

На правах рукописи

**Смышляева Елена Александровна**

**ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ БИНАРНОГО СПЛАВА  
ПЛАТИНА-РТУТЬ ПРИ ИНВЕРСИОННО-  
ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ ПЛАТИНЫ В  
ЗОЛОТОРУДНОМ СЫРЬЕ И БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТАХ**

02.00.02 – аналитическая химия

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Томск 2003

Работа выполнена на кафедре физической и аналитической химии Томского политехнического университета

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ

Доктор химических наук,  
профессор Колпакова Н. А.

ОФИЦИАЛЬНЫЕ  
ОППОНЕНТЫ

Доктор химических наук,  
профессор Ковалева С. В.

Кандидат химических наук,  
доцент Скворцова Л. Н.

ВЕДУЩАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ:

Институт неорганической химии СО РАН,  
г. Новосибирск

Защита диссертации состоится «26» декабря 2003 г. в 14<sup>30</sup> часов  
на заседании диссертационного совета Д.212.269.04 Томского  
политехнического университета по адресу: 634050 г. Томск, просп. Ленина, 30

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Томского политехнического  
университета по адресу: Томск, ул. Белинского, 53

Автореферат разослан «25» ноября 2003 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
канд. хим. наук

Гиндуллина Т. М.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Платиновые металлы являются ценнейшими материалами, находящими все более широкое применение в промышленности. Кроме того, существует большое число комплексных соединений платины, применяющихся при лечении различных форм онкологических заболеваний, например, цисплатин. В литературе практически отсутствуют исследования, посвященные способности цисплатина поглощаться различными опухолями и тканями. Не исследованы также пути выведения препарата из организма. Проведение исследований сдерживается отсутствием высокочувствительных методов для аналитического контроля биологических объектов, содержащих цисплатин в органах, тканях, опухолях и крови онкологических больных.

Характерной особенностью сырьевой базы горно-перерабатывающей промышленности сегодня является тенденция ко все более широкому вовлечению в промышленное использование месторождений с более бедными и сложными по составу рудами. Это, прежде всего, тонковкрапленные, мышьяковистые и углистые руды, руды мелких месторождений, лежалые хвосты обогатительных золотоизвлекательных фабрик. Огромный интерес, проявившийся в последние годы к платинометальным месторождениям и рудопроявлениям, высветил очень серьезные сложности с аналитической базой при оценке содержания платиноидов в таком типе минерального сырья. При определении содержания платины в нетрадиционных типах углеродсодержащих золото-платино-мышьяковистых рудах при межлабораторных сопоставительных анализах наблюдаются значительные расхождения результатов.

Метод инверсионной вольтамперометрии (ИВ) относится к числу высокочувствительных методов анализа. Он позволяет определять примесь в интервале содержаний  $10^{-7} - 10^{-3} \%$ . Разработана методика определения платины методом ИВ в сульфидных медно-никелевых рудах. Однако применение этой методики для определения платины в золотосодержащих рудах выявило корреляционную зависимость результатов определения от содержания в пробе золота.

Известно, что определение платины в растворах методом ИВ возможно только после ее электроконцентрирования в сплав с металлом-активатором, например, со ртутью. До нашей работы в литературе обсуждались только два анодных пика, наблюдаемых при электроокислении сплава платина-ртуть: фазовый пик ртути ( $E = + 0.1 \text{ В}$ ) и пик, зависящий как от концентрации платины, так и от концентрации ртути ( $E = + 0.35 \text{ В}$ ). Однако при увеличении содержания платины в сплаве платина-ртуть на анодных вольтамперных зависимостях кроме фазового пика ртути может наблюдаться несколько более электроположительных пиков. Без детального изучения особенностей электроокисления бинарного сплава платина-ртуть трудно использовать метод ИВ для определения платины, как в минеральном сырье, так и в биологических материалах.

**Цель работы** заключалась в изучении электрохимического поведения бинарной системы платина-ртуть и выяснении природы анодных пиков, наблюдающихся на вольтамперограммах при окислении электролитического осадка платины со ртутью, а также разработке методики определения платины методом ИВ в золоторудном минеральном сырье и биологических объектах (кровь, легкие, печень, опухоли и др.).

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

- исследовать характер и установить функциональные зависимости изменения вольтамперограмм электроокисления бинарного сплава платина-ртуть, полученного путем осаждения на графитовом электроде, от различных факторов (соотношения компонентов платина-ртуть в растворе, изменения фона, времени накопления осадка, скорости вращения электрода);

- оценить изменение потенциала электроокисления ртути из сплава платина-ртуть относительно фазового пика ртути;

- разработать способ устранения мешающего влияния ионов золота (III) при ИВ-определении платины и методику определения платины в золоторудном сырье в интервале определяемых содержаний 0.001 – 10 г/т;

- разработать методику определения платины (IV) в биологических объектах в интервале определяемых содержаний 0.01 – 500 мг/кг;

- методом ИВ исследовать распределение платины по различным органам после введения цисплатина онкологическим больным и способность полиакриламидного геля<sup>1</sup> накапливать платиносодержащие препараты и выделять платину в окружающие околоопухолевые ткани.

Решение поставленных задач позволило получить ряд теоретических и экспериментальных результатов, определяющих **научную новизну работы**:

- выделены и интерпретированы электроположительные пики, наблюдаемые на вольтамперограммах при электроокислении электролитического осадка платина-ртуть;

- обоснован метод оценки содержания платины (IV) не по току пика, а по общей площади под электроположительными пиками, зависящими от ее концентрации в растворе. Показано, что метрологические характеристики определения платины (IV) методом ИВ при данном способе оценки улучшаются;

- предложено удалять золото (III) из анализируемой пробы путем восстановления его до металла фотогенерированным Fe (II);

- изучена способность полиакриламидного геля, применяемого в качестве имплантанта молочной железы при раке груди, накапливать платиносодержащие препараты и выделять платину в окружающие околоопухолевые ткани при определении платины методом ИВ;

- методом ИВ проведена оценка распределения платины, применяемой в качестве радиосенсибилизатора при интраоперационной лучевой терапии, по тканям онкобольных при лечении рака легкого.

---

<sup>1</sup> Полиакриламидный гель используется в качестве имплантанта при раке груди.

**Практическая значимость работы.** Разработана методика определения платины в золоторудном сырье в интервале определяемых содержаний 0.001 – 10 г/т. Методика отличается от известной в литературе тем, что мешающее влияние золота (III) устранялось путем восстановления ионов золота (III) до металла фотогенерированным железом (II). Методика внедрена в геолого-аналитическом центре «Золото-платина» при ТПУ. Правильность методики оценивалась методом «введено-найдено» на модельных растворах и путем сравнения данных, полученных методом ИВ с данными рентгенофлуоресцентного и атомно-абсорбционного методов анализа.

Предложено проводить расчет концентрации платины в методе ИВ не по току пика, а по общей площади под анодными электроположительными пиками, зависящими от ее концентрации в растворе. Правильность методики оценивалась методом «введено-найдено», а также участием в межлабораторном сопоставительном анализе стандартных образцов состава медного и никелевого шламов, подготовленных для аттестации Красноярским исследовательским центром металлургических технологий и сертификации ОАО «Сибцветметниипроект».

Разработана методика ИВ-определения платины в интервале определяемых содержаний 0.01 – 500 мг/кг в биологических объектах, содержащих цисплатин. Работа осуществлялась совместно с НИИ онкологии ТНЦ СО РАМН г. Томска. Проводилось изучение способности полиакриламидного геля, пропитанного цисплатином, накапливать и выделять цисплатин в окружающие ткани. Для этого была проведена серия экспериментов по определению платины в различных органах онкологических больных. Оценка распределения платины по тканям у больных раком легкого, прошедших курс химиотерапии, проводилась в околоопухолевых тканях и крови онкологических больных. Полученные результаты использованы в НИИ онкологии в диагностике лечения онкобольных и при разработке схемы химиотерапии совместно с облучением, где платина выступает как радиосенсибилизатор.

**На защиту выносятся:**

- экспериментальные данные по характеру изменения вольтамперограмм электроокисления бинарного осадка Pt-Hg от различных факторов и интерпретация фазового состава электрохимического осадка платина-ртуть на поверхности графитового электрода;

- результаты ИВ-определения платины по площади под анодными электроположительными пиками в стандартных образцах состава медных и никелевых шламов в сравнении с данными, полученными в результате межлабораторного сопоставительного анализа;

- способ восстановления золота (III) до металла фотогенерированным Fe (II) и методика определения платины в золоторудном сырье после восстановления золота (III);

- результаты ИВ-определения платины в золоторудном сырье после восстановления золота (III) в сравнении с данными других методов анализа;

- методика ИВ-определения платины в биологических объектах, содержащих цисплатин и результаты ИВ-определения платины в различных биологических объектах.

**Апробация работы.** Основные результаты работы в период выполнения докладывались и обсуждались на всероссийских и международных конференциях и симпозиумах: на II Международном симпозиуме “Золото Сибири” (Красноярск, 2000); научно-практической конференции «Химия и технология лекарственных препаратов и полупродуктов» (Новокузнецк, 2002); II всероссийской научной конференции “Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий” (Томск, 2002); Международном симпозиуме “Фазовые превращения в твердых растворах и сплавах” (Сочи, 2003); III Общероссийской научной конференции с международным участием (Сочи, 2003); III Общероссийской научной конференции с международным участием (Греция, 2003), а также на научных семинарах кафедры физической и аналитической химии Томского политехнического университета.

К апробации работы следует отнести также участие в межлабораторном аттестационном анализе стандартных образцов состава медного и никелевого шламов, подготовленных для аттестации Красноярским исследовательским центром металлургических технологий и сертификации ОАО «Сибцветметниипроект».

**Публикации.** По содержанию диссертационной работы опубликована 21 работа, в том числе 10 статей в трудах международных симпозиумов и конференций, 4 статьи в рецензируемых журналах и 7 тезисов докладов.

**Объем и структура работы.** Диссертация изложена на 120 страницах машинописного текста, включая 13 таблиц, 25 рисунков и состоит из введения, пяти глав, выводов, приложения и списка литературы из 155 наименований.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Платина относится к рассеянным элементам, ее содержание в горных породах находится в пределах  $10^{-7} - 10^{-3} \%$ . В **первой главе** приведен обзор работ, посвященных различным аспектам определения платины в минеральном сырье и биологических объектах, а также вопросы фазового состава и механизмы электроокисления компонентов из бинарных осадков.

Во **второй главе** диссертационной работы описана методика эксперимента, дана характеристика используемой в работе аппаратуры, состав и качество используемых растворов и реактивов.

### **Особенности вольтамперограмм электроокисления бинарного сплава платина-ртуть**

Метод инверсионно-вольтамперометрического определения платины включает электроконцентрирование осадка Pt-Hg на поверхность графитового электрода (ГЭ). Пик при потенциале  $+0.10 \text{ В}$ , регистрируемый на анодной вольтамперной кривой, соответствует процессу электроокисления ртути осажденной на поверхность ГЭ (фазовый пик ртути). При электроокислении осадка Pt-Hg в анодной области потенциалов происходит селективное окисление ртути из бинарного сплава. При этом на вольтамперной кривой регистрируется пик при потенциале  $+0.35 \text{ В}$  (рис. 1, кр. 1), величина которого зависит как от

концентрации ионов платины (IV), так и от концентрации ионов ртути (II) в растворе. В третьей главе приведены результаты исследования поведения вольтамперограмм электроосаждения бинарного сплава платина-ртуть от различных факторов. При электроокислении бинарного осадка платина-ртуть с различными соотношениями платины и ртути нами наблюдались вольтамперные кривые, на которых присутствовало несколько электроположительных пиков (рис. 1, кр. 2, 3).

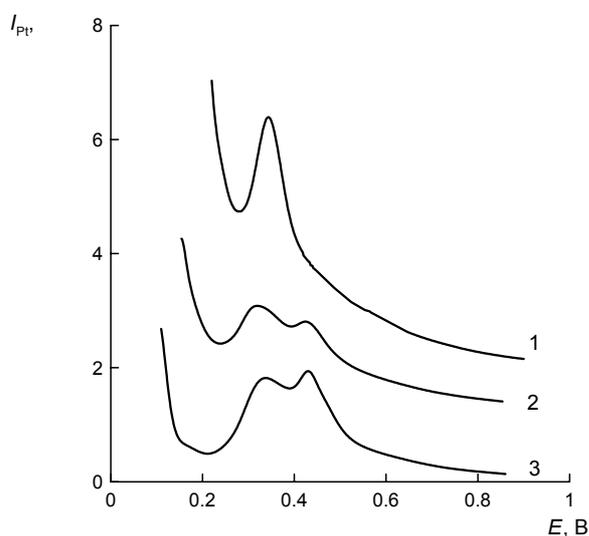


Рис. 1. Вольтамперная кривая электроокисления осадка Pt – Hg на поверхности ГЭ. Фон – 1 М HCl,  $C_{\text{Hg}} = 1.34$  мг/л. 1 –  $C_{\text{Pt}} = 0.06$  мг/л, 2 –  $C_{\text{Pt}} = 0.12$  мг/л, 3 –  $C_{\text{Pt}} = 0.16$  мг/л

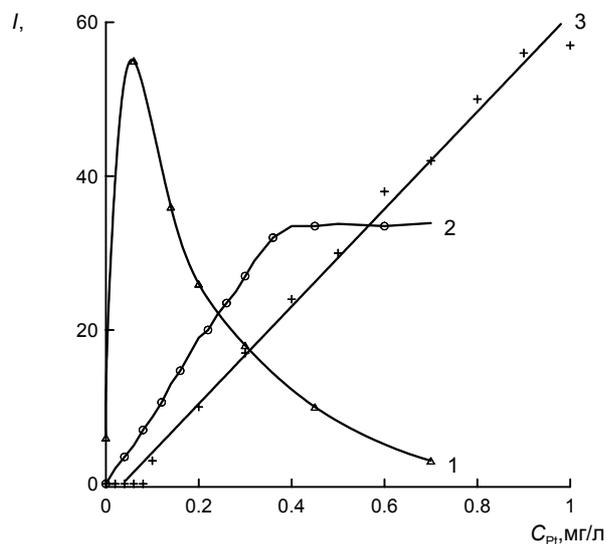


Рис. 2. Зависимость тока пика электроокисления фазовой ртути (1) и тока пика ртути из сплава Pt-Hg при  $E = 0.35$  В (2) и при  $E = 0.43$  В (3) от концентрации ионов  $\text{PtCl}_6^{2-}$  в растворе.  $C_{\text{Hg}}^{2+} = 1.34$  мг/л

Токи анодных пиков сложным образом зависят как от концентрации платины (IV), так и от концентрации ртути (II) в растворе.

Как видно из рис. 2, ток пика фазовой ртути сначала увеличивается при добавлении платины (IV) в раствор для электроосаждения осадка, а затем экспоненциально уменьшается (рис. 2, кр. 1). При исчезновении на анодных вольтамперограммах пика электроокисления фазовой ртути пик при потенциале  $+0.35$  В перестает зависеть от концентрации ионов платины (IV) в растворе. При этом на градуировочном графике наблюдается площадка предельного тока (рис. 2, кр. 2). Градуировочный график второго электроположительного пика не выходит из начала координат (рис. 2, кр. 3) и тоже имеет площадку предельного тока, но при большей концентрации платины в осадке.

Причина столь сложного характера изменения тока электроокисления фазового пика ртути (рис. 2, кр. 1) обсуждалась в ряде более ранних наших работ и работах Н. Ф. Захарчук. Было показано, что электроокисление ртути (II) с поверхности ГЭ происходит неполно. Предполагается, что это связано с образованием на поверхности ГЭ сложных соединений углерода со ртутью. При введении платины в электролитический осадок на поверхности электрода появляется атомарный и молекулярный водород в области потенциалов электролиза  $-1.0$  В. На катодных вольтамперных кривых при этом фиксируется

каталитическая волна восстановления водорода. Водород способен восстанавливать ртуть из комплексов с углеродом до металла, что способствует более полному окислению ее с поверхности ГЭ. Кулонометрический анализ, проведенный нами, показал, что начальное количество ртути на поверхности ГЭ, соответствует точке пересечения экспоненты с осью ординат.

Было выяснено, что состав фона мало влияет на характер вольтамперограмм. На анодных вольтамперных кривых на фоне  $\text{HClO}_4$  (рис. 3) и  $\text{KNO}_3$  также регистрируются фазовый пик ртути и два более электроположительных пика, величина которых растет с введением добавки ионов платины (IV) в раствор. Кроме того, как и в случае солянокислого фона, фазовый пик ртути при внесении в раствор добавки платины (IV) уменьшается.

Процесс окисления ртути из бинарного сплава платина-ртуть фиксировался на вольтамперных кривых при всех концентрациях  $\text{KCl}$  (0.01 М – 1 М). С увеличением концентрации хлорид-ионов происходит изменение формы анодных вольтамперограмм и смещение потенциалов максимумов в катодную область потенциалов. Этот факт вполне понятен, так как при окислении ртути происходит образование ее хлоридных комплексов в растворе. Кроме того, с увеличением концентрации хлорид-ионов в растворе происходит более четкое разделение пиков. Изменение состава электролита (накопление в фоне  $\text{KCl}$  или  $\text{HCl}$  и перенос в фон  $\text{KNO}_3$  на стадии успокоения) не изменяет число электроположительных пиков на вольтамперограмме. Данный факт указывает на то, что изменение в растворе концентрации комплексообразователя не изменяет общего вида вольтамперных кривых.

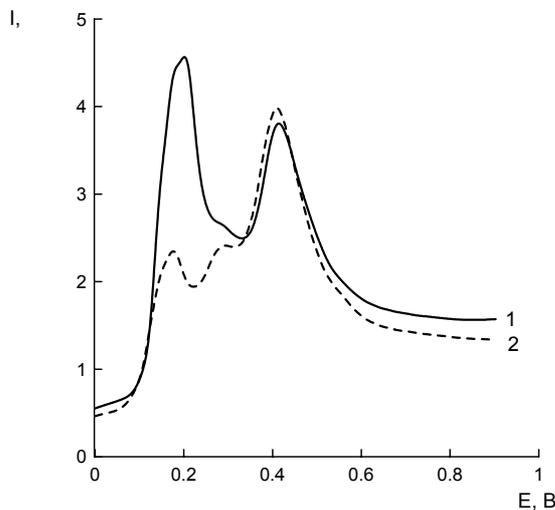


Рис. 3 Вольтамперная кривая электроокисления осадка Pt-Hg на поверхности ГЭ на фоне 0.4 М  $\text{HClO}_4$ .  $C_{\text{Hg}} = 1.34$  мг/л. 1 –  $C_{\text{Pt}} = 0.08$  мг/л 2 –  $C_{\text{Pt}} = 0.12$  мг/л

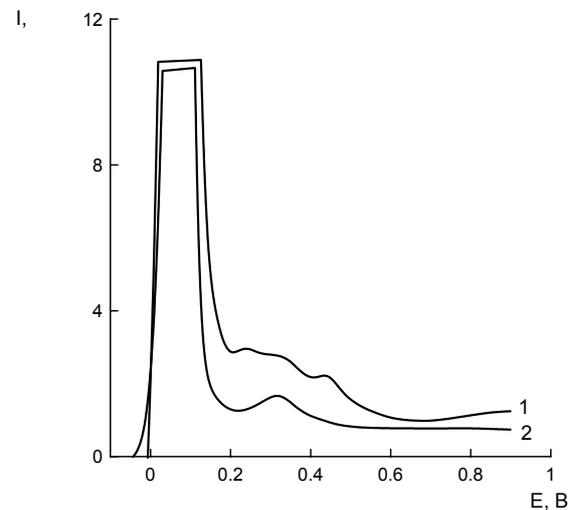


Рис. 4 Вольтамперная кривая электроокисления осадка Pt-Hg на поверхности ГЭ при вращении  $n = 1500$  об/мин (1) и без вращения во время развертки (2)

Если бы электроположительные пики отвечали процессу равномерного электроокисления компонентов из сплава платина-ртуть, то суммарная площадь под всеми пиками, зависящими от концентрации платины (IV), была бы больше, чем количество электричества, связанное с уменьшением пика фазовой ртути.

Проведенные кулонометрические измерения показали, что суммарное количество электричества под всеми пиками не зависит от соотношения компонентов Pt-Hg в осадке. Подобное явление возможно только в том случае, если электроположительные пики в системе платина-ртуть обусловлены процессом селективного растворения ртути.

Исследование процессов электроокисления осадка на вращающемся электроде выявило новую особенность вольтамперной кривой: в области близкой к процессу электроокисления ртути появляется еще один (третий) пик – волна<sup>2</sup> (рис. 4).

Постоянство суммарной площади под пиками, а также близость потенциалов их максимумов друг к другу позволяют выдвинуть предположение, что дополнительные пики возникают на анодной вольтамперной кривой при окислении осадка Pt-Hg за счет окисления ртути из разных по составу ИМС. Если это предположение, верно, то должна наблюдаться корреляционная зависимость между термодинамическими потенциалами пиков электроокисления ртути из сплава с платиной и экспериментальными значениями потенциалов этих пиков.

С целью установления корреляционной зависимости между термодинамическими рассчитанными значениями потенциалов электроокисления ртути из ИМС с платиной относительно фазового пика ртути и экспериментальными значениями изменения этих потенциалов, нами рассчитаны значения смещения потенциалов.

Для оценки величины смещения потенциала пика электроокисления ртути из ИМС была предпринята попытка оценить парциальную энтальпию образования  $\Delta H_f$  связи Pt-Hg, с использованием подхода, предложенного Кубашевским, и основанного на изменении координационного числа атома металла  $C_A^*$  при образовании соединения.

Для вычисления величины смещения потенциала электроокисления компонента из сплава по соотношению:  $\Delta E = -\Delta G / nF$ , необходимо знать происходящее при этом уменьшение парциальной молярной свободной энергии осаждаемого вещества  $\Delta G$ . Вычисление величины  $\Delta G$  осуществляется по данным дифференциальных теплот смешения по соотношению:  $\bar{G} = \bar{H} - T\bar{S}$ . Для того чтобы перейти от теплот смешения к изменению свободной энергии, необходимо знать изменение энтропии при смешении  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ . Для одного моля сплава имеем  $\Delta S = -R[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)]$ , где  $x$  – концентрация компонента, выраженная в молярных долях.

Платина имеет кубическую гранецентрированную, а ртуть гексагональную решетку. В гранецентрированной и гексагональной структурах каждый атом окружен двенадцатью ближайшими атомами, находящимися на расстоянии  $2r_A$ , и шестью атомами, отстоящими на расстоянии  $2r_A\sqrt{2}$ . Если металл А образует новую фазу с металлом В, атомы А оказываются окружены атомами А и В, находящимися соответственно на расстоянии  $d_A$  и  $d_{AB}$ . Если эти расстояния

<sup>2</sup> Три пика (в некоторых случаях только перегибы) появлялись и на вольтамперограммах электроокисления осадка Pt-Hg на других фонах

меньше, чем соответствующие атомные радиусы, т.е.  $d_A < 2r_A$ , то «эффективное» координационное число  $C_A^*$  будет вычисляться по формуле:

$$C_A^* = \sum \frac{2r_A}{d_A} C_A + \sum \frac{(r_A + r_B)}{d_{AB}} C_{AB}$$

При  $d_A > 2r_A$  и  $d_{AB} > (r_A + r_B)$  атом А взаимодействует с частицами только на расстояниях  $\leq 2r_A\sqrt{2}$ ; соответствующее максимальное расстояние для связей А – В составляет  $(r_A + r_B)\sqrt{2}$ . В этом случае поправка для получения «эффективных» координационных чисел из истинных:

$$C_A^* = \sum \frac{2(2r_A) - d_A}{(\sqrt{2} - 1)2r_A} C_A + \sum \frac{2(r_A + r_B) - d_{AB}}{(\sqrt{2} - 1)(r_A + r_B)} C_{AB}$$

Такое же соотношение применимо и к атомам элемента В. В связи с этими допущениями  $\Delta H_f$  становится равной отрицательному произведению процентного увеличения эффективного координационного числа и теплот испарения компонентов:

$$-\Delta H_f = \frac{x_A \cdot \Delta H_A^{исп} (C_A^* - C_A^{мет})}{C_A^{мет}} + \frac{x_B \cdot \Delta H_B^{исп} (C_B^* - C_B^{мет})}{C_B^{мет}}$$

Диаграмма состояния платина-ртуть указывает на возможность существования трех интерметаллических соединений: PtHg<sub>4</sub>, PtHg<sub>2</sub> и PtHg. Поэтому расчет величины смещения потенциалов пиков электроокисления ртути из бинарного сплава Pt-Hg относительно фазового пика ртути проводили для этих ИМС по вышеприведенным уравнениям.

Значение	PtHg	PtHg <sub>2</sub>	PtHg <sub>4</sub>
$\Delta E_{теор., B}$	0.078	0.230	0.180
$\Delta E_{эксп., B}$	0.120	0.330	0.250
$E_{эксп., B}$	0.220	0.430	0.350

Таблица 1  
Рассчитанные и экспериментальные значения смещения потенциалов пиков окисления ртути из ИМС Pt-Hg относительно фазового пика ртути

В табл. 1 представлены рассчитанные значения смещения потенциалов пиков окисления ртути из ИМС относительно пика окисления фазовой ртути. По рассчитанным данным потенциала смещения можно сделать выводы о порядке положения различных ИМС на вольтамперограмме, т.е. рассчитанные значения смещения потенциалов пиков ртути из ИМС могут быть доказательством очередности их расположения на вольтамперных кривых.

На рис. 5 показана корреляционная зависимость между термодинамически рассчитанными равновесными потенциалами электроокисления ртути для данных ИМС с платиной относительно фазового пика ртути и экспериментальными значениями изменения этих потенциалов.

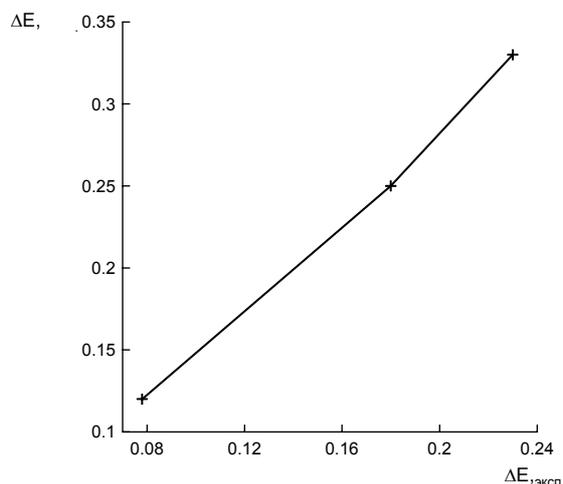


Рис. 5 Корреляционная зависимость между значениями термодинамически рассчитанных равновесных потенциалов электроокисления ртути для данных ИМС с платиной относительно фазового пика ртути и экспериментальными значениями изменения этого потенциала

Таким образом, нами показано, что, имея данные о фазовом составе сплава, образующегося при электроосаждении, можно предсказать характер вольтамперной кривой при анодном селективном окислении компонента из бинарного сплава, в т.ч. количество и потенциалы пиков окисления компонентов, причем не только для бинарных систем платины, но и для любых других систем.

### Особенности расчета концентрации платины с большими ее содержаниями в анализируемых образцах

В связи с открытым нами явлением появления на кривых анодного окисления одновременно нескольких электроположительных пиков, количественная оценка платины по току пика затруднена. Для количественной оценки содержания платины в анализируемой пробе рекомендуется использовать величину суммарной площади  $S$  под всеми электроположительными пиками, пропорциональными концентрации платины (рис. 6).

В табл. 2 представлены результаты определения платины методом «введено-найдено» при различных способах оценки ее содержания.

Как видно из данных таблицы, определение платины по суммарной площади под всеми электроположительными пиками позволяет проводить анализ ее содержания с минимальной ошибкой. Относительная ошибка определения концентрации платины данным способом составляет 3 – 8 %.

Таблица 2. Результаты определения содержания платины по разным полезным сигналам в методе ИВ

Введено, мг/кг	Найдено, мг/кг				по суммарной площади под всеми пиками
	по току пика		по площади под каждым из пиков		
	пик при $E = 0.35 \text{ В}$	пик при $E = 0.43 \text{ В}$	пик при $E = 0.35 \text{ В}$	пик при $E = 0.43 \text{ В}$	
1	2.386	1.213	0.627	0.383	1.090
1.3	2.100	0.520	4.610	0.160	1.196
2.6	3.218	1.591	5.562	1.512	2.451

При построении графика зависимости суммарной площади под пиками от содержания платины (IV) в растворе получается прямая, выходящая из начала координат (Рис. 7).

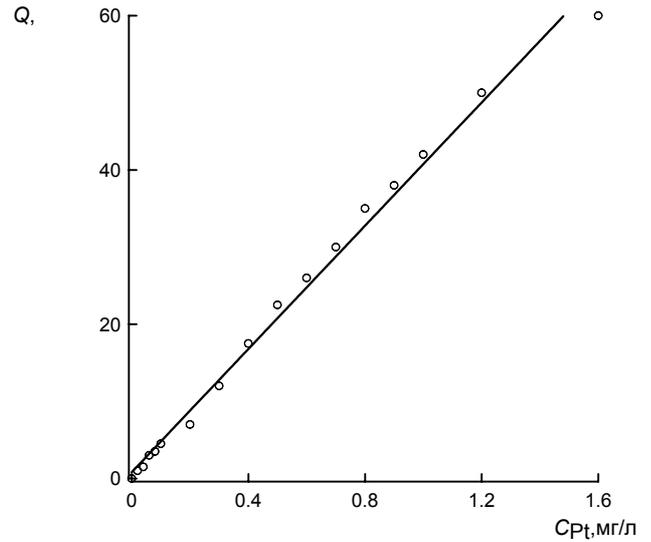
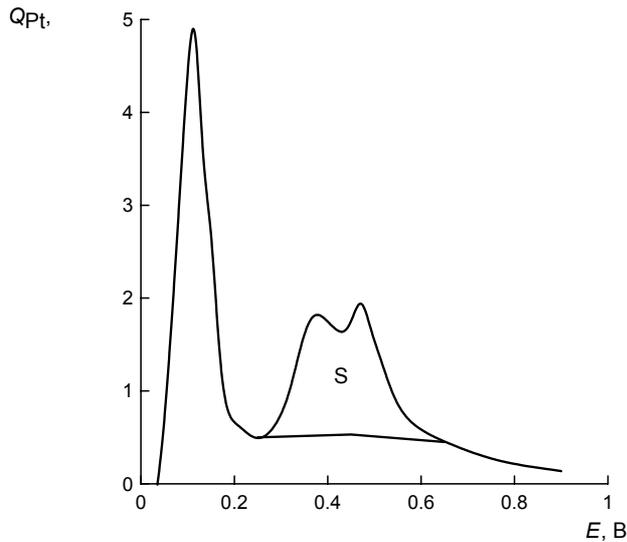


Рис. 6. Схематичное изображение площади под электроположительными пиками электроокисления осадка Pt-Hg, используемой при расчете содержания платины  $C_{Hg} = 1.34$  мг/л,  $C_{Pt} = 0.2$  мг/л

Рис. 7. Зависимость величины количества электричества под анодными электроположительными пиками от концентрации Pt (IV) в растворе.  $C_{Hg} = 1.34$  мг/л

Правильность методики оценивалась участием в межлабораторном сопоставительном анализе стандартных образцов состава никелевого (1) и медного (2) шламов, подготовленных для аттестации Красноярским исследовательским центром металлургических технологий и сертификации «Сибцветметниипроект» (табл. 3).

Таблица 3 Результаты аттестационного анализа стандартных образцов медного и никелевого шламов

	Концентрация платины, мг/кг								
	КЗЦМ	Норни кель	ИЦ МТиС	ЦНИ ГРИ	ГЕОХИ	Гипро никель	Ирги редмет	Томск	ПЗЦМ
1	0.345	0.355	0.33	0.322	0.348	0.351	0.319	0.498 0.378*	0.327 0.345
2	0.604	0.608	0.576	0.442	0.398	0.596	0.526	0.451 0.555*	0.603 0.581

Результаты ИВ-определения платины по площади под пиками помечены \*.

### Особенности процесса электроокисления осадков Pt-Au-Hg на поверхности ГЭ

Электроокисление осадка ртуть-золото на поверхности ГЭ показало, что на вольтамперограмме наблюдается дополнительный анодный пик при тех же

потенциалах, что и пик электроокисления ртути из сплава Pt-Hg. Проведенные нами исследования по совместному электроокислению осадка Pt-Au-Hg на ГЭ показали, что при наличии золота в осадке происходит резкое увеличение тока пика при потенциале  $E = +0.35 \text{ В}$  (рис. 8, кр. 2) и результаты ИВ-определения платины в присутствии ионов золота (III) получаются завышенными.

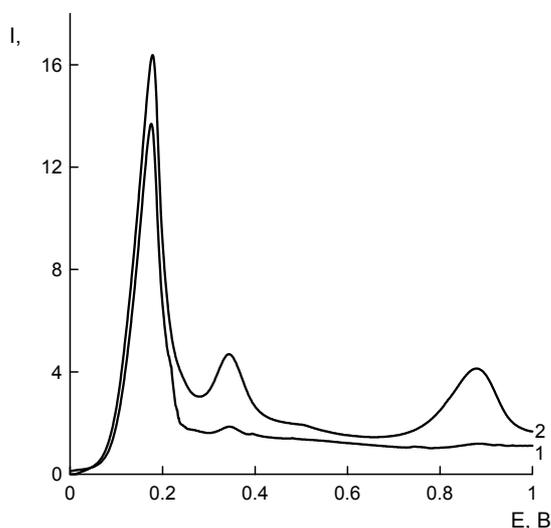


Рис. 8. Вольтамперная кривая электроокисления осадка Pt-Au-Hg на поверхности ГЭ  $C_{\text{Hg}} = 1.34 \text{ мг/л}$ : 1 –  $C_{\text{Pt}} = 0.04 \text{ мг/л}$ , 2 –  $C_{\text{Au}} = 0.06 \text{ мг/л}$  и  $C_{\text{Pt}} = 0.04 \text{ мг/л}$

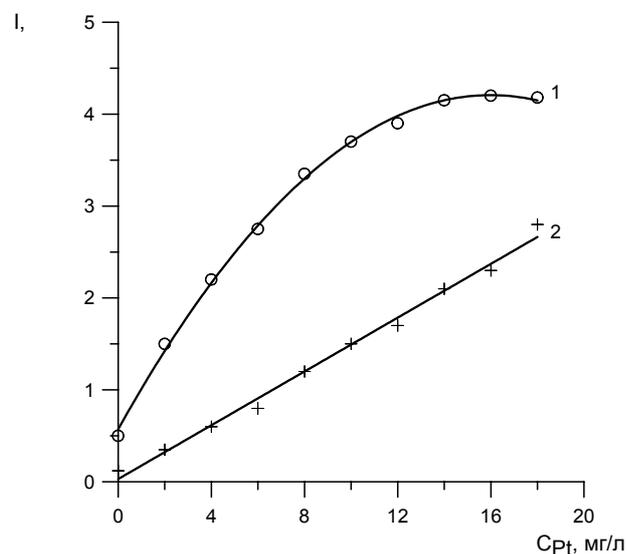


Рис. 9. Зависимость величины тока пика окисления ртути из сплава Pt-Au от концентрации  $\text{PtCl}_6^{2-}$  в растворе  $C_{\text{Hg}} = 1.34 \text{ мг/л}$ : 1 –  $C_{\text{Au}} = 0.2 \text{ мг/л}$ , 2 –  $C_{\text{Au}} = 0.01 \text{ мг/л}$

При небольших содержаниях ионов золота (III) в растворе (менее  $0.03 \text{ мг/л}$ ), характер градуировочного графика для платины не изменяется (рис. 9, кр. 2). С увеличением концентрации золота (III) (более  $0.05 \text{ мг/л}$ ) ток анодного пика при  $E = 0.35 \text{ В}$  не пропорционален содержанию платины (IV) в растворе.

### Способ восстановления золота (III), в растворах, содержащих платину (IV)

Для устранения мешающего влияния ионов золота (III), нами предложен способ его восстановления до металла железом (II), фотогенерируемым в растворе из железа (III) и щавелевой кислоты.

В случае если потенциал восстановителя будет отрицательнее окислительно-восстановительного потенциала пары  $[\text{MeL}_x]^y/\text{Me}^0$ , то становится термодинамически возможным электрохимическое восстановление комплексных ионов благородных металлов данным восстановителем. При этом стандартное изменение энергии Гиббса должно быть отрицательным:  $\Delta G = -zF\Delta E < 0$ , где

$\Delta G$  – убыль свободной энергии Гиббса, кДж;

$z$  – количество электронов, принявших участие в реакции;

$F$  – число Фарадея;

$\Delta E$  – разность окислительно-восстановительных потенциалов восстановителя и окислителя.

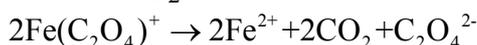
Из этого уравнения следует, что чтобы величина  $\Delta G$  была отрицательной, разность потенциалов должна иметь положительную величину:

$$\Delta E = E_{\text{MeCl}_4^+/\text{Me}^0} - E_{(\text{восст.})} > 0.$$

Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы систем  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{AuCl}_4^-/\text{Au}^0$  и  $\text{PtCl}_6^{2-}/\text{Pt}^0$  соответственно равны: + 0.771; + 0.99; + 0.708 В (н.в.э.) Эти данные показывают, что двухвалентное железо не является восстановителем для хлоридных комплексов платины (IV), в то же время является хорошим восстановителем хлоридных комплексов золота (III).

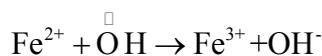
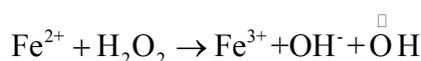
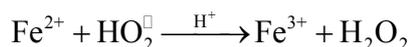
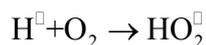
При фотолизе кислых водных растворов комплексов Fe (II) с карбоновыми и оксикислотами (типа RCOOH) светом с  $\lambda = 254$  нм происходит количественное окисление Fe (II) до Fe (III) и образуются свободные радикалы от лигандов:  $\text{C}_2\text{O}_4^*$ . В свою очередь Fe (III) в присутствии щавелевой кислоты восстанавливается до Fe (II) с постоянным квантовым выходом. Элементарный акт фотохимической реакции заключается во внутрикомплексном переносе электрона от лиганда к иону Fe (III), в результате чего образуется Fe (II) и свободные радикалы.

Свет длиной волны  $\lambda = 254$  нм приводит к разрушению комплекса Fe (III) с образованием Fe (II) и выделением  $\text{CO}_2$ :

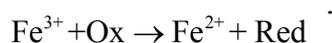
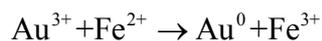


Ион  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  с избытком железа (III) снова образует монооксалатный комплекс, который разлагается по той же схеме. Таким образом, вся щавелевая кислота в этой реакции окисляется до  $\text{CO}_2$ , и в растворе образуется эквивалентное количество Fe (II).

В присутствии  $\text{O}_2$  квантовый выход образования Fe (III) выше, чем в растворах, не содержащих кислорода. Вероятно, это связано с протеканием процессов:



Таким образом, из вышесказанного видно, что первоначально в раствор вводится Fe (II), которое фотогенерируется в анализируемом растворе из Fe (III) с оксалатом. Восстановление ионов золота (III) в растворе происходит фотогенерированным Fe (II):



Комплекс этих фотохимических процессов способствует значительному снижению времени восстановления золота (III), не приводя к восстановлению платины до металла. Преимуществом данного способа является цикличность реакции, в результате которой происходит постоянная генерация Fe (II), являющегося восстановителем ионов золота (III).

Исследование влияния кислот показало, что ионы золота (III) восстанавливаются полностью лишь в присутствии щавелевой, лимонной и муравьиной кислот. Коэффициент чувствительности определения платины в наших экспериментах максимален при восстановлении золота в присутствии щавелевой кислоты. Экспериментально установлено, что оптимальное соотношение железа (II) и щавелевой кислоты составляет 1:1.

Исследование зависимости полноты фотохимического восстановления золота (III) железом (II) от времени УФО показало, что полное восстановление золота (III) происходит за 10 – 15 мин., в то время как без УФО этот процесс протекает 3 часа и более. Введение дополнительной операции УФО для устранения мешающего влияния золота (III) незначительно увеличивает время ИВ-определения платины.

Оценку правильности результатов исследований по определению платины в золоторудном минеральном сырье проводили методом введено-найдено на модельных растворах. Сравнение данных по определению платины в растворе, содержащем золото (III) без его восстановления и в растворах после удаления золота (III), показало, что случайная и систематическая составляющая погрешности при определении платины в растворах после восстановления золота (III) снижаются.

Таблица 4. Результаты определения платины в керновых групповых пробах Воронцовского золоторудного месторождения

Материал	Интервал опробования, м	$C_{Pt}$ , % РФА	$C_{Pt}$ , % ИВ с УФО	$C_{Pt}$ , % ИВ без УФО
Березит по кремнистому туфпесчанику	78.2 – 84.65	$6.4 \cdot 10^{-5}$	$5.1 \cdot 10^{-5}$	$7.5 \cdot 10^{-6}$
То же	84.65 – 89.4	–	$5.2 \cdot 10^{-5}$	$1.07 \cdot 10^{-3}$
Березит по скарну	89.4 – 92.7	$2.76 \cdot 10^{-5}$	$2.7 \cdot 10^{-5}$	$2.24 \cdot 10^{-5}$
Брекчия известняка окварцованная	92.7 – 97.65	–	$1.6 \cdot 10^{-5}$	$1.1 \cdot 10^{-3}$
То же	97.65 – 102.3	$6.5 \cdot 10^{-5}$	$4.6 \cdot 10^{-5}$	$7.38 \cdot 10^{-5}$
Тектонит по березиту	102.3 – 107.0	–	$2.1 \cdot 10^{-5}$	$5.8 \cdot 10^{-4}$
Известняк окварцованный	107.0 – 112.3	$1.41 \cdot 10^{-4}$	$2.3 \cdot 10^{-4}$	$2.21 \cdot 10^{-4}$
Аргиллизит	50.6 – 55.5	$1.22 \cdot 10^{-4}$	$2.2 \cdot 10^{-4}$	$2.05 \cdot 10^{-3}$
То же	55.5 – 61.0	–	$2.7 \cdot 10^{-4}$	$1.4 \cdot 10^{-3}$
То же	61.0 – 66.0	$7.9 \cdot 10^{-5}$	$6.7 \cdot 10^{-5}$	$1.07 \cdot 10^{-3}$

Нами проведено ИВ-определение платины в керновых групповых пробах Воронцовского золоторудного месторождения. Полученные данные были

сопоставлены с данными рентгенофлуоресцентного метода анализа и данными ИВ-определения платины в этих же пробах, но без операции восстановления золота (III). Из табл. 4 видно, что результаты ИВ-определения платины без удаления золота (III) завышены в пробах с большим содержанием золота. В пробах, где содержание золота небольшое, результаты ИВ-определения платины совпадают. Результаты рентгенофлуоресцентного метода анализа и ИВ-определения после фотохимического восстановления золота сопоставимы.

### **Определение платины методом инверсионной вольтамперометрии в биообъектах**

В главе 5 методом ИВ изучена способность различных биологических материалов концентрировать платину, входящую в состав цисплатина, применяемого при лечении онкобольных.

Навеску пробы переводили в минеральную форму путем «мокрого» озоления. Для этого пробу массой 0.1 – 0.25 г. высушивали при  $(110 \pm 10)^\circ\text{C}$  до постоянной массы, и обрабатывали 3.0 мл перегнанной  $\text{HNO}_3$ . Повторную обработку пробы проводили смесью 2.0 мл  $\text{HNO}_3$  и 1.0  $\text{H}_2\text{O}_2$  с добавлением 1.0 мл бидистиллята. Раствор выпаривали при  $80^\circ\text{C}$  досуха. Обработку пробы 1.0 мл  $\text{H}_2\text{O}_2$  повторяли до полного удаления угольных включений. Осадок охлаждали до комнатной температуры, растворяли в 2.0 мл смеси  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  (1:3), выпаривали, обрабатывали перегнанной  $\text{HCl}$  при нагревании до  $70 - 80^\circ\text{C}$  и выпаривали до влажных солей. Из подготовленного по такой методике образца платина переходит в форму  $\text{PtCl}_6^{2-}$ , идентичную ее форме нахождения в стандартных растворах.

Приготовленную пробу перед анализом разбавляли до 10 мл раствором 1 М  $\text{HCl}$ . Из полученного минерализата для определения платины отбирали аликвоту объемом 1.0 – 3.0 мл. Определение платины (IV) проводили на фоне 1 М  $\text{HCl}$ . Время накопления варьировали в зависимости от содержания платины (IV) в интервале 120 – 180 с.

На содержание платины (IV) исследовался полиакриламидный гель, используемый в данном случае в качестве протеза молочной железы после ее хирургического удаления у больных, перенесших рак груди. Гель перед имплантацией пропитывался раствором цисплатина. ИВ-определение платины проводилось для изучения способности геля накапливать цисплатин и выделять его в окружающие ткани и другие органы организма.

ИВ-определение содержания платины проводили путем электроконцентрирования платины (IV) совместно со ртутью (II) на поверхность ГЭ. Расчет концентрации платины проводили по площади под электроположительными пиками, зависящими от содержания платины (IV) в анализируемом растворе. Линейная зависимость между количеством электричества под пиками и концентрацией платины наблюдается в диапазоне концентраций от 0.02 мг/л до 1.45 мг/л, при ведении в раствор 1.34 мг/л ртути (II). Предел обнаружения, рассчитанный по  $3\sigma$ -критерию ( $C_{\min, p}$ ) равен 0.026 мг/л. Нижняя граница определяемых содержаний составляет 0.019 мг/л.

Проведенные исследования показали, что максимальное содержание платины (IV) обнаружено в почках (159.00 мг/л), что, по-видимому, обусловлено процессом вывода препарата из организма посредством данного органа. Наименьшее содержание платины (IV) обнаружено в крови (3.06 мг/л). Полученные данные хорошо согласуются с предположениями медиков о распределении цисплатина по организму больных раком груди, прошедших курс химиотерапии.

Разработанная методика была применена для изучения распределения по организму платины, вводимой в качестве радиосенсибилизатора в виде препарата цисплатин в биологические ткани больных раком легкого III стадии во время сеанса интраоперационного облучения. Объектами исследования служили образцы опухоли, регионарных лимфатических узлов, периферической крови и легочной ткани у больных раком легкого III стадии.

Анализ объектов исследования показал, что при внутривенном введении цисплатина наибольшая концентрация платины содержалась в опухолевой ткани ( $29.9 \pm 0.081$  мг/кг), затем в регионарных лимфатических узлах ( $3.7 \pm 0.247$  мг/кг) и наименьшее количество в легочной ткани ( $1.7 \pm 0.117$  мг/кг) и периферической крови ( $0.8 \pm 0.086$  мг/кг).

Полученные результаты содержания платины в исследованных объектах, позволили скорректировать дозу введения препарата, подтвердить предположение о правильности разработанной схемы внутривенного введения цисплатина, которая обеспечивает адресное поступление радиосенсибилизатора в опухоль и позволяет добиться максимального насыщения препаратом опухолевых клеток, в сравнении с легочной тканью и кровью. Это позволило усилить лучевое воздействие интраоперационной лучевой терапии на зоны регионарного метастазирования, и таким образом улучшить результаты комбинированного лечения за счет сокращения количества локорегионарных рецидивов и увеличения продолжительности безрецидивного периода.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Изучен процесс электроокисления ртути из бинарной системы платина-ртуть при различных соотношениях платины и ртути в электролитическом осадке. Показано, что на поверхности графитового электрода формируются различных по составу ИМС платины и ртути, электроокисление которых приводит к появлению на вольтамперных зависимостях мультипиков.
2. Выявлена корреляционная зависимость между термодинамически рассчитанными значениями изменения потенциала электроокисления ртути из ИМС с платиной относительно фазового пика ртути и экспериментальными значениями этих потенциалов.
3. Для количественной оценки содержания платины в анализируемой пробе при наличии мультипиков, рекомендуется использовать величину суммарной площади под всеми электроположительными пиками. Правомерность проведения измерения платины по площади под электроположительными пиками окисления ртути из ИМС с платиной, показана при анализе стандартных образцов состава медного и никелевого шламов. Результаты аналитических измерений

сопоставлены с результатами других методов анализа при участии в межлабораторном сопоставительном анализе стандартных образцов.

4. Разработан способ восстановления золота (III) фотогенерированным железом (II) в растворах, содержащих платину (IV). Показано, что в реальных пробах 10-кратные и более избытки золота (III) восстанавливаются до металла за время 10 – 15 минут.

5. Разработана методика определения платины в золоторудном минеральном сырье. Показано, что введение дополнительной операции фотохимического восстановления золота (III) улучшает метрологические характеристики определения платины (IV). Правильность результатов аналитических измерений платины (IV) в золоторудном сырье подтверждена проведением сопоставления результатов с результатами определением платины рентгенофлуоресцентным методом анализа.

6. Разработана методика определения платины в биологических объектах (кровь, легкие, печень, опухоли и др.). Разложение органической составляющей проводилось путем “мокрого” озонирования пробы. Предел обнаружения, рассчитанный по  $3\sigma$ -критерию ( $C_{min, p}$ ) равен 0.026 мг/л. Нижняя граница определяемых содержаний составляет 0.019 мг/л. Линейная зависимость между количеством электричества под пиками и концентрацией платины наблюдается в диапазоне концентраций от 0.02 мг/л до 1.45 мг/л при введении в раствор 1.34 мг/л ртути (II). Методика использовалась для изучения способности полиакриламидного геля, используемого в качестве имплантата груди, накапливать и выделять цисплатин в окружающие ткани.

7. Проведено исследование распределения платины методом ИВ по организму больных раком легкого после сеанса интраоперационной лучевой терапии. Найдено, что наибольшая концентрация платины (IV) находится в опухоли, что говорит о максимальном насыщении препаратом опухолевых клеток, в сравнении с легочной тканью и кровью. Это позволило скорректировать дозу введения препарата при использовании цисплатина в качестве радиосенсибилизатора у больных раком легкого III степени в сочетании с интраоперационной лучевой терапией и, таким образом, улучшить результаты комбинированного лечения за счет сокращения количества локорегионарных рецидивов и увеличения продолжительности безрецидивного периода.

#### **Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:**

1. Смышляева Е. А., Колпакова Н. А. Каминская О. В. Вольтамперометрическое определение платины в золоторудном сырье // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2002. Т. 45. № 3. С. 94 – 96.
2. Колпакова Н. А., Смышляева Е. А. Инверсионно – вольтамперометрическое определение ионов платины (VI) на графитовом электроде в золоторудном сырье // Актуальные проблемы аналитической химии. Тезисы всероссийской конференции, Москва, 11 – 15 марта 2002. Т. 2. С. 134 – 135.
3. Смышляева Е. А., Колпакова Н. А. Аналитические возможности метода инверсионной вольтамперометрии при определении платины в биообъектах

- //Материалы научно-практич. конф. «Химия и технология лекарственных препаратов и полупродуктов» Новокузнецк 27 июня. 2002 г. С. 174 – 177.
4. Гольц Л. Г., Колпакова Н. А., Смышляева Е. А.. Оптимальные условия фотохимического восстановления золота для определения платины в золоторудном сырье // Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий. Материалы II всероссийской научной конференции, Томск, 26 – 28 ноября. 2002 г. Томск: Изд-во ТПУ. 2002. Т. 2. С. 60 – 62.
  5. Смышляева Е. А., Колпакова Н. А.. Особенности электрохимического окисления осадков платина-ртуть на поверхности графитового электрода // Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий. Материалы II всероссийской научной конференции, Томск, 26 – 28 ноября. 2002 г. Томск: Изд-во ТПУ. 2002. Т. 2. С. 189 – 192.
  6. Колпакова Н. А., Смышляева Е. А. Избирательное фотохимическое восстановление золота железом с последующим определением платины // Материалы I Международной конференции молодых ученых и специалистов “Проблемы освоения недр в XXI веке глазами молодых” Москва 21 – 23 октября 2002. М.: ИПКОН РАН 2002. С. 116 – 117.
  7. Колпакова Н. А., Агеева Л. Д., Смышляева Е. А., Буйновский А. С. Использование УФ облучения растворов для разделения и концентрирования благородных металлов // Материалы Международного симпозиума “Разделение и концентрирование в аналитической химии” Краснодар. 6-11 октября 2002. С.63 – 64.
  8. Смышляева Е. А., Колпакова Н. А. Инверсионно-вольтамперометрическое определение платины в золоторудном сырье // Материалы Всероссийского Симпозиума “Геология, генезис и вопросы освоения комплексных месторождений благородных металлов”. Москва. 20 – 22 ноября 2002. М.: ООО “Связь-Принт” 2002. С. 379 – 381
  9. Колпакова Н. А., Каминская О. В., Смышляева Е. А. Определение платины методом инверсионной вольтамперометрии в золоторудном сырье // Материалы II Международного симпозиума “Золото Сибири: геология, геохимия, технология, экономика”. Красноярск. 4 – 6 декабря 2001. Кр-ск: КНИИГиМС. 2001. С.162 – 164
  10. Колпакова Н. А., Смышляева Е. А. Вольтамперометрическое определение платины в золоторудном сырье с предварительным фотохимическим восстановлением золота // Материалы IV Конгресса обогатителей стран СНГ. 19 – 21 марта 2003. Т. II. М.: Альтекс, 2003, С.203 – 204.
  11. Колпакова Н. А., Смышляева Е. А., Тузиков С. А., Дорошенко А. В. Определение платины методом инверсионной вольтамперометрии в биологических материалах // Журнал аналит. химии. 2003. Т. 60 № 3. С. 303 – 306
  12. Колпакова Н. А., Смышляева Е. А., Гольц Л. Г. Особенности фотохимического восстановления ионов золота в золоторудном сырье с последующим вольтамперометрическим определением платины // Направленное изменение физико-химических свойств минералов в процессах обогащения полезных ископаемых. Международное совещание. Плаксинские чтения. Июль. 2003. М.: Альтекс. 2003. С. 59 – 61.

13. Колпакова Н. А., Смышляева Е. А., Завьялов А. А., Добродеев А. Ю., Тузиков С. А., Антипов С. А. Определение платины методом инверсионной вольтамперометрии в биологических тканях у больных раком легкого // Известия ТПУ. 2003. № 4. С. 84 – 86.
14. Колпакова Н. А., Смышляева Е. А. ИВ-определение платины в золоторудном сырье с предварительным фотохимическим восстановлением ионов золота // Изв. ВУЗов. Геология и разведка. 2003. № 4. С. 50 – 52.
15. Смышляева Е. А., Колпакова Н. А. Некоторые особенности определения платины в минеральном сырье методом инверсионной вольтамперометрии // Ресурсовоспроизводящие, малоотходные и природоохранные технологии освоения недр. Материалы Второй международной конференции. Москва, 15 – 18 сентября 2003г. - М.: Изд-во РУДН, 2003, С.158 – 160.
16. Колпакова Н. А., Смышляева Е. А. Инверсионно-вольтамперометрическое определение платины в золоторудном сырье с предварительным фотохимическим восстановлением золота // Ресурсовоспроизводящие, малоотходные и природоохранные технологии освоения недр: Доклады Первой международной конференции, г. Москва, 16 – 18 сентября, 2002 г. М.: Изд-во РУДН 2003. С.220 – 224.
17. Колпакова Н. А., Смышляева Е. А. Интерметаллические соединения и твердые растворы в электролитических осадках Pt-Hg // Сборник трудов ОМА-2003. Международный симпозиум Фазовые превращения в твердых растворах и сплавах 2 – 5 сентября 2003 г. г. Сочи. С. 300 – 303.
18. Колпакова Н. А., Смышляева Е. А. Исследование способности различных органов поглощать цисплатин при химиотерапии опухолей // Успехи современного естествознания. 2003. № 10. С. 71 – 73.
19. Колпакова Н. А., Смышляева Е. А. Особенности процесса электрохимического окисления осадков Pt – Hg // Дагомыс. 1 – 3 октября 2003 г. Материалы III Общероссийской научной конференции с международным участием. Успехи современного естествознания. 2003. № 11. С. 98.
20. Добродеев А. Ю., Завьялов А. А., Тузиков С. А., Антипов С. А., Миллер С. В., Смышляева Е. А. Применение инверсионной вольтамперометрии для оценки распределения радиосенсибилизатора в зоне интраоперационной лучевой терапии у больных раком легкого // Новые диагностические и лечебные технологии в онкологии. Материалы Российской научно-практической конференции НИИ онкологии ТНЦ СО РАМН. 11 – 12 сентября 2003 г. Томск. 2003. С. 92-93.
21. Завьялов А. А., Тузиков С. А., Добродеев А. Ю., Миллер С. В., Антипов С. А., Смышляева Е. А. Определение концентрации цисплатина в биологических тканях у больных раком легкого // 1-ая Российская научно-практическая конференция «Торакальная онкология» 14 – 16 мая 2003 г. п. Ольгинка, Краснодарский край. Тезисы докладов. С. 33 – 34.