

На правах рукописи

Кудрина Юлия Вениаминовна

**СОРБЦИЯ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ СИЛИКАГЕЛЯМИ,
ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫМИ СЕРУ- И
СЕРУФОСФОРСОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ, И ЕЕ
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

02.00.02 – аналитическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Томск – 2005

Работа выполнена в лаборатории прикладной химии Научно-исследовательского инженерного центра «Кристалл» Красноярского государственного университета.

Научный руководитель: кандидат химических наук Лосев В.Н.

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Колпакова Н.А.

кандидат химических наук, доцент
Скворцова Л.Н.

Ведущая организация: Институт химии и химической
технологии СО РАН (г. Красноярск)

Защита состоится « 18 » мая 2005 г. в 14.30 час. на заседании диссертационного совета Д 212.269.04 при Томском политехническом университете по адресу 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, ТПУ, 2 корпус, химико-технологический факультет

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

Автореферат разослан « » _____ 2005 г.

Ученый секретарь диссертационного
совета канд. хим. наук

Гиндуллина Т.М.

Актуальность работы. Определение металлов платиновой группы в геологических и технологических образцах и объектах окружающей среды в большинстве случаев невозможно без их предварительного концентрирования и отделения от макрокомпонентов пробы. Среди методов концентрирования и выделения платиновых металлов наиболее эффективным является сорбционный, позволяющий проводить выделение платиновых металлов из больших объемов растворов, концентрированных по макрокомпонентам, на относительно небольшой массе сорбента. Для концентрирования микроколичеств металлов платиновой группы интерес представляют силикагели, модифицированные органическими соединениями серы, так как серусодержащие лиганды обеспечивают высокую селективность реакций по отношению к благородным металлам. С другой стороны, существование платиновых металлов в растворах хлороводородной кислоты в виде ацидокомплексов определяет использование для их выделения анионообменников на основе кремнезема. Однако ряд ионов платиновых металлов плохо извлекаются анионообменниками, другие практически не взаимодействуют с серусодержащими группами. В этой связи представляет интерес создание и исследование свойств сорбентов, содержащих на поверхности силикагелей группировки, сочетающие в своем составе серосодержащую и анионообменную группу. Отсутствие собственной окраски у химически модифицированных кремнезёмов позволяет при образовании на поверхности окрашенных соединений или соединений платиновых металлов, обладающих собственной люминесценцией, использовать фотометрические и люминесцентные методы для исследования процессов взаимодействия ионов платиновых металлов с функциональными группами.

Цель работы. Цель настоящей работы – изучение закономерностей сорбционного выделения хлоридных и оловохлоридных комплексов палладия, платины, иридия, родия, осмия, рутения в различных степенях окисления силикагелями, химически модифицированными меркаптопропильными и дипропилдисульфидными группами, изучение механизмов взаимодействия ионов платиновых металлов с N-(2,6-диметил-4-метиленфенилтрифенилфосфонийхлорид)-N-пропилтиомочевинными группами, ковалентно закрепленными на поверхности кремнезема. Разработка на основе проведенных исследований сорбционно-спектроскопических методик определения платиновых металлов.

Научная новизна. Впервые систематически исследованы закономерности сорбции металлов платиновой группы силикагелями, химически модифицированными восстановленной формой лиганда – меркаптопропильными группами и окисленной формой лиганда – дипропилдисульфидными группами. Показано, что данные сорбенты эффективно (коэффициенты распределения составляют $1 \cdot 10^4 - 1 \cdot 10^5$ см³/г) извлекают палладий(II), платину(II,IV), иридий(III,IV), родий(III), рутений(III,IV), осмий(VIII,VI,IV) из растворов хлороводородной кислоты, а Os(VIII) из растворов серной кислоты и газовой фазы.

Впервые систематически исследованы закономерности сорбции хлоридных и оловохлоридных комплексов платиновых металлов кремнезёмом, химически модифицированным N-(2,6-диметил-4-метиленфенилтрифенилфосфонийхлорид)-N-пропилтиомочевинными группами – группировкой, содержащей в своем составе комплексообразующую группу – производное тиомочевины и анионообменную группу – производное тетрафенилфосфония. На основании сравнительного анализа по сорбции хлоридных и оловохлоридных комплексов платиновых металлов на кремнеземах, химически модифицированных производными тиомочевины и

N-(2,6-диметил-4-метиленфенилтрифенилфосфонийхлорид)-N-пропилмочевинными группами, высказано предположение о перегруппировке, происходящей на поверхности и приводящей к переходу ионов платиновых металлов с анионообменной группы на комплексообразующую. Впервые предложено использовать образование окрашенных соединений палладия, рутения, осмия с функциональными группами, закрепленными на поверхности силикагеля, при разработке методик их сорбционно-спектроскопического определения.

На основании данных ЭПР, спектроскопии диффузного отражения, люминесценции предложен состав образующихся на поверхности комплексов платиновых металлов с функциональными группами сорбентов. Предложены механизмы взаимодействия ионов платиновых металлов в различных степенях окисления с функциональными группами сорбентов.

На основе проведенных исследований разработаны: способ определения палладия (патент РФ № 2187566), способ определения осмия (патент РФ № 2221750), способ выделения и отдельного определения осмия(VI) и осмия(IV) (патент РФ № 2227290), способ выделения и определения осмия(VIII) в газовой фазе (патент РФ № 2230316).

Практическая значимость. Найдены условия количественного сорбционного выделения палладия, платины, иридия, родия, осмия, рутения из растворов серной кислоты и газовой фазы (Os(VIII)), и хлороводородной кислоты (Pd(II), Pt(II,IV), Os(VIII,VI,IV), Ru(III,IV), Ir(III,IV), Rh(III)) и условия количественного разделения осмия(IV) и осмия(VI). Даны практические рекомендации по использованию силикагелей, химически модифицированных меркаптопропильными и дисульфидными группами, основанные на особенностях химического взаимодействия ионов платиновых металлов в различных степенях окисления с функциональными группами, ковалентно закрепленными на поверхности. Проведенные исследования положены в основу разработки комбинированных сорбционно-фотометрических методик определения палладия (предел обнаружения 0,1 мкг/0,1 г сорбента), осмия в газовой фазе (предел обнаружения 0,5 мкг и 1 мкг/0,2 г сорбента соответственно при отгонке из серной и хлороводородной кислоты) и рутения (предел обнаружения 1 мкг/0,2 г сорбента). Определены условия десорбции палладия и его определения в элюате фотометрическим, атомно-абсорбционным и атомно-эмиссионным (с индуктивно связанной плазмой) методами.

Апробация работы и публикации. Разработанные методики использованы для определения палладия в стандартных образцах сульфидной медно-никелевой руды и медного концентрата, автомобильных катализаторах дожигания топлива, осмия – в государственных стандартных образцах состава платиновых концентратов КП-1, КП-2, КП-3 и образце шлиховой платины.

Результаты работы докладывались на XVII Международном Черняевском совещании по химии, анализу и технологии платиновых металлов (Москва, 2001 г), на 4-ом Международном симпозиуме по химии и применению фосфор-, сера- и кремнийорганических соединений "Петербургские встречи" (Санкт-Петербург, 2002 г). По материалам диссертации опубликовано 10 работ, получено 4 патента РФ.

На защиту выносятся:

– Закономерности сорбционного выделения и концентрирования хлоридных и оловохлоридных комплексов платиновых металлов (палладия, платины, иридия, родия, осмия, рутения) в различных степенях окисления силикагелем, химически модифицированным меркаптопропильными и дипропилдисульфидными группами.

– Результаты исследований сорбционного выделения хлоридных и оловохлоридных комплексов платиновых металлов кремнеземом, химически модифицированным N-(2,6-диметил-4-метиленфенилтрифенилфосфонийхлорид)-N-пропилтиомочевинными группами и механизмов их взаимодействия с функциональной группировкой.

– Результаты исследований механизмов взаимодействия хлоридных и оловохлоридных комплексов палладия, платины, иридия, родия, осмия, рутения с меркаптопропильными и дипропилдисульфидными группами, ковалентно закрепленными на поверхности силикагеля.

– Представления о механизмах взаимодействия хлоридных и оловохлоридных комплексов платиновых металлов с N-(2,6-диметил-4-метиленфенилтрифенилфосфонийхлорид)-N-пропилтиомочевинными группами, ковалентно закрепленными на поверхности кремнезема и перегруппировке происходящей на поверхности сорбента.

– Комбинированные методики:

- сорбционно-фотометрического, сорбционно-атомно-абсорбционного и сорбционно-атомно-эмиссионного (с индуктивно связанной плазмой) определения палладия с использованием силикагеля, химически модифицированного меркаптопропильными и дипропилдисульфидными группами;

- сорбционно-фотометрического определения осмия после его выделения из газовой фазы силикагелем, химически модифицированным меркаптопропильными группами;

- сорбционно-фотометрического определения рутения с использованием кремнезема, химически модифицированного меркаптопропильными группами;

- методика разделения и определения осмия(IV) и осмия(VI) с использованием силикагеля, химически модифицированного меркаптопропильными группами.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, четырех глав экспериментальной части, выводов, списка литературы (118 наименований). Работа изложена на 177 страницах машинописного текста, содержит 74 рисунка и 12 таблиц.

Обзор литературы. Систематизированы опубликованные данные по механизмам взаимодействия платиновых металлов с лигандами различной природы. Обсуждены возможности сорбционного выделения металлов платиновой группы кремнеземами, химически модифицированными различными функциональными группами. Рассмотрено применение химически модифицированных кремнеземов для создания сорбционно-спектроскопических методик определения платиновых металлов.

Экспериментальная часть.

Исходные растворы осмия(VIII), рутения(III), родия(III), палладия(II) и платины(IV) готовили растворением коммерческих препаратов OsO_4 , $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]$, $\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{PdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6]$ соответственно, квалификации “ч” в 2 М НСl. Растворы рутения(IV) готовили окислением рутения(III) перекисью водорода в 6 М НСl, непосредственно перед проведением эксперимента.

Исходные растворы осмия(IV), осмия(VI) и иридия(IV) готовили растворением в 2 М НСl точных навесок солей $\text{K}_2[\text{OsCl}_6]$, $\text{K}_2[\text{OsO}_2\text{Cl}_4]$ и $\text{Na}_2[\text{IrCl}_6]$, синтезированных по известным методикам. Растворы цветных металлов готовили растворением точных навесок их хлоридов квалификации “ч.д.а.” в дистиллированной воде, с последующим подкислением до рН 1 для предотвращения гидролиза.

В качестве сорбентов использовали силикагель, химически модифицированный меркаптопропильными или дипропилдисульфидными группами. Первый сорбент

содержит на поверхности восстановленную форму лиганда, а второй – окисленную форму лиганда.

В работе также использовали кремнеземы, химически модифицированные: N-(2,6-диметил-4-метиленфенилтрифосфонийхлорид)-N'-пропилтиомочевинными (PS-C), N-(2,6-диметил-4-метиленфенилтрифосфонийхлорид)-N'-пропилмочевинными (ТФФС), N-аллил-N'-пропилтиомочевинными (АТМС) и N-фенил-N'-пропилтиомочевинными (ФТМС) группами. Сорбенты синтезированы на кафедре неорганической химии Киевского национального университета им. Т.Г. Шевченко. Характеристики сорбентов приведены в таблице 1.

Таблица 1

Формулы, поверхностная концентрация привитых групп и обозначения химически модифицированных кремнезёмов

Функциональная группа сорбента	Количество привитых групп, ммоль/г	Обозначение сорбента
$\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{SH}$	0,87	SS-H*
$\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{S}$ $\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{S}$	0,43	SS-C*
$\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-\text{C}(\text{S})=\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{P}(\text{Ph})_3^+ \text{Cl}^-$	0,08	PS-C**
$\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-\text{C}(\text{O})=\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{P}(\text{Ph})_3^+ \text{Cl}^-$	0,08	ТФФС**
$\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-\text{C}(\text{S})=\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	0,12	АТМС**
$\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-\text{C}(\text{S})=\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$	0,11	ФТМС**

*- основа – силикагель для хроматографии марки silica gel 60 фирмы Merck (фракция 0,06-0,1 мм, удельная поверхность 370 м²/г, средний диаметр пор 15 нм)

** - основа – кремнезем марки Силохром С-80 (фракция 0,1-0,2 мм, удельная поверхность ~ 80 м²/г, средний диаметр пор ~50 нм)

Электронные спектры поглощения и оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометре СФ-46. Спектры диффузного отражения в области 380 – 720 нм регистрировали на спектрофотокориметре “Пульсар”. рН растворов контролировали при помощи иономера универсального ЭВ-74.

Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре “Radiopan SE/X-2544” в X-диапазоне (частота ~ 9,11 ГГц) при температуре 77 К.

Сорбция платиновых металлов силикагелями, химически модифицированными меркаптопропильными и дипропилдисульфидными группами.

Степень извлечения палладия(II) SH-C при комнатной температуре из растворов 6 М HCl – pH 8 составляет 99,5 – 99,8% при времени установления сорбционного равновесия – 2 мин. При извлечении палладия(II) SS-C из 2 М HCl – pH 4 время установления сорбционного равновесия составляет 10 минут, а степень извлечения – 99,2 – 99,5%.

Сорбционная емкость, определенная из горизонтальных участков изотерм сорбции, составляет 0,85 ммоль/г для SH-C и 0,42 ммоль/г для SS-C, что соответствует количеству функциональных групп, закрепленных на поверхности силикагеля и образованию комплексов состава Pd:S – 1:1 и Pd:SS – 1:1. В процессе сорбции палладия(II) поверхность SH-C и SS-C окрашивается в желтый цвет. СДО сорбатов, расположенные на границе видимой и ультрафиолетовой области, представляют собой ниспадающие кривые, не имеющие максимумов и перегибов (рис.1). При одинаковом содержании палладия на поверхности, окраска SH-C сорбатов в четыре раза интенсивнее, чем SS-C сорбатов.

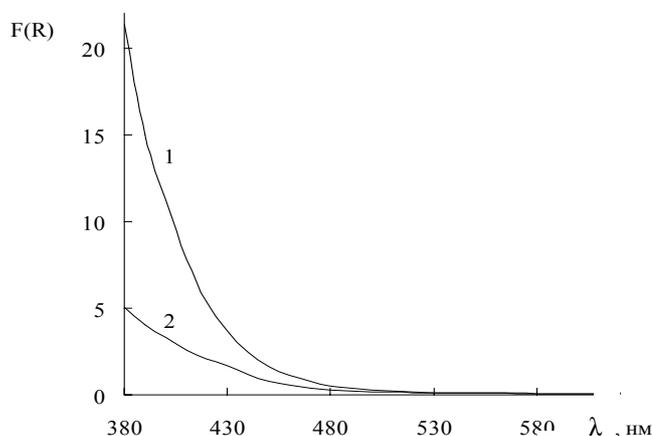


Рис.1. Спектры диффузного отражения сорбатов SH-C (1) и SS-C (2), полученных при сорбции палладия ($C_{Pd}=10$ мкг/0,1 г)

Осмий(VIII) в виде OsO₄ из 0,1 – 4 М HCl извлекается SH-C на 98 – 99% (рис.2) с временем установления сорбционного равновесия, составляющим 5 мин. Степень извлечения осмия(VIII) SS-C не превышает 30%. Значение сорбционной емкости SH-C, определенной из горизонтального участка изотермы сорбции, составляет 0,14 ммоль/г и свидетельствует о взаимодействии осмия с функциональными группами в соотношении Os : L = 1 : 6,2.

Степень извлечения осмия(VI) SH-C 99,5-99,8% (рис.2) из растворов 0,2 – 3 М HCl достигается при времени контакта фаз 1 мин. При извлечении осмия(VI) SS-C время установления сорбционного равновесия составляет 10 мин, а степень извлечения уменьшается с 98 до ~60% при переходе от 0,2 до 1 М HCl. Изотерма сорбции осмия(VI) на SH-C имеет два горизонтальных участка, сорбционная емкость по первому участку равна 0,32 ммоль/г, по второму – 0,8 ммоль/г и сопоставима с количеством функциональных групп. Ход кривой свидетельствует об образовании на поверхности двух типов комплексов в

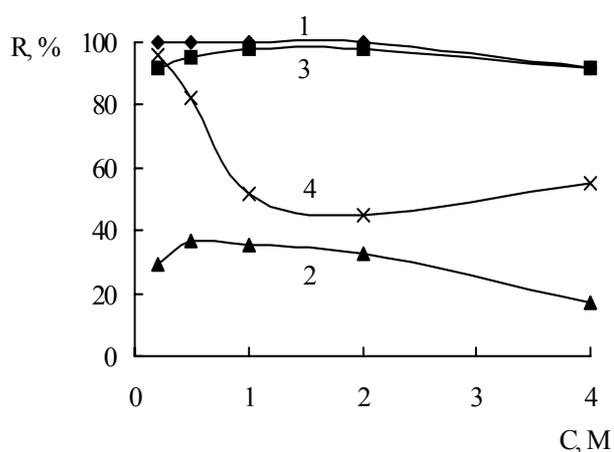


Рис.2. Зависимость степени извлечения Os(VIII) (1,2) и Os(VI) (3,4) сорбентами SH-C(1,3) и SS-C(2,4) от кислотности среды ($C_{Os}=20$ мкг/мл, $m_{SH-C,SS-C}=0,1$ г, $T=20^{\circ}C$, $t=15$ мин)

зависимости от степени насыщения сорбента металлом.

В процессе сорбции осмия(VIII) и осмия(VI) на поверхности SH-C образуются соединения, имеющие желто-коричневую окраску и два слабо выраженных максимума в СДО при 440-450 и 510-520 нм (рис.3). Несмотря на незначительную степень извлечения, при сорбции Os(VIII) и Os(VI) из 0,2 – 0,5 М HCl поверхность SS-C окрашивается в красный цвет, и в СДО наблюдается размытая полоса с максимумом при 500 нм.

Осмий(IV) не извлекается SH-C и SS-C из 0,1 – 4 М HCl ни при комнатной, ни при повышенной температуре.

При комнатной температуре рутений(III) не извлекается SH-C. Повышение температуры до 50°C и далее до 95°C приводит к увеличению степени извлечения рутения(III) до 18 и 99,9% соответственно при времени контакта фаз 10 мин. Рутений(IV) при комнатной температуре извлекается SH-C на 20-25%. Увеличение температуры до 50°C и далее до 95°C приводит к увеличению степени извлечения до 62 и 99% при времени установления сорбционного равновесия 5 мин.

Количественное извлечение (95 – 99%) рутения(III) SS-C наблюдается только при 95°C и времени контакта фаз не менее 30 мин (рис.4). Рутений(IV) заметно извлекается SS-C при 50°C. Повышение температуры до 95°C приводит к увеличению степени извлечения до 99,9% при времени установления сорбционного равновесия 20 мин. На зависимости степени извлечения от времени контакта фаз наблюдается минимум при времени контакта фаз 15 мин (рис.4). Данный минимум в разных вариантах воспроизводится в большинстве экспериментов при разных концентрациях рутения и температурах. При времени контакта фаз, не превышающем 10 мин, на поверхности SS-C образуются соединения, имеющие красный цвет и выраженный максимум при 540 нм в СДО (рис.5). При времени контакта фаз более

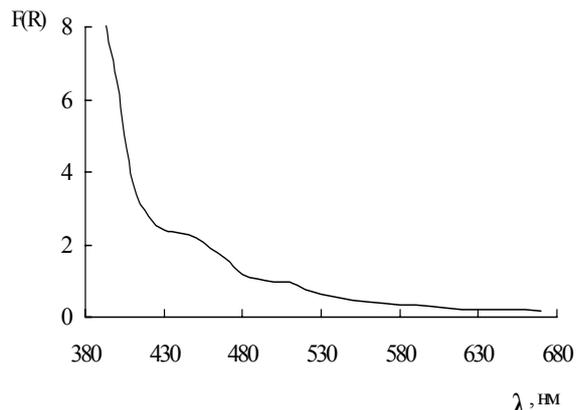


Рис.3. Спектры диффузного отражения сорбатов SH-C, полученных при сорбции Os(VIII) и Os(VI) ($C_{Os}=95$ мкг/0,1 г, $C_{HCl}=2$ М (3))

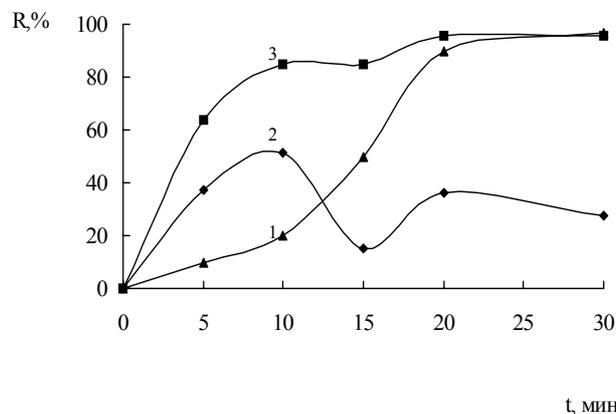


Рис.4. Зависимость степени извлечения Ru(III) (1) и Ru(IV) (2,3) SS-C от времени контакта фаз. ($T=50^{\circ}C$ (2), $95^{\circ}C$ (1,3), $m_{SS}=0,1$ г, $C_{Ru}=10$ мкг/мл, $C_{HCl}=2$ М)

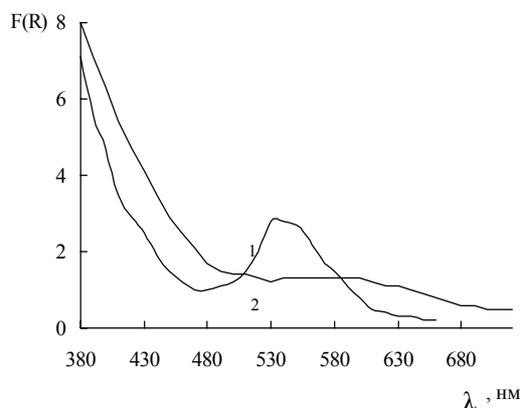


Рис.5. Спектры диффузного отражения сорбатов SS-C с сорбированным Ru(IV) ($C_{Ru}=10$ мкг/мл, $m_{SH-C,SS-C}=0,1$ г, $T=95^{\circ}C$, $t=5$ мин(1), 15 мин(2))

имеющие красный цвет и выраженный максимум при 540 нм в СДО (рис.5). При времени контакта фаз более

15 мин на поверхности образуются соединения, окрашенные в зеленый цвет, аналогично цветам сорбатов, образуемым при сорбции рутения на SH-C. В СДО SH-C сорбатов имеется полоса в области 530 – 650 нм с максимумом при 580 нм (рис.5). Уменьшение концентрации HCl с 2 М до 0,2 М приводит к уменьшению степени извлечения рутения(III) и рутения(IV) SH-C и SS-C с 99% до 25 – 60% (рис.6). При концентрации HCl = 0,2 М добиться количественной сорбции не удастся даже при увеличении времени контакта фаз до 60 мин. ЭСП раствора после сорбции рутения(IV) идентичен ЭСП растворов рутения(III), что свидетельствует о восстановлении рутения(IV) до рутения(III) функциональными группами и его последующей координации. Изменений в ЭСП раствора после сорбции рутения(IV) SS-C не происходит, что свидетельствует об отсутствии восстановления и координации рутения в степени окисления +4. Дальнейшее восстановление рутения +4 до рутения +3 происходит уже в составе поверхностного комплекса. Сорбционная емкость SH-C и SS-C по рутению, определенная из горизонтального участка изотермы сорбции, составляет 0,37 ммоль/г и 0,36 ммоль/г, что в 2,3 раза меньше количества привитых групп.

На поверхности SH-C образуются соединения рутения, обладающие хорошо разрешенными сигналами в спектре ЭПР (рис.7), характеризующиеся параметрами $g_{\perp}=2,14$ и $g_{\parallel}=1,96$, отнесенные к комплексам состава $[\text{RuLCl}_5]^{2-}$ и транс- $[\text{RuL}_2\text{Cl}_4]^{2-}$, где L – меркаптогруппа. В спектре ЭПР сорбатов, полученных сорбцией рутения(III) на SS-C в спектре ЭПР наблюдаются сигналы как минимум от двух комплексов, характеризующихся параметрами $g_{\perp}=2,27$, $g_{\parallel}=1,93$ и $g_{\perp}=2,20$, $g_{\parallel}=1,97$. Параметры $g_{\perp}=2,20$, $g_{\parallel}=1,97$ принадлежат комплексу $[\text{RuL}_2\text{Cl}_4]^{2-}$, а параметры $g_{\perp}=2,27$, $g_{\parallel}=1,93$ – $[\text{RuLCl}_5]^{2-}$. На основании близости параметров ($g_{\perp}=2,17$, $g_{\parallel}=1,96$) в спектре ЭПР сорбатов, полученных сорбцией на SH-C и параметров спектров ЭПР ($g_{\perp}=2,20$, $g_{\parallel}=1,93$) сорбатов, полученных сорбцией на SS-C, можно сделать заключение о преобладающей форме $[\text{RuL}_2\text{Cl}_4]^{2-}$ на поверхности SH-C. При сорбции рутения(IV) на поверхности SH-C образуются соединения с параметрами

$g_{\perp}=2,17$, $g_{\parallel}=1,96$, отнесенные к соединению $[\text{RuL}_2\text{Cl}_4]^{2-}$ и незначительное количество комплекса с параметрами $g_{\perp}=2,14$, $g_{\parallel}=1,98$, отнесенные к $[\text{Ru}(\text{S-S})_3]^{3+}$, где S-S – хелатообразующая функциональная группа, что свидетельствует об окислении SH – групп до SS-групп, при восстановлении Ru(IV) до Ru(III) и координации. Комплекс рутения, образующийся на поверхности SS-C при сорбции рутения(IV) и обладающий красной окраской, не имеет сигналов в спектре ЭПР.

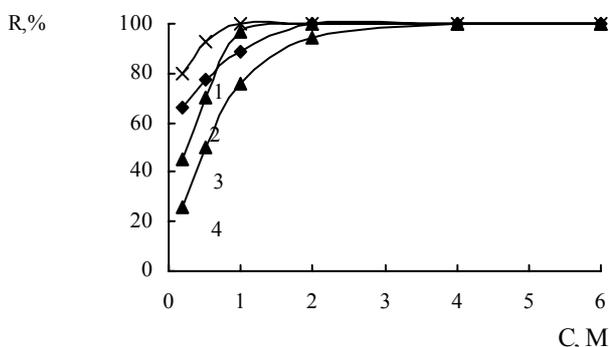


Рис.6. Зависимость степени извлечения рутения(III) (1,2) и рутения(IV) (3,4) SH-C (1,3) и SS-C (2,4) от концентрации хлороводородной кислоты. (T=95°C; $m_{\text{SH, SS}}=0,1$ г; t=30 мин; $C_{\text{Ru}}=10$ мкг/мл)

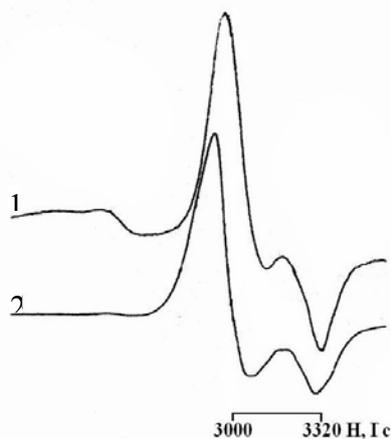


Рис.7. Спектры ЭПР Ru(III) в фазе SH-C(1) и SS-C(2)

Соединения, образующиеся на поверхности SH-C и SS-C при сорбции осмия(VIII), имеют спектры ЭПР со слабо разрешенной структурой с $g_{\perp}=2,6$ (g_{\parallel} не зафиксирована), что свидетельствует о существовании осмия в поверхностном комплексе в степени окисления +3. Параметры характерны для соединения состава $[OsLCl_5]$, где L – функциональная группа. В спектре ЭПР сорбатов, полученных сорбцией осмия(VI) на SH-C и SS-C, наблюдается хорошо разрешенные сигналы с $g_{\perp}=2,6$. При длительном хранении (5 суток) в спектре ЭПР SH-C сорбатов пропадает разрешенная полоса, а в спектре ЭПР SS-C появляются сигналы от двух комплексов, имеющих параметр $g_{\perp}=2,65$, соответствующий комплексу $[OsLCl_5]^{3-}$, и $g_{\perp}=2,5$, соответствующий комплексу $[OsL_2Cl_4]^{3-}$.

Аналогичные зависимости наблюдаются и при извлечении родия(III), иридия(III) и платины(II,IV) на SH-C и SS-C. Повышение температуры приводит к увеличению степени извлечения и в некоторых случаях к уменьшению времени установления сорбционного равновесия (табл.2).

Таблица 2

Данные по зависимости степени извлечения платиновых металлов SH-C SS-C от времени контакта фаз, концентрации хлороводородной кислоты (pH) и температуры.

Элемент	Сорбент	T, °C	Время установления сорбционного равновесия	Степень извлечения, %	Область кислотности
Rh(III)	SH-C	20	10	15	4 М HCl – pH 6
		50	10	25	
		95	10	99	
	SS-C	20	10	10	4 М HCl – pH 6
		50	10	20	
		95	10	95	
Ir(IV)	SH-C	20	20	20	4 М HCl – pH 6
		50	10	40	
		95	10	99	
	SS-C	20	20	30	4 М HCl - pH 6
		50	10	50	
		95	10	99	
Pt(II)	SH-C	20	20	15	4 М HCl – pH 2
		50	5	30	
		95	5	99	
	SS-C	20	20	5	4 М HCl – pH 2
		50	5	25	
		95	5	60	
Pt(IV)	SH-C	20	20	24	4 М HCl – pH 2
		50	20	50	
		95	5	99	
	SS-C	20	20	13	4 М HCl – pH 2
		50	20	20	
		95	5	60	

Соединения, образующиеся на поверхности, имеют желтую окраску и СДО практически для всех соединений имеют вид ниспадающей кривой без выраженных максимумов и перегибов. При облучении УФ-светом охлажденных до 77 К сорбентов, насыщенных платиной(II,IV), в фазе сорбента возникает оранжево-красная люминесценция, характерная для комплексов платины(II) с серосодержащими лигандами. Наличие люминесценции свидетельствует об образовании на поверхности комплексов платины(II) с меркаптопропильными группами.

Сорбция платиновых металлов на кремнеземе, химически модифицированном N-2,6-диметил-4-метиленилтрифосфонийхлорид-N'-пропилтиомочевинными группами.

Функциональная N-2,6-диметил-4-метиленилтрифосфонийхлорид-N'-пропилтиомочевинная группа сорбента PS-C имеет два центра сорбции – комплексообразующую группу – фрагмент тиомочевины и концевую анионообменную – трифенилфосфониевую, на которых сорбция ионов платиновых металлов может происходить по комплексообразующему и анионообменному механизмам соответственно. Для сравнительного анализа процессов, происходящих на поверхности PS-C, исследовали сорбцию ионов платиновых металлов на кремнеземе, химически модифицированном N-2,6-диметил-4-метиленилтрифосфонийхлорид-N'-пропилтиомочевинными группами (ТФФС), который подобен сорбенту PS-C, но вместо тиомочевинного фрагмента содержит мочевиновый и является типичным анионообменником, кремнеземах, химически модифицированных комплексообразующими N-аллил-N'-пропилтиомочевинными (АТМС) и N-фенил-N'-пропилтиомочевинными (ФТМС) группами.

В случае сорбции галогенидных комплексов Pd(II) и Pt(IV) на PS-C и ТФФС время установления сорбционного равновесия не превышает 5 мин. при степени извлечения 99%. При сорбции Pd(II) и Pt(IV) в виде их хлоридных комплексов на PS-C трудно судить о центрах сорбции, так как спектры поглощения их хлоридных и тиомочевинных комплексов не имеют максимумов в видимой области спектра. Более четкая картина наблюдается при сравнении СДО сорбатов, полученных после сорбции Pd(II) в виде $[PdBr_4]^{2-}$ и $[PdI_4]^{2-}$ на ТФФС и PS-C. После сорбции галогенидных комплексов

Pd(II) на PS-C, независимо от вида анионного комплекса, СДО сорбатов не отличаются от СДО сорбатов, получаемых при сорбции Pd(II) на поверхности ФТМС, АТМС, что свидетельствует о сорбции Pd(II) за счет его взаимодействия с серой фрагмента тиомочевины PS-C. При сорбции иодидного комплекса Pt(IV) на PS-C в начальный момент поверхность сорбента окрашивается в красно-коричневый цвет, но практически одновременно происходит изменение окраски. В СДО исчезает полоса с $\lambda=500$ нм (рис.8.) При охлаждении до 77 К PS-C сорбатов, в фазе сорбента возникает желто-оранжевая люминесценция. Спектр люминесценции ($\lambda_{max}=590$ нм) идентичен спектрам люминесценции комплексов Pt(II), образующимся на поверхности ФТМС и АТМС.

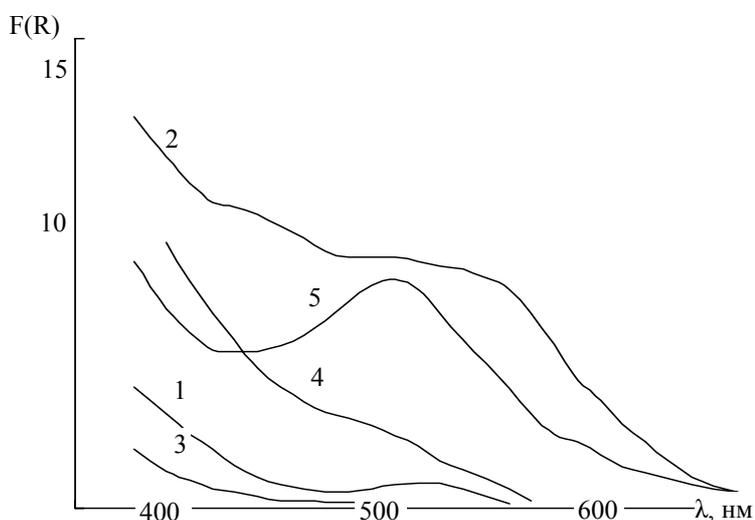


Рис.8. СДО бромидных и иодидных комплексов палладия и платины с содержанием металла 100 мкг на 0,1 г сорбента (1- $[PdBr_4]^{2-}$, сорбированный на ТФФС, 2- $[PdI_4]^{2-}$, сорбированный на ТФФС, 3- $[PtI_6]^{2-}$, сорбированный на PS-C (время контакта фаз 10 мин при $T=95^{\circ}C$), 4- то же, что и 3 (время контакта фаз 10 мин при $T=25^{\circ}C$), 5- $[PtI_6]^{2-}$, сорбированный на ТФФС (время контакта фаз 10 мин при $T=25^{\circ}C$))

Время установления сорбционного равновесия при извлечении хлорокомплексов осмия(IV), рутения(III,IV) иридия(III,IV) и родия(III) PS-C и ТФФС при комнатной температуре не превышает 5 мин. В процессе сорбции осмия(IV) и рутения(III,IV) иридия(III,IV) и родия(III) из растворов 4 М HCl – pH 1, несмотря на невысокое значение степени извлечения (20-70%), как на поверхности PS-C, так и на поверхности ТФФС появляется окраска, характерная для анионных хлорокомплексов платиновых металлов. СДО сорбатов, полученных сорбцией рутения(IV) на PS-C и ТФФС из 0,5 – 4 М HCl, имеют максимум при 475 нм, иридия(IV) при 430 и 490 нм, родия(III) при 400 и 510 нм. При сорбции хлорокомплексов рутения(III), осмия(IV), не имеющих максимумов в спектрах поглощения при $\lambda > 380$ нм, СДО представляют собой ниспадающую кривую, расположенную на границе видимой и УФ-области.

Полученные данные по зависимостям степени извлечения от времени контакта фаз и кислотности среды и по спектроскопическим характеристикам комплексов на поверхности позволяют сделать вывод о том, что при комнатной температуре сорбция хлорокомплексов осмия(IV) и рутения(III,IV), родия(III) и иридия(IV) на PS-C и ТФФС протекает по анионообменному механизму, поскольку ФТМС не извлекает осмий(IV) и рутений(III,IV) при комнатной температуре. При 95°C степень извлечения рутения(III,IV), родия(III), иридия(III,IV) на PS-C из 0,1 – 4 М HCl достигает ~99% при времени контакта фаз, не превышающем 10 мин. Количественное извлечение осмия(IV) достигается только в присутствии лабилизирующей добавки – хлорида олова(II). Время установления сорбционного равновесия при извлечении родия(III) и иридия(III,IV) АТМС, из 0,1 – 6 М HCl при комнатной температуре не превышает 10 мин. В этих условиях максимальная степень извлечения родия(III) составляет 70%, а иридия(IV) – 60%. При 95°C степень извлечения родия(III) и иридия(III) не зависит от кислотности раствора в диапазоне 0,2 – 4 М и достигает ~ 99%. В процессе сорбции рутения на поверхности PS-C образуются координационные соединения, имеющие синюю окраску, родия(III) – желто-оранжевую, а иридия(III,IV) – соломенно-желтую. СДО PS-C сорбатов аналогичны СДО сорбатов, получаемых при сорбции Ru(III,IV), Ir(III,IV) и Rh(III) при 95°C на АТМС и ФТМС.

PS-C сорбаты, полученные сорбцией рутения(III) и рутения(IV) при 95°C из 1 –4 М HCl, имеют аналогичные значения g-фактора и спектры ЭПР, что и сорбаты, полученные сорбцией рутения на ФТМС (табл.3).

Таблица 3

Параметры ЭПР и поля лигандов комплексов Ru(III) в фазе силикагеля, модифицированного производными тиомочевины

L	g_{\perp}	g_{\parallel}	k	Δ/λ	Тип
ФТМС	-2,39(2)	1,8(1)	0,9(1)	4(2)	I
	-2,276(4)	1,89(2)	0,79(8)	5,3(6)	II
PS-C	-2,40(2)	1,82(5)	0,9(1)	4,3(9)	I
	-2,311(6)	1,86(4)	0,8(1)	4,7(9)	II

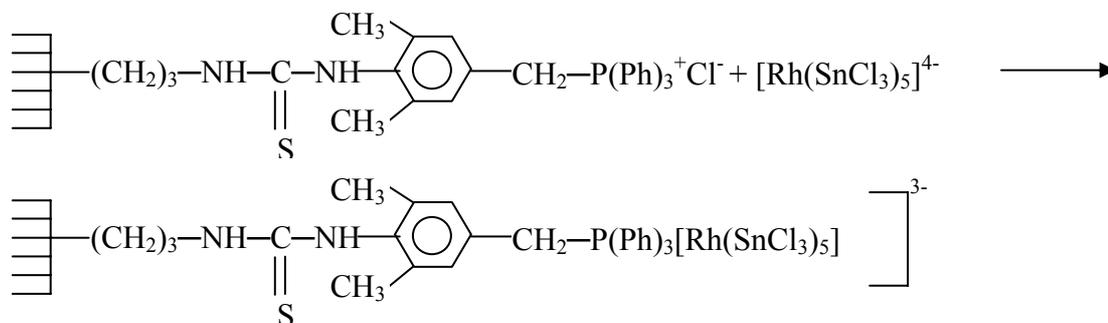
Это свидетельствует об образовании на поверхности сорбента комплексов аналогичного состава. Близость значений g сигналов указывает на аналогию в строении соответствующих комплексов и дают основание отнести наблюдаемые сигналы к комплексам типа $[RuLCl_5]^{2-}$ (I) и транс- $[RuL_2Cl_4]^{-}$ (II), где L – соответствующее производное тиомочевины. Идентичность спектров ЭПР PS-C и

ТФФС, насыщенных рутением(III) при комнатной температуре, спектрам ЭПР водного раствора хлорокомплекса рутения(III) подтверждает вывод о его сорбции по анионообменному механизму.

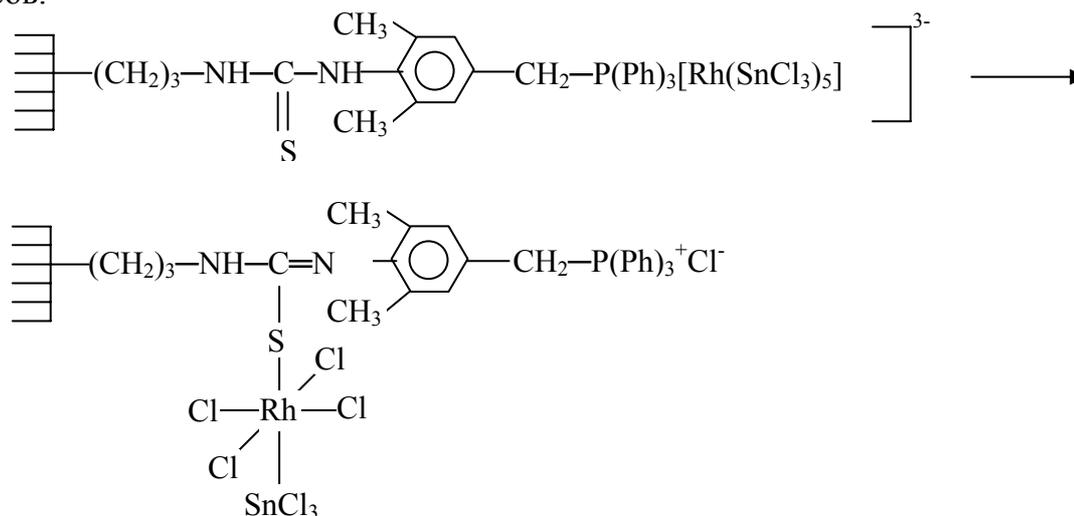
Степень извлечения осмия(VIII) на PS-C в виде OsO₄ из растворов 1 – 4 М HCl составляет 96 – 99% при времени установления сорбционного равновесия 40 мин. На поверхности сорбента образуются окрашенные соединения, имеющие в СДО максимумы при 490 и 540 нм, характерные для соединений, образующихся при сорбции осмия(VIII) на поверхности ФТМС. Количественное извлечение (99,9%) осмия(VI) из 0,1 – 4 М HCl на PS-C, как и на ФТМС, достигается при времени контакта фаз – 1 мин. СДО сорбатов PS-C идентичны СДО сорбатов, получаемых при сорбции осмия(VI) на ФТМС, что свидетельствует о взаимодействии осмия в данных степенях окисления с фрагментом тиомочевинной функциональной группы PS-C по комплексообразующему механизму. Сорбция осмия(VIII) и осмия(VI) на PS-C и ФТМС сопровождается появлением ряда сигналов комплексов Os(III) в спектре ЭПР с $g_{\perp}=2,38$ (g_{\parallel} не зафиксирована). При сорбции осмия(VI) восстановление его на поверхности до осмия(III) происходит глубже, чем в случае сорбции осмия(VIII).

Детально исследованы особенности сорбции на поверхности PS-C препаративно синтезированных оловохлоридных комплексов платиновых металлов, имеющих интенсивные окраски и выраженные максимумы в спектрах поглощения в видимой области спектра. В процессе сорбции оловохлоридных комплексов осмия(II) и рутения(II) (Os-Sn-комплекс, Ru-Sn-комплекс) поверхность PS-C и ТФФС окрашивается в светло-желтый и желто-оранжевый цвета, соответственно. В СДО PS-C и ТФФС имеется максимум при $\lambda=445$ нм соответствующий максимуму в ЭСП Ru-Sn-комплекса. СДО PS-C с сорбированным Os-Sn-комплексом представляет собой ниспадающую кривую, расположенную на границе УФ и видимой области. В течение суток происходит изменение окраски PS-C с Ru-Sn-комплексом с желтой на синюю. В СДО исчезает полоса с максимумом при 445 нм и появляется полоса в области 550 – 650 нм с максимумами при 590 и 630 нм, характерными для комплексов рутения(III) с АТМС и ФТМС.

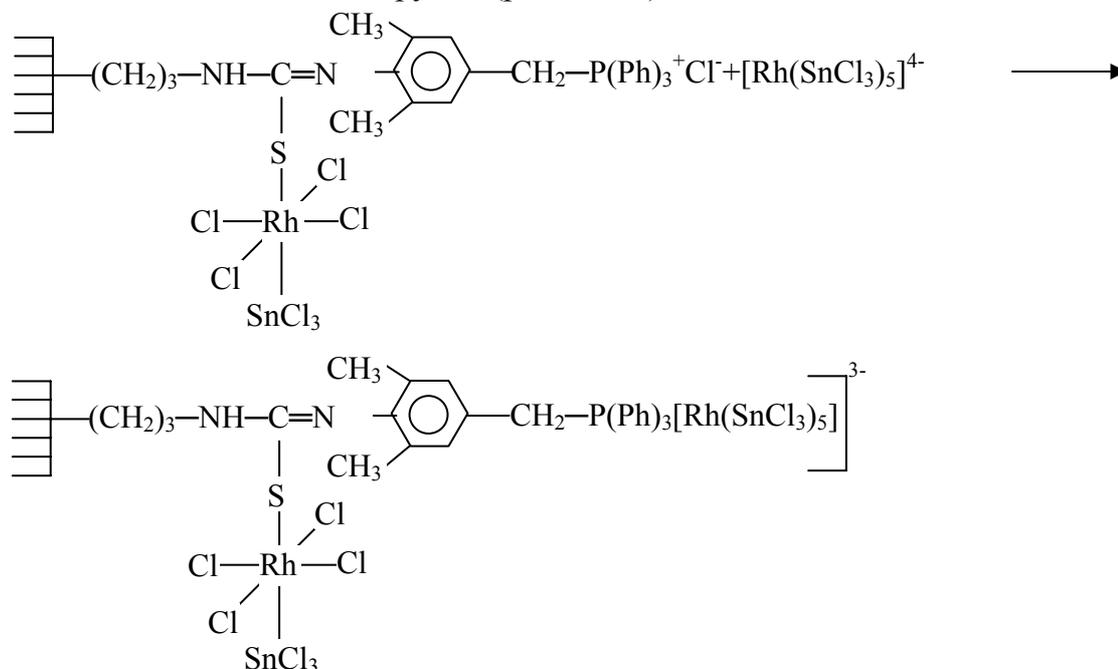
Родий(III) с хлоридом олова(II) в водных растворах образует два типа оловохлоридных комплексов (Rh-Sn-комплекс), один из которых образуется при $C_{HCl} \geq 1$ М и окрашен в красно-фиолетовый цвет с выраженным максимумом в ЭСП при 476 нм, другой образуется в 0,2 – 0,5 М HCl, окрашен в желтый цвет и имеет в ЭСП максимум при 430 нм. В процессе сорбции "красного" Rh-Sn-комплекса на ТФФС поверхность сорбента окрашивается в красно-фиолетовый цвет. СДО ТФФС сорбатов подобен спектру поглощения водного раствора "красного" Rh-Sn-комплекса. В процессе сорбции "красного" Rh-Sn-комплекса при комнатной температуре PS-C окрашивается в красно-фиолетовый цвет, однако уже в процессе сорбции происходит изменение окраски с красно-фиолетовой на желто-оранжевую. В итоге СДО PS-C сорбатов представляет собой ниспадающую кривую без максимумов и перегибов, аналогичную СДО сорбатов, получаемых при сорбции Rh-Sn-комплекса на АТМС. На первой стадии происходит "красный" Rh-Sn-комплекс взаимодействует с анионообменной группой PS-C (реакция 1):



Затем в процессе перегруппировки и координации с серой фрагмента тиомочевины (реакция 2) окраска сорбента становится идентичной окраске тиомочевинных комплексов.



Добавление новой порции "красного" Rh-Sn-комплекса окрашивает поверхность сорбента в красно-коричневый цвет, за счет сорбции Rh-Sn-комплекса по освободившейся анионообменной группе (реакция 3).



С течением времени или при кратковременном (5 мин) нагревании (95°C), цвет сорбента вновь становится желто-оранжевым. Данные процессы наблюдаются до полного насыщения сорбента Rh-Sn-комплексом, после чего окраска сорбента не меняется. Сорбционная емкость, определенная в данных условиях, составляет

0,12 ммоль/г. Превышение сорбционной емкости в 1,5 раза по отношению к количеству функциональных групп (табл.1) связано с одновременным взаимодействием родия по тиомочевинной и анионообменной группе. Аналогичные процессы наблюдаются и при сорбции "желтого" Rh-Sn-комплекса. В процессе сорбции из 0,2 – 0,5 М HCl поверхность PS-C и ТФФС окрашивается в желтый цвет, и в СДО наблюдается максимум при 430 нм. На поверхности PS-C интенсивность максимума уменьшается и итоговый СДО аналогичен СДО сорбатов, полученных сорбцией хлоридных и оловохлоридных комплексов родия АТМС. В процессе сорбции оловохлоридного комплекса иридия(III) (Ir-Sn-комплекс) поверхность PS-C приобретает темно-желтую окраску, которая при хранении сорбатов изменяется на соломенно-желтую, характерную для тиомочевинных комплексов иридия.

Оловохлоридный комплекс палладия(II) (Pd-Sn-комплекс) имеющий зеленую окраску и выраженный максимум в ЭСП при 640 нм извлекается из 1 – 4 М HCl на исследованных сорбентах за 5 мин со степенью извлечения 99%.

В процессе сорбции Pd-Sn-комплекса на PS-C сорбент окрашивается в изумрудно-зеленый цвет, однако СДО сорбата сдвинуто в коротковолновую область по сравнению с СДО ТФФС, имеет максимум при 600 нм (рис.9). С течением времени происходит постепенное уменьшение интенсивности зеленой окраски и окрашивание сорбента в желтый цвет. В СДО исчезает полоса в области 520 – 700 нм (рис.9). В итоге СДО PS-C становится идентичным СДО сорбатов, получаемых при сорбции комплексов палладия на АТМС. После сорбции Pd-Sn-комплекса на ТФФС сорбент приобретает изумрудно-зеленую окраску, СДО сорбата идентичен ЭСП водного раствора Pd-Sn-комплекса и имеет максимум при 640 нм, что свидетельствует об анионообменном механизме сорбции. С течением времени окраска и спектроскопические характеристики ТФФС сорбатов не изменяются. Подобное изменение спектроскопических характеристик связано с перегруппировкой, происходящей на поверхности и приводящей к переходу Pd-Sn-комплекса с анионообменной на

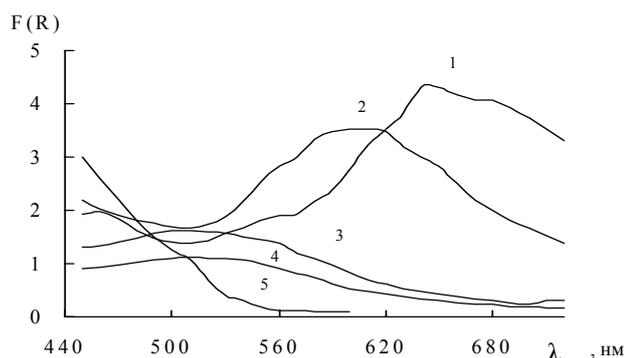


Рис.9. Спектры диффузного отражения сорбатов ТФФС(1,3), PS-C(2,4) АТМС (5), полученные сорбцией оловохлоридных комплексов палладия.
($C_{Pd}=5$ мкг/мл, $V=10$ мл, $m_{ТФФС,PS-C,АТМС}=0,3$ г, $C_{HCl}=2$ М (1,2,5), $C_{HCl}=0,5$ М (3,4))

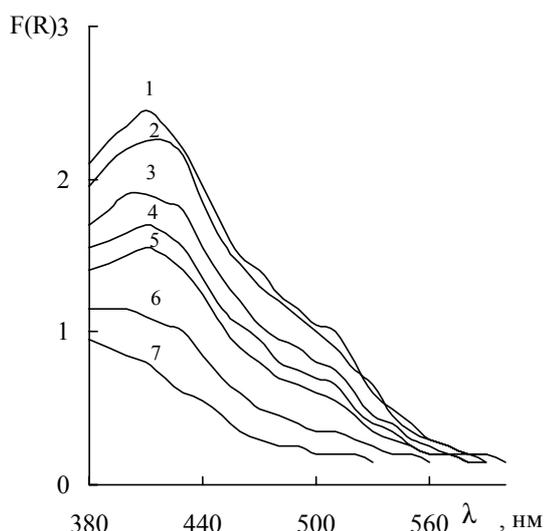


Рис.10. Спектры диффузного отражения сорбатов PS-C (1-7) и АТМС (8) с сорбированным оловохлоридным комплексом платины ($C_{Pt}=10$ мкг/мл, $V=10$ мл, $m_{PS-C}=0,3$ г, $C_{HCl}=2$ М, время выдерживания сорбатов после сорбции, мин: 0 (1); 5 (2); 20 (3); 40 (4); 60 (5); 120 (6); 180 (7))

комплексообразующую группу, и координации палладия с серой фрагмента тиомочевины PS-C.

Аналогичные процессы наблюдаются при сорбции Pt-Sn-комплекса. Время установления сорбционного равновесия на PS-C и ТФФС не превышает 5 мин, а степень извлечения достигает 99%. СДО сорбатов, полученных при сорбции Pt-Sn-комплекса на обоих сорбентах имеет максимум при 400 нм, характерный для комплекса $\text{cis-[Pt(SnCl}_3)_2\text{Cl}_2]^{2-}$. Отсутствие изменений в спектрах диффузного отражения при сорбции Pt-Sn-комплекса на PS-C и ТФФС позволяет заключить, что сорбция происходит по анионообменному механизму. С течением времени происходит уменьшение интенсивности полосы при 400 нм (рис.10) и итоговый спектр представляет собой ниспадающую кривую. При облучении УФ-светом охлажденных (77 К) данных сорбатов в фазе сорбента возникает оранжево-красная люминесценции ($\lambda_{\text{max}}=590$ нм). Интенсивность люминесценции возрастает при повышении температуры и достигает максимального значения при нагревании (95°C) сорбатов в течение 20 минут. Аналогичная люминесценция наблюдается в фазе сорбатов, получаемых при сорбции хлорокомплексов Pt(II) и Pt(IV) на АТМС и ФТМС.

Сорбционно-фотометрическое определение осмия после его выделения из газовой фазы силикагелем, химически модифицированным меркаптогруппами.

Осмий обладает уникальным свойством – при окислении он легко переходит в газовую фазу в виде тетраоксида. Результаты по улавливанию осмия из газовой фазы показали, что SS-C неэффективен для извлечения осмия из газовой фазы. Степень извлечения осмия из газовой фазы не превышала 25%. SH-C количественно извлекает тетраоксид осмия из газовой фазы. В процессе сорбции сорбент окрашивается в коричневый цвет при отгонке из растворов серной кислоты и желто-коричневый цвет при отгонке из хлороводородной кислоты, аналогично окраске сорбентов, получаемых при сорбции осмия(VIII) из растворов соответствующих кислот.

Предел обнаружения, рассчитанный по 3S-критерию, составляет 0,5 мкг и 1 мкг осмия на 0,2 г сорбента соответственно при отгонке из раствора серной и соляной кислот. Градуировочный график линеен до 500 мкг осмия на 0,2 г сорбента. Относительное стандартное отклонение при определении более 15 мкг осмия на 0,2 г сорбента не превышает 0,06. Разработанная методика использована при определении содержания осмия в государственных стандартных образцах состава платиновых концентратов КП-1, КП-2, КП-3 и образце шлиховой платины. Как видно из таблицы 4, разработанная методика позволяет получать результаты, сопоставимые с результатами, полученными с применением стандартной фотометрической методики, использующей улавливание осмия в растворы тиомочевин.

Таблица 4

Результаты определения содержания осмия в стандартных образцах платиновых концентратов и образце шлиховой платины (n = 3, P = 0,95)

Образец	Аттестованное содержание осмия, %	Найдено осмия сорбционно-фотометрическим методом, $x \pm t_p S / \sqrt{n}$, %
Шлиховая платина	4,100 ± 0,072	4,05 ± 0,08
ГСО КП-1	0,012 ± 0,001	0,012 ± 0,001
ГСО КП-2	0,016 ± 0,003	0,018 ± 0,003
ГСО КП-3	0,20 ± 0,01	0,19 ± 0,02

Разделение и определение осмия(IV) и осмия(VI) с использованием силикагеля, химически модифицированного меркаптогруппами.

Различие в сорбционном выделении осмия(VI) и осмия(IV) использовано для их разделения и последовательного определения. В раствор, содержащий осмий(VI) и осмий(IV), вносили 0,1 г SH-C, интенсивно перемешивали в течение 1 мин. Раствор отделяли декантацией, сорбент переносили в фторопластовую кювету и измеряли коэффициент диффузного отражения влажных образцов при 440 нм. Содержание осмия(VI) находили по градуировочному графику. Содержание осмия(IV), оставшегося в растворе после сорбции, определяли фотометрически по реакции с тиомочевинной. Предел обнаружения осмия(VI), рассчитанный по 3S-критерию, равен 0,03 мкг/0,1г. Результаты определения осмия(IV) и осмия(VI) в модельных растворах приведены в таблице 5.

Таблица 5

Результаты определения осмия(IV) осмия(VI) в модельных растворах (n=4, P=0,95)

Введено, мкг		Найдено, мкг	
Os(VI)	Os(IV)	Os(VI) (сорбционно-фотометрическим методом)	Os(IV) (фотометрическим методом с тиомочевинной)
1	10	0,9±0,1	9,9±0,6
1	50	0,9±0,1	50±1
5	100	4,8±0,5	98±5
5	200	4,7±0,5	198±5
10	100	9,9±0,6	99±4
10	500	9,9±0,6	493±8

Сорбционно-фотометрическое определение рутения с использованием кремнезема, химически модифицированного меркаптогруппами.

Образование на поверхности химически модифицированных силикагелей окрашенных комплексных соединений рутения(III) использовано при разработке методики его сорбционно-фотометрического определения непосредственно в фазе сорбента с использованием спектроскопии диффузного отражения. Величина функции Гуревича-Кубелки-Мунка прямолинейно увеличивается с увеличением концентрации рутения в фазе сорбента до 100 мкг Ru на 0,2 г сорбента. Предел обнаружения, рассчитанный по 3S-критерию, равен 0,5 мкг рутения на 0,2 г сорбента. Относительное стандартное отклонение при определении более 5 мкг рутения не превышает 0,05. Сорбционно-фотометрическому определению 5 мкг рутения не мешают равные количества Pt(II,IV), Pd(II), Rh(III), Se(IV), 25-кратные количества Hg(II), 100-кратные – Cr(VI), 300-кратные – Al(III), 500-кратные – Fe(III), Cu(II).

Сорбционно-фотометрическое, сорбционно-атомно-абсорбционное и сорбционно-атомно-эмиссионное (с индуктивно связанной плазмой) определение палладия с использованием силикагелей, химически модифицированных меркапто- и дисульфидными группами.

При сорбции палладия(II) на поверхности силикагелей развивается желтая окраска, интенсивность которой возрастает с увеличением содержания палладия на поверхности сорбента. Измерение интенсивности окраски сорбентов использовано при разработке комбинированной методики сорбционно-фотометрического определения палладия с использованием спектроскопии диффузного отражения. Предел обнаружения зависит от длины волны регистрации и составляет 0,1 и 2 мкг палладия на 0,1 г сорбента при длине волны 400 и 450 нм соответственно при

использовании SH-C, и 1 и 10 мкг при использовании SS-C. Линейность градуировочного графика при этих длинах волн сохраняется до 60 и 300 мкг палладия на 0,1 г SH-C соответственно. При 400 нм линейность градуировочного графика на SS-C сохраняется до 100 мкг Pd(II) на 0,1 г сорбента. Измерения проводили при 400 нм в области максимальной чувствительности. Относительное стандартное отклонение при определении более 5 мкг палладия не превышает 0,08. Для выделения и концентрирования палладия использовали 0,1 – 4 М HCl, так как при pH>2 на SH-C и SS-C сорбируются цветные металлы. Щелочные металлы, Mg(II), Ca(II), Sr(II), Al(III) в диапазоне 4 М HCl – pH 8 данными сорбентами не извлекаются.

К сорбционно-фотометрическим относят и методы, основанные на сорбционном выделении определяемого компонента, последующем элюировании и измерении оптической плотности полученного раствора. Степень десорбции палладия с поверхности SH-C и SS-C зависит от концентрации раствора тиомочевин, используемого в качестве элюента, его кислотности и температуры. Использование 8%-ного раствора тиомочевин в воде и в 0,5 М HCl позволяет при 20°C элюировать 49 и 74% палладия соответственно. Максимальная степень (99%) десорбции палладия достигается при использовании нагретого до 50±5°C 8-10%-ного раствора тиомочевин в 2 М HCl. Полученный в результате десорбции элюат имел окраску тиомочевинного комплекса палладия(II), что использовано для его фотометрического определения. Палладий в элюате определяли атомно-абсорбционным и сорбционно-атомно-эмиссионным (с индуктивно связанной плазмой) методами.

Комбинированные сорбционно-фотометрические и сорбционно-атомно-абсорбционные методики использованы при определении палладия в стандартных образцах сульфидной медно-никелевой руды и медного концентрата, автомобильном катализаторе дожига топлива. Результаты определения палладия в стандартных образцах состава с использованием силикагелей, химически модифицированных меркапто- и дисульфидными группами приведены в таблицах.

Таблица 6

Результаты определения палладия в стандартных образцах с использованием силикагеля, химически модифицированного меркаптогруппами (n=5, P=0,95)

Образец	Найдено палладия, $x \pm t_p S/\sqrt{n}$, г/т (SH-C/SS-C)				
	Аттестационные данные	Сорбционно-фотометрическим методом (СДО)	Сорбционно-фотометрическим методом	Сорбционно-атомно-абсорбционным методом	Сорбционно-атомно-эмиссионным (ИСП) методом
Руда сульфидная медно-никелевая (ВТ-1) ГСО № 929-76	6,40±0,45	6,0±0,5 6,2±0,3	5,8±0,4 6,1±0,4	5,9±0,2 6,2±0,2	6,0±0,1 6,2±0,2
Стандартный образец концентрата медного (КМ-1) ГСО № 1701-79	37,6±4,2	35,5±1,2 36,5±1,2	35,6±1,5 36,6±1,5	34,5±0,5 35,5±0,5	35,8±0,4 36,2±0,5
Катализатор дожига топлива*	0,09±0,01	0,10±0,02	0,10±0,1	0,09±0,01	–

*– данные приведены в %, масс.

Выводы

- 1.** Проведено систематическое исследование сорбции хлоридных и оловохлоридных комплексов палладия, платины, родия, иридия, рутения и осмия в различных степенях окисления силикагелями, химически модифицированными меркаптопропильными и дипропилдисульфидными группами, в зависимости от природы и концентрации кислоты, формы нахождения металлов в растворе, их степени окисления, времени контакта фаз, температуры, наличия лабилизирующего агента и посторонних ионов.
- 2.** Повышение температуры приводит к увеличению степени извлечения и уменьшению времени установления сорбционного равновесия. Коэффициенты распределения ионов платиновых металлов в оптимальных условиях сорбции достигают $1 \cdot 10^4 - 1 \cdot 10^5$ см³/г. Время установления сорбционного равновесия не превышает 15 – 20 мин.
- 3.** Методами ЭПР, люминесценции и спектроскопии диффузного отражения показано, что сорбция ионов платиновых металлов силикагелями, химически модифицированными меркаптопропильными и дипропилдисульфидными группами происходит по комплексообразующему механизму. В процессе сорбции силикагелем, химически модифицированным меркаптопропильными группами, происходит восстановление платиновых металлов до низших степеней окисления.
- 4.** На основании данных по сорбционной емкости и ЭПР показано, что при взаимодействии осмия и рутения в различных степенях окисления с функциональными группами сорбентов происходит их восстановление до Os(III) и Ru(III) и образование соединений состава $[\text{MeLCl}_5]^{2-}$ и $[\text{MeL}_2\text{Cl}_4]^-$.
- 5.** Получены данные по механизмам взаимодействия хлоридных и оловохлоридных комплексов платиновых металлов с функциональными группами PS-C. Показано, что палладий(II), осмий(VIII, VI) взаимодействуют непосредственно с фрагментом тиомочевины. Хлоридные и оловохлоридные комплексы осмия, рутения, родия, иридия и платины на PS-C и ТФФС протекает по анионообменному механизму с последующей перегруппировкой на поверхности сорбента, в процессе которой происходит переход иона платинового металла с анионообменной группы на комплексообразующую и координация с серой фрагмента тиомочевины. Перегруппировка подтверждена данными спектроскопии диффузного отражения, люминесценции, ЭПР.
- 6.** С использованием силикагеля, химически модифицированного меркаптопропильными группами, разработаны комбинированные методики определения платиновых металлов непосредственно в фазе сорбента:
 - сорбционно-фотометрического определения палладия с пределом обнаружения 0,1 мкг на 0,1 г сорбента;
 - сорбционно-фотометрического определения осмия, включающего дистилляцию осмия, сорбционное выделение его из газовой фазы и определение на поверхности сорбента с пределом обнаружения 0,5 мкг на 0,2 г сорбента. Методика использована при определении содержания осмия в государственных стандартных образцах состава платиновых концентратов КП-1, КП-2, КП-3 и образце шлиховой платины;
 - сорбционно-фотометрического определения рутения с пределом обнаружения 0,03 мкг на 0,1 г сорбента.
- 7.** Разработанные комбинированные методики сорбционно-атомно-абсорбционного и сорбционно-атомно-эмиссионного (с индуктивно-связанной плазмой) определения палладия с применением силикагелей, химически модифицированных меркаптопропильными и дипропилдисульфидными группами, использованы при

определении палладия в стандартных образцах сульфидной медно-никелевой руды и медного концентрата.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Лосев В.Н., Трофимчук А.К., Барцев В.Н., Кудрина Ю.В. Особенности комплексообразования палладия и платины на силикагеле с привитыми N-(2,6-диметил-4-метилтрифенилфосфонийхлорид)фенил-N'-пропилтиомочевинными группами // Теорет. и эксперим. Химия.-2000.-Т. 36.-№ 3. С. 188-192.
2. Лосев В.Н., Бахтина М.П., Кудрина Ю.В., Трофимчук А.К. Закономерности взаимодействия хлоридных и оловохлоридных комплексов платиновых металлов с N-(2,6-диметил-4-метилтрифенилфосфонийхлорид)фенил-N'-пропилтиомочевинными группами, ковалентно закрепленными на поверхности силикагеля // XVII Международное Черняевское совещание по химии, анализу и технологии платиновых металлов: Тез. докл.-Москва, 2001.-С. 78.
3. Лосев В.Н., Кудрина Ю.В., Трофимчук А.К. Особенности взаимодействия оловохлоридных комплексов палладия и платины с N-(2,6-диметил-4-метилтрифенилфосфонийхлорид)фенил-N'-пропилтиомочевинными группами, ковалентно закрепленными на поверхности кремнезема // Журн.неорг.химии.-2003.-Т.48.№ 6.-С. 923-930.
4. Лосев В.Н., Кудрина Ю.В., Трофимчук А.К. Концентрирование и определение палладия с использованием силикагелей, химически модифицированных меркапто- и дисульфидными группами// Журн. аналит. химии.-2003.-Т.58.-№ 7.-С. 692-693.
5. Лосев В.Н., Кудрина Ю.В., Мазняк Н.В., Трофимчук А.К. Применение силикагеля, химически модифицированного меркаптогруппами, для выделения, концентрирования и определения палладия спектроскопическими методами // Журн. аналит. химии. 2003. Т.58. № 2. С.146-150.
6. Лосев В.Н., Кудрина Ю.В., Трофимчук А.К., Комозин П.Н. Особенности сорбционного выделения осмия в различных степенях окисления силикагелями, химически модифицированными меркапто- и дисульфидными группами // Журн. аналит. химии.-2004.-Т.59.-№ 6.-С. 614-620.
7. Лосев В.Н., Бахвалова И.П., Кудрина Ю.В., Трофимчук А.К. Сорбционно-фотометрическое определение осмия после его выделения из газовой фазы силикагелем, химически модифицированным меркаптогруппами // Журн. аналит. химии.-2004.-Т.59.-№ 6.-С. 796-720.
8. Лосев В.Н., Кудрина Ю.В., Трофимчук А.К. Способ определения палладия. Патент РФ № 2187566. Опубликовано в Б.И.- 2002.- №23.
9. Лосев В.Н., Кудрина Ю.В., Трофимчук А.К. Способ определения осмия. Патент РФ № 2221750. Опубликовано в Б.И.- 2004.- №2.
10. Лосев В.Н., Кудрина Ю.В., Трофимчук А.К. Способ выделения и отдельного определения осмия(VI) и осмия(IV). Патент РФ № 2227290. Опубликовано в Б.И.- 2004.- №11.
11. Лосев В.Н., Кудрина Ю.В., Трофимчук А.К., Бахвалова И.П. Способ выделения и определения осмия(VIII) в газовой фазе. Патент РФ №2230316. Опубликовано в Б.И.- 2004.- № 16.