 4 члена диссертационного совета Д.212.269.04 по специальности «аналитическая химия» (д.х.н., доцент Е. И. Короткова, д.х.н., профессор Г. Б. Слепченко, д.х.н., профессор Н. А. Колпакова; д.х.н., профессор Гавриленко М.А.).

Результаты голосования: «за» – 11 чел., «против» – нет, «воздержалось» – нет, протокол № 2 от 11.09.2018 г.

Председатель научного семинара,
д.х.н., профессор ОХИ ИШПР
Национального исследовательского
Томского политехнического
университета

Г. Б. Слепченко