

На правах рукописи

Лосев Владимир Николаевич

**КРЕМНЕЗЕМЫ, ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫЕ  
СЕРОСОДЕРЖАЩИМИ ГРУППАМИ, ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ,  
РАЗДЕЛЕНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ БЛАГОРОДНЫХ И ЦВЕТНЫХ  
МЕТАЛЛОВ**

02.00.02-аналитическая химия

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
доктора химических наук

Томск – 2007

Работа выполнена в Государственном учреждении  
«Научно-исследовательский инженерный центр «Кристалл»

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор Колпакова Н.А.  
доктор химических наук, профессор Цизин Г.И.  
доктор химических наук, профессор Малахов В.В.

Ведущая организация: Институт геохимии и аналитической химии  
им. В.И Вернадского РАН

Защита состоится 30 мая 2007 г. в 14 час. 30 мин. 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 по-  
литехнического университета по адресу:  
г. Томск, ул. Белинского, 53.

Автореферат разослан «    » апреля 2007 г.

Ученый секретарь диссертационного  
совета, канд. хим. наук

Гиндуллина Т.М.

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность работы.** Для определения микроколичеств элементов в основном используются физические и физико-химические методы анализа. Однако определение микрокомпонентов с их использованием с достаточной точностью не всегда возможно в виду сложности анализируемых объектов и низких концентраций ионов металлов. Ограниченная чувствительность и селективность инструментальных методов предполагает проведение концентрирования элементов перед их определением. Эффективным методом концентрирования является сорбционный, сочетающий простоту аппаратного оформления и высокую избирательность. Среди большого разнообразия сорбентов наибольший интерес представляют химически модифицированные кремнеземы (ХМК), характеризующиеся отсутствием явления набухания в водных растворах и органических растворителях, химической стойкостью и механической прочностью частиц. Поверхностное расположение функциональных групп обеспечивает высокие скорости установления сорбционного равновесия и легкость элюирования сорбированных компонентов. Отсутствие у большинства ХМК собственной окраски и люминесценции позволяет использовать люминесценцию и спектроскопию диффузного отражения для исследования процессов взаимодействия извлекаемого иона и привитой к поверхности кремнезема группы, а также использовать ХМК при разработке методик сорбционно-фотометрического и сорбционно-люминесцентного определения элементов непосредственно в фазе сорбента. Эффективность сорбента при концентрировании элементов в наибольшей степени зависит от природы закрепленной на поверхности группы. Для концентрирования благородных и цветных металлов наиболее целесообразно использование кремнеземов, химически модифицированных серосодержащими группами. Данные ХМК характеризуются более высокой селективностью по отношению к благородным металлам, чем к цветным. Подбором условий концентрирования повышается селективность внутригруппового разделения благородных металлов. Серосодержащие функциональные группы сорбентов склонны к окислению при взаимодействии с ионами металлов в высших степенях окисления, поэтому особое значение приобретает исследование закономерностей сорбционного концентрирования элементов в различных степенях окисления кремнеземами, содержащими на поверхности окисленную или восстановленную форму лиганда. Кроме того, представляет интерес исследование закономерностей сорбционного концентрирования ионов металлов мультилигандными ХМК, содержащими на поверхности одновременно две и более функциональные группы различной природы, одна из которых является серосодержащей.

**Цель работы.** Исследование закономерностей сорбционного концентрирования ионов благородных и цветных металлов в различных степенях окисления кремнеземами, химически модифицированными серосодержащими группами, и разработка комплекса сорбционно-спектроскопических методик определения благородных и цветных металлов в геологических и производственных материалах, природных и техногенных водах.

В работе решались следующие задачи:

- исследование закономерностей сорбционного концентрирования хлоридных и оловохлоридных комплексов благородных металлов и ионов цветных металлов в различных степенях окисления силикагелями, химически модифицированными серосодержащими группами;

- исследование механизмов взаимодействия ионов благородных и цветных металлов с функциональными группами сорбентов и определение состава поверхностных комплексов;
- исследование спектроскопических характеристик комплексов, образующихся на поверхности ХМК;
- разработка комбинированных методик сорбционно-спектроскопического определения элементов с использованием ХМК с серосодержащими группами;
- исследование химических и спектроскопических факторов, влияющих на метрологические характеристики сорбционно-спектроскопических методик определения элементов с атомно-спектроскопическими и молекулярно-спектроскопическими окончаниями;

**Научная новизна.** Сформулированы критерии оптимальных условий сорбционного концентрирования хлоридных и оловохлоридных комплексов благородных металлов и ионов цветных металлов кремнеземами, химически модифицированными серосодержащими группами, сорбционного разделения ионов благородных и цветных металлов, внутригруппового разделения ионов благородных металлов в зависимости от степени окисления и формы нахождения элемента в растворе, которые положены в основу конкретных практических задач, связанных с концентрированием и определением благородных и цветных металлов.

На основании исследования спектроскопических характеристик комплексов благородных и цветных металлов на поверхности кремнезема и в растворах с аналогичными серосодержащими лигандами предложены механизмы взаимодействия ионов благородных и цветных металлов с функциональными группами сорбентов и составы образующихся на поверхности комплексов. Определены условия прогнозирования сорбционных свойств ХМК с различными серосодержащими группами по отношению к благородным и цветным металлам.

Предложен способ «химического дифференцирования» в спектроскопии диффузного отражения комплексов золота(I), серебра(I), меди(I) и платины(II) с меркаптопропильными и дипропилдисульфидными группами, ковалентно закрепленными на поверхности кремнезема, и тиокетоном Михлера, основанный на последовательном селективном реагентном разрушении поверхностных комплексов.

Исследованы закономерности сорбционного концентрирования хлоридных и оловохлоридных комплексов платиновых металлов и ионов цветных металлов кремнеземами, имеющими в привитых молекулах два центра сорбции: один из которых является серосодержащей, а второй - анионообменной группой. Показано, что кинетически инертные ионы металлов взаимодействуют с анионообменными центрами сорбентов, с последующим переходом на комплексообразующие центры. Предложены механизмы взаимодействия комплексов платиновых металлов с функциональными группами сорбентов, имеющих два центра сорбции. Установленный новый тип перегруппировки ацидокомплексов платиновых металлов свойственен также ХМК, имеющими на поверхности два типа молекул, одна из которых является серосодержащей группой, а вторая выступает анионообменной в зависимости от условий среды. Определены условия образования на поверхности кремнезема, химически модифицированных двумя типами функциональных групп, нескольких типов комплексов.

**Практическая значимость.** С использованием кремнезема, химически модифицированных серосодержащими группами, разработан комплекс сорбционно-спектроскопических методик определения элементов с атомно-спектроскопическими и молекулярно-спектроскопическими окончаниями. Новизна разработанных методик

сорбционного разделения и сорбционно-спектроскопического определения элементов подтверждена 24 патентами РФ.

Разработаны экспрессные комбинированные методики сорбционно-фотометрического определения Au, Ag, Cu, Hg, Bi, Re, Pt, Os, Ru, с пределами обнаружения  $n \cdot 10^{-1}$  -  $n \cdot 10^{-3}$  мкг на 0,1 г сорбента и методики сорбционно-люминесцентного определения Au, Ag, Cu, Pt, с пределами обнаружения  $n \cdot 10^{-1}$  -  $n \cdot 10^{-3}$  мкг на 0,1 г сорбента.

Разработаны методики сорбционного концентрирования осмия из газовой фазы с использованием ХМК и последующим фотометрическим определением его содержания в фазе сорбента, с пределами обнаружения на уровне  $10^{-5}$  -  $10^{-6}$  % в геологических и производственных материалах.

Оценены возможности способа «химического дифференцирования» в спектроскопии диффузного отражения комплексов золота(I), серебра(I), меди(I) и платины(II) с меркаптопропильными и дипропилдисульфидными группами, ковалентно закрепленными на поверхности кремнезема, и тиокетоном Михлера, при разработке методик их сорбционно-фотометрического определения.

Разработаны методики сорбционно-атомно-абсорбционного (с пламенным и электротермической атомизацией) и сорбционно-атомно-эмиссионного (с индуктивно связанной плазмой) определения Zn, Cd, Pb, Ni в природных водах с пределами обнаружения на уровне 1-10 нг/л и Au, Ag, Pd, Pt в растворах после разложения геологических материалов (руд и продуктов их технологической переработки) с пределами обнаружения на уровне  $10^{-5}$  -  $10^{-7}$  %.

Разработаны методики высокочувствительного нейтронно-активационного определения золота в природных водах, золота и платины в геологических материалах с пределами обнаружения до  $10^{-8}$  %, сорбционно-рентгенофлуоресцентного определения Au, Ag, Pd, Pt в рудах и продуктах их технологической переработки с пределами обнаружения  $10^{-4}$  -  $10^{-5}$  %.

Установлено влияние природы и количества функциональных групп, ковалентно закрепленных на поверхности кремнезема, свойств матрицы - кремнезема на метрологические характеристики методик сорбционно-спектроскопического определения благородных и цветных металлов с использованием серосодержащих ХМК.

Сформулированы практические рекомендации по использованию кремнезёмов, химически модифицированных серосодержащими группами, в различных вариантах сорбционно-спектроскопических методов определения элементов.

**Апробация работы.** Основные результаты работы доложены на конференциях: «Химия внешнесферных комплексных соединений» (Красноярск, 1983), «Химия, технология и анализ золота и серебра» (Новосибирск, 1983), «Современные методы анализа и исследования химического состава материалов металлургии, машиностроения, объектов окружающей среды» (Устинов, 1985), на «XIII Всесоюзном совещании по химии, анализу и технологии платиновых металлов» (Свердловск, 1986), IV Республиканской конференции по аналитической химии «Аналитика-89» (Алма-Ата, 1989), VI всесоюзной конференции «Органические реагенты в аналитической химии» (Саратов, 1989), III Всесоюзной конференции по методам концентрирования в аналитической химии (Черноголовка, 1990), XV, XVI, XVII, XVIII Международных Черняевских совещаниях по химии, анализу и технологии платиновых металлов (Москва, 1993, Екатеринбург, 1996, Москва, 2001, 2006), I, II, III Международной конференции «Благородные и редкие металлы» (Донецк, 1994, 1997, 2000), на XVIII Чугаевском совещании по химии координационных соединений (Москва, 1996), II,

III, IV, V, VI Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика-96» (Краснодар, 1996, 1998, 2000, Саратов 2006), V, VI, VII конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока» (Новосибирск, 1996, 2000, 2004), Международной конференции по аналитической химии (Алма-Ата, 1998), International congress on analytical chemistry (Moscow, 1997), Всероссийской конференции «Актуальные проблемы аналитической химии» (Москва, 2002), 4-ом Международном симпозиуме по химии и применению фосфор, сера и кремнийорганических соединений «Петербургские встречи» (ISPM-IV), XVII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Казань, 2003), Региональной конференции «Химико-экологические проблемы Центрального региона России» (Орел, 2003), I Международной геоэкологической конференции «Геоэкологические проблемы загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами» (Тула, 2003), III Всероссийской конференции «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий» (Томск, 2004), Всероссийской конференции «Аналитика России» (Москва, 2004), II Международном симпозиуме «Разделение в аналитической химии и радиохимии» (Краснодар, 2005), International conference «Analytical chemistry and chemical analysis (AC&CA-05, Kyiv)», International congress on analytical science (Moscow, 2006), Международной конференции «Химия, химическая технология и биотехнология» (Томск, 2006).

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 46 статей, получено 24 патента РФ.

**Вклад автора** в работы, выполненные в соавторстве, состоял в формировании направлений исследований, активном участии во всех этапах исследования от постановки задач, их экспериментального решения до обсуждения экспериментальных данных. Участие в формировании выбора направлений исследований принимал д.х.н., профессор Киевского национального университета им. Тараса Шевченко Трофимчук А.К., которому автор выражает глубокую признательность.

**На защиту выносятся:**

- Результаты исследования и выявленные закономерности сорбционного концентрирования хлоридных и оловохлоридных комплексов благородных металлов и ионов цветных металлов кремнеземами, химически модифицированными серосодержащими лигандами.
- Представления о механизмах взаимодействия ионов благородных и цветных металлов с функциональными группами сорбентов и составах комплексов, образующихся на их поверхности.
- Рекомендации по применению химически модифицированных силикагелей для выделения и концентрирования благородных и цветных металлов, в том числе в различных степенях окисления, из растворов сложного состава.
- Рекомендации по использованию химически модифицированных кремнезёмов в сорбционно-спектроскопических методах определения элементов.
- Комплекс комбинированных методик сорбционно-фотометрического и сорбционно-люминесцентного определения рутения, осмия, иридия, родия, платины, палладия, золота, серебра, меди, висмута, рения в геологических и производственных материалах, природных и техногенных водах с использованием химически модифицированных кремнезёмов.
- Комплекс комбинированных методик сорбционно-атомно-абсорбционного и сорбционно-атомно-эмиссионного (с индуктивно связанной плазмой) определения благородных и цветных металлов в геологических и производственных материалах,

природных и техногенных водах с использованием химически модифицированных кремнеземов.

**Объем и структура работы.** Диссертационная работа изложена на 325 страницах машинописного текста, содержит 97 рисунков и 48 таблиц. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка цитируемой литературы из 339 наименований и приложения.

Первая глава содержит обоснование выбора кремнеземов химически модифицированных серосодержащими группами, в качестве сорбентов для концентрирования, разделения и определения благородных и цветных металлов, направления и основные задачи исследования. Во второй главе систематизированы экспериментальные данные по сорбционному концентрированию ионов благородных и цветных металлов на кремнеземах, химически модифицированных серосодержащими группами, в зависимости от концентрации и природы закрепленной на поверхности группы, от формы нахождения элемента в растворе и степени его окисления, от времени контакта фаз, температуры, кислотности и ряда других факторов. Третья глава посвящена исследованию комплексных соединений, образующихся на поверхности ХМК и рекомендации по практическому использованию спектроскопических характеристик поверхностных комплексов в сорбционно-спектроскопических методах анализа. В четвертой главе рассмотрены закономерности сорбционного концентрирования ионов благородных и цветных металлов ХМК, имеющими два центра сорбции, один из которых является серосодержащей группой. Пятая глава посвящена практическому использованию кремнеземов, химически модифицированных серосодержащими группами для сорбционного концентрирования и последующего определения элементов непосредственно на поверхности сорбентов с использованием спектроскопии диффузного отражения, люминесценции, нейтронно-активационного и рентгенофлуоресцентного метода, или в растворе после десорбции элементов с использованием атомно-спектроскопических методов (атомно-абсорбционная и атомно-эмиссионная спектроскопия) и спектрофотометрии. В приложении представлены акты о внедрении и использовании полученных в работе результатов.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### Характеристика объекта и предмета исследования

Значительные успехи достигнуты в использовании различных органических и неорганических сорбентов для избирательного концентрирования элементов. ХМК отличаются рядом достоинств по сравнению с полимерными матрицами и другими неорганическими основами. Функциональные группы, ковалентно закрепленные на поверхности кремнезема, содержащие в своем составе серу и азот (вместе и по отдельности), имеют высокое сродство к ионам благородных и цветных металлов. Выбор кремнеземов, химически модифицированных серосодержащими группами, обусловлен тем, что серосодержащие лиганды образуют более прочные комплексные соединения с платиновыми металлами, чем азотсодержащие. Кроме платиновых металлов с серосодержащими лигандами взаимодействуют в определенных условиях ионы цветных и тяжелых металлов, которые склонны к образованию нерастворимых сульфидов. Закономерности сорбции хлоридных и оловохлоридных комплексов благородных металлов, а также ионов цветных металлов изучались на ХМК с серосодержащими группами, представленными в таблицах 1-3. В аналитической практике широкое применение нашли сорбционно-спектроскопические методы с атомно-

спектроскопическими и молекулярно-спектроскопическими окончаниями. В последнем случае особое значение приобретает спектроскопическая чистота сорбентов. Отсутствие собственной окраски и люминесценции матрицы (оксида кремния) позволяет использовать ХМК для разработки комбинированных методик, сочетающих концентрирование и последующее фотометрическое или люминесцентное определение элементов непосредственно в фазе сорбентов. Элюирование сорбированных элементов может использоваться при последующем их определении в десорбирующем растворе атомно-спектроскопическими методами.

Кинетическая инертность аквахлорокомплексов ряда платиновых металлов в реакциях замещения лигандов осложняет процесс их сорбционного концентрирования ХМК с серосодержащими группами. Можно сформулировать задачи в области сорбционно-спектроскопических методов определения кинетически инертных комплексов платиновых металлов: разработка способов активации кинетически инертных комплексных соединений платиновых металлов; переводение и удерживание благородных металлов в реакционно-способных формах; определение платиновых металлов непосредственно на поверхности сорбента или в растворе после их элюирования. Выбор конкретных функциональных групп, закрепленных на поверхности кремнезема (табл.1), определялся следующими факторами: тиомочевина и ее производные, а также дитиокарбаматы широко применяются в анализе для определения как платиновых, так и ряда цветных металлов. Успехи в применении полимерных сорбентов, содержащих в качестве функциональных меркаптогруппы, дали основание для синтеза ХМК с меркаптопропильными группами. Способность серосодержащих групп окисляться при взаимодействии с благородными и цветными металлами и стабилизации их в комплексах в низших степенях окисления определило необходимость проведения исследований по определению особенностей сорбционного концентрирования элементов ХМК, содержащими на поверхности восстановленную форму лиганда – меркаптопропильные группы и окисленную форму лиганда – дипропилдисульфидные группы.

Существование платиновых металлов в растворах хлороводородной кислоты в виде отрицательно заряженных аквахлорокомплексов определило использование для целей их сорбционного концентрирования сорбентов, содержащих анионообменные группы различной основности (первичные, вторичные, третичные аминогруппы, четвертичные аммониевые и четвертичные фосфониевые основания). Для сочетания положительных качеств серосодержащих и анионообменных групп синтезирован кремнезем, химически модифицированный N-2,6-диметил-4-метиленилфенилтрифенилфосфонийхлорид-N'-пропилтиомочевинными группами (PS-C). Это бифункциональный сорбент, имеющий два центра сорбции: комплексообразующую группу – фрагмент тиомочевины и концевую анионообменную – производное тетрафенилфосфония (табл.2). Определение центров сорбции PS-C возможно при проведении сравнительных исследований по сорбционному концентрированию платиновых металлов кремнеземом, химически модифицированным N-2,6-диметил-4-метиленилфенилтрифосфонийхлорид-N'-пропилмочевинными группами, в которых фрагмент тиомочевины заменен на мочевинный (табл.2) и данный сорбент выступает как «чистый» анионообменник, и на кремнеземах, химически модифицированных комплексообразующими группами - производными тиомочевины. Другим направлением создания полифункциональных сорбентов является закрепление на поверхности кремнезема двух или более функциональных групп различной природы (мультилигандные сорбенты). Синтезированные ХМК, содержащие на поверхности одновре-



менно меркаптопропильные и аминопропильные, меркаптопропильные и этилендиаминопропильные группы при разных мольных отношениях представлены в табл.3. Оценка сорбционной способности данных сорбентов возможна в результате проведения исследований закономерностей сорбционного концентрирования ионов благородных и цветных металлов, центров сорбции и составов поверхностных комплексных соединений.

Исследованные сорбенты синтезированы на кафедре неорганической химии Киевского национального университета им. Тараса Шевченко под руководством д.х.н., профессора Трофимчука А.К.

Таблица 1  
Кремнеземы, химически модифицированные серосодержащими группами

Наименование функциональной группы и обозначение сорбента	Функциональные группы	Концентрация привитых групп, ммоль/г
N-аллил-N'-пропилтиомочевина (АТМС)	$\text{---}(\text{CH}_2)_3\text{---NH---C(=S)---NH---CH}_2\text{---CH=CH}_2$	0,12* (АТМС1)
		0,30 (АТМС2)
		0,55 (АТМС3)
N-этил-N'-пропилтиомочевина (ЭТМС)	$\text{---}(\text{CH}_2)_3\text{---NH---C(=S)---NH---CH}_2\text{---CH}_3$	0,45
N-бензоил-N'-пропилтиомочевина (БТМС)	$\text{---}(\text{CH}_2)_3\text{---NH---C(=S)---NH---C(=O)---C}_6\text{H}_5$	0,35
N-фенил-N'-пропилтиомочевина (ФТМС)	$\text{---}(\text{CH}_2)_3\text{---NH---C(=S)---NH---C}_6\text{H}_5$	0,39
Меркаптопропильная (МПС)	$\text{---}(\text{CH}_2)_3\text{---SH}$	0,03 (МПС1)
		0,13 (МПС2)
		0,51 (МПС3)
		0,87 (МПС4)
		1,31 (МПС5)
Дипропилдисульфидная (ДПДСС)	$\text{---}(\text{CH}_2)_3\text{---S---S---}(\text{CH}_2)_3\text{---}$	0,43
Дитиокарбаматная (ДТКС)	$\text{---}(\text{CH}_2)_3\text{---NH---C(=S)---SH}$	0,32
N-(1,3,4-тиодиазол-2-тиол)-N'-пропилмочевина (ТДТС)	$\text{---}(\text{CH}_2)_3\text{---NH---C(=O)---NH---C}_4\text{H}_3\text{N}_2\text{S---SH}$	0,10

Основа - Silica gel 60 фирмы Merck, фракция 0,06–0,16 мм, удельная поверхность 370 м<sup>2</sup>/г, средний диаметр пор ~12 нм.

\* основа - силохром С-80, фракция 0,1-0,2 мм, удельная поверхность ~ 80 м<sup>2</sup>/г, средний диаметр пор ~50 нм.

Таблица 2

Кремнезем, химически модифицированный бифункциональной группой

Функциональная группа сорбента	Количество привитых групп, ммоль/г	Обозначение сорбента
$\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{P}(\text{Ph})_3^+ \text{Cl}^-$	0,08	PS-C
$\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{P}(\text{Ph})_3^+ \text{Cl}^-$	0,08	ТФФС

Таблица 3

Кремнеземы, химически модифицированные меркаптопропильными, аминопропильными, этилендиаминопропильными группами

Наименование функциональных групп	Обозначение сорбента	Функциональные группы	Концентрации привитых групп, ммоль/г	
			NH <sub>2</sub> (en)	SH
Меркаптопропильные Аминопропильные	SH:NH <sub>2</sub> -C1		0,69	0,14
	SH:NH <sub>2</sub> -C2		0,56	0,42
	SH:NH <sub>2</sub> -C3		0,44	0,75
Меркаптопропильные этилендиаминопропильные	SH:en-C1		0,66	0,33
	SH:en-C2		0,44	0,33
	SH:en-C3		0,18	0,81

## ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ СОРБЦИОННОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ И ХАРАКТЕРИСТИК КОМПЛЕКСОВ БЛАГОРОДНЫХ И ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНЕЗЕМОВ, ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ СЕРОСОДЕРЖАЩИМИ ГРУППАМИ

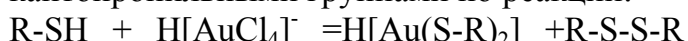
### Исследование условий сорбционного концентрирования и характеристик комплексов благородных металлов на поверхности кремнеземов, химически модифицированных серосодержащими группами

Исследование особенностей и выяснение основных закономерностей процессов взаимодействия ионов благородных металлов в различных степенях окисления с привитыми функциональными группами и состояния ионов металлов в поверхностных комплексах позволяет проводить оценку и прогнозирование сорбционных характеристик ХМК и возможности их использования в сорбционно-спектроскопических мето-

дах определения элементов.

**Сорбция золота(III) и серебра(I).** Время установления сорбционного равновесия при извлечении золота(III) и серебра(I) кремнеземами, химически модифицированными производными тиомочевины, меркаптопропильными, дитиокарбаматными и тиодиазолтиольными группами не превышает 5 мин. Количественное (99,0-99,9%) извлечение золота(III) достигается в широком диапазоне кислотности от 5М HCl до pH 9. Из горизонтальных участков изотерм сорбции найдены соотношения Au:АТМС=1:2, Au:ТДТС=1:4, Ag:АТМС=1:2, Ag:ДТКС=1:1 и Ag:ТДТС=1:1. Коэффициент распределения золота достигает  $1 \cdot 10^5$  см<sup>3</sup>/г. ДПДСС извлекает золото(III) с временем установления сорбционного равновесия - 10 мин. Максимальная степень извлечения 99,5% наблюдается в диапазоне 1 М HCl – pH 2. Увеличение концентрации кислоты до 4 М или pH до 8 приводит к снижению степени извлечения до 69,0% и 54,0% соответственно. При сорбционном концентрировании серебра МПС из азотнокислых растворов в диапазоне 3М HNO<sub>3</sub> - pH 8 и из хлоридных растворов при pH 2–7 степень извлечения составляет  $\geq 99\%$  при времени установления сорбционного равновесия - 5 мин. Отличие в степени извлечения серебра(I) ДПДСС из азотнокислых и хлоридных растворов при pH 2–8 (рис.1) связано с конкурирующей координацией хлорид-ионов. Сорбционная емкость по серебру(I) для трех образцов силикагеля с различным количеством закрепленных на поверхности меркаптопропильных групп - МПС1, МПС2, МПС3 и образца ДПДСС составляет 0,03; 0,12; 0,50 и 0,41 ммоль/г, что соответствует концентрации закрепленных на поверхности функциональных групп (табл.1) и свидетельствует об образовании на поверхности (при максимальной степени ее заполнения) комплексов состава Ag:S = 1:1 и Ag:SS = 1:1.

При облучении УФ-светом МПС, ТДТС с сорбированным золотом или серебром в фазе сорбента возникает желто-оранжевая люминесценция, характерная для комплексов золота и серебра в степени окисления +1 и свидетельствующая о восстановлении Au(III) до Au(I) в процессе взаимодействия с меркаптопропильными группами по реакции:



Спектры люминесценции комплексов на поверхности МПС представляют собой широкие бесструктурные полосы с максимумом при 575 нм (Au) и 580 нм (Ag), а на поверхности ТДТС при 540 нм (Au) и 550 нм (Ag). Люминесценция в фазе ДПДСС с сорбированным золотом(III) или серебром(I) отсутствует.

Различия в процессах взаимодействия и природе поверхностных комплексов проявляются при образовании смешаннолигандных комплексов золота(I) и серебра(I) с привитыми функциональными группами и тиокетоном Михлера (ТКМ). При обработке  $1 \cdot 10^{-5}$  –  $5 \cdot 10^{-4}$  М растворами ТКМ в 20–80%-ном растворе этилового спирта в воде МПС, АТМС, ТДТС с сорбированным золотом и серебром, образования интенсивно окрашенного в красный цвет комплекса с ТКМ не происходит. Это связано с образованием на поверхности МПС координаци-

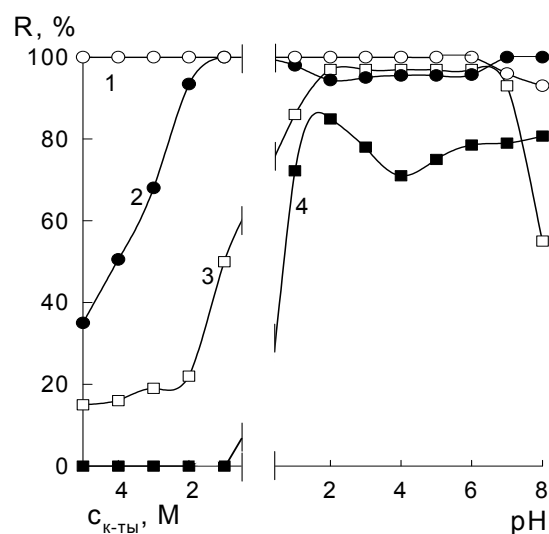
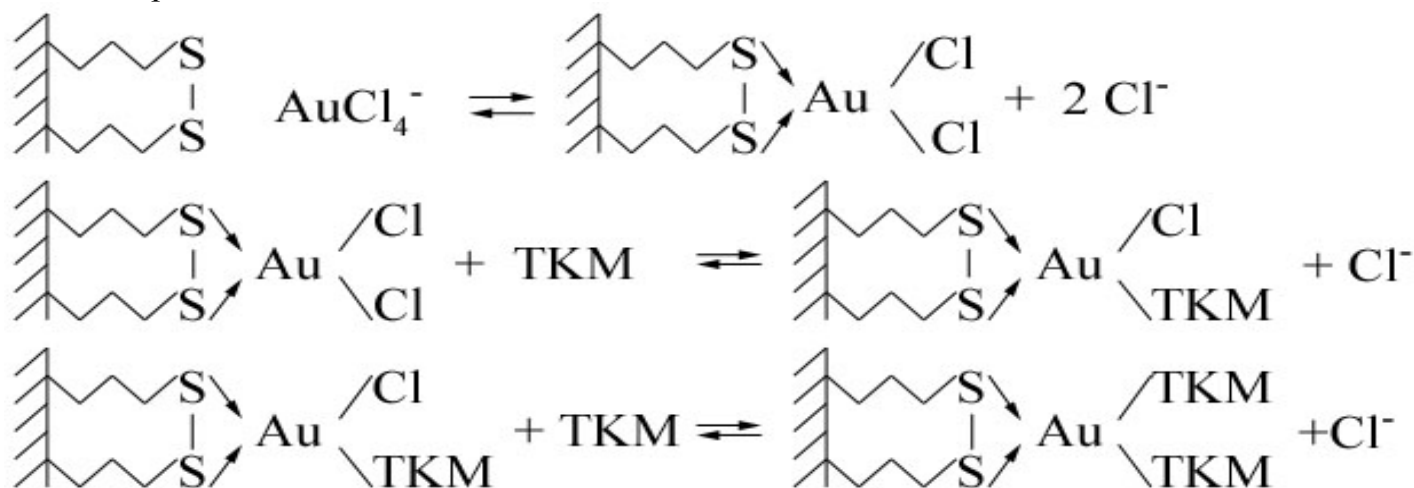


Рис.1. Зависимость степени извлечения серебра(I) МПС (1,3) и ДПДСС (2,4), от концентрации HNO<sub>3</sub> (1,2), HCl (3, 4) и pH.

(C<sub>Ag</sub>=6 мкг/мл, V=10 мл, τ=15 мин)

онно-насыщенных комплексов серебра(I) и золота(I) с двумя меркаптопропильными группами. Обработка ДПДСС, содержащих на поверхности золото или серебро, водно-этанольным раствором ТКМ приводит к образованию смешаннолигандного комплекса золота(I) и серебра(I) с дипропилдисульфидными группами и ТКМ. В спектре диффузного отражения (СДО) наблюдается полоса с максимумами при 540 нм (Au) и 520 нм (Ag). Процессы, протекающие на поверхности силикагеля при обработке ТКМ, можно выразить схемой:



**Сорбция осмия в различных степенях окисления.** Нахождение осмия в растворах хлороводородной кислоты в различных степенях окисления определяет и различие в сорбционной способности серосодержащих ХМК по отношению к осмию. Количественное извлечение осмия(VIII) ХМК с серосодержащими группами достигается в широкой области кислотности (табл.4), а время установления сорбционного равновесия зависит от природы функциональной группы.

Таблица 4

Условия сорбционного концентрирования осмия в различных степенях окисления серосодержащими ХМК из растворов хлороводородной кислоты

Степень окисления осмия	Сорбент	Кислотность	T, °C	t, мин	Степень извлечения
Осмий(VIII) OsO <sub>4</sub>	АТМС, ТДТС	6-1 М НСl	20	15	99
	ФТМС			30	
	МПС, ДТКС	4-1 М НСl		10	
	ДПДСС			20	30
Осмий(VI) [OsO <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	АТМС, ФТМС, МПС, ДТКС	6-1 М НСl	20	1-2	99
	ДПДСС	4-1 М НСl		5	50
Осмий(IV) [OsCl <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup>	АТМС, ФТМС, МПС, ДПДСС ДТКС	6-1 М НСl	20 - 95	60	не сорбируется
Осмий(IV) [OsCl <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup> + SnCl <sub>2</sub>	АТМС, ФТМС	6-1 М НСl	95	30	99
	МПС, ДТКС				
	ДПДСС			40	98

Осмий, остающийся в растворах после сорбции (по электронным спектрам поглощения органических экстрактов), существует в виде  $\text{OsO}_4$  и количественно переходит в органическую фазу при экстракции  $\text{CCl}_4$ . По-видимому, вопреки сложившемуся мнению, на первой стадии происходит образование координационного соединения осмия в одной из высших степеней окисления (+6) с серосодержащими группами, а на второй (уже внутри координационного соединения) - происходит его восстановление до осмия(III). Количественное (98-99%) извлечение осмия(IV) из растворов хлороводородной кислоты достигается при  $95^\circ\text{C}$  в присутствии хлорида олова(II) при соотношении  $\text{Os} : \text{Sn} \geq 1 : 200$ .

В процессе сорбции осмия(VIII) и осмия(VI) на поверхности МПС образуются соединения, имеющие в СДО два слабо выраженных максимума при 440-450 нм и 510-520 нм, а на поверхности АТМС и ФТМС - при 490 нм, 540 нм и 490 нм, 580 нм соответственно (рис.2). Несмотря на незначительную степень извлечения  $\text{Os(VIII)}$  и  $\text{Os(VI)}$  на поверхности ДПДСС образуются соединения, имеющие максимум в СДО при 500 нм.

**Сорбция аквахлоридных комплексов рутения(III,IV) иридия(III,IV), родия(III), палладия(II), платины(II,IV).**

Аквахлоридные комплексы платиновых металлов: рутения(III,IV), иридия(III,IV) и родия(III) характеризуются высокой кинетической инертностью в реакциях замещения лигандов. Степень их извлечения серосодержащими ХМК увеличивается с ростом температуры, достигая максимального значения при  $95^\circ\text{C}$ . Условия количественного извлечения ионов платиновых металлов приведены в табл. 5. Сорбционная емкость по палладию, определенная для МПС1, МПС2, МПС3, МПС4, составляет 0,03; 0,12; 0,50; 0,85 ммоль/г для МПС и 0,42 ммоль/г для ДПДСС, что соответствует количеству функциональных групп, закрепленных на поверхности силикагеля (табл.1), и свидетельствует об образовании на поверхности ХМК комплексов состава  $\text{Pd:S} - 1:1$  и  $\text{Pd:SS} - 1:1$ . Аналогичное соотношение определено для комплексов, образующихся на поверхности АТМС, ФТМС. В оптимальных условиях сорбции коэффициенты распределения палладия(II), платины(IV) и платины(II) достигают  $1 \cdot 10^5 \text{ см}^3/\text{г}$ . Сорбционная емкость по платине(II) для ДТКС составляет 0,15 ммоль/г, что в два раза меньше количества закрепленных на поверхности функциональных групп и свидетельствует от образования на ДТКС комплексов состава  $\text{Pt} : \text{L} = 1 : 2$ , где L – дитиокарбаматная группа. Комплексы платины с закрепленными серосодержащими группами при 77К обладают интенсивной люминесценцией. Спектры люминесценции комплексов представляют собой широкие бесструктурные полосы с максимумами при 585 нм (АТМС, ФТМС), 610 нм (МПС), 600 нм (ДТКС) и 615 нм (ТДТС). Спектры люминесценции и интенсивности люминесценции поверхностных комплексов, полученных при сорбции платины(IV) и платины(II) серосодержащими ХМК, одинаковых концентраций равны, что свидетельствует об образовании на поверхности кремнезема комплексов одинакового состава.

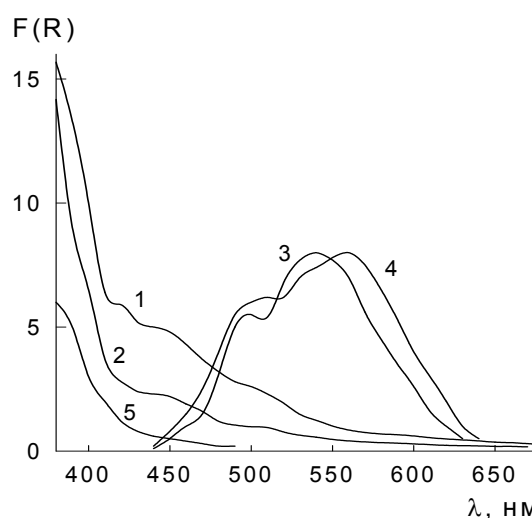


Рис. 2. СДО комплексов осмия(III), образующихся на поверхности МПС (1,2), АТМС (3), ФТМС (4), БТМС (5), при сорбции осмия(VIII) из 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1) и 4 М  $\text{HCl}$  (2-5)

Для повышения степени извлечения и уменьшения времени установления сорбционного равновесия в качестве лабализирующего агента использовали хлорид олова(II), добавление которого приводит к сокращению времени установления сорбционного равновесия в 2-5 раз и увеличению степени извлечения. Сорбционная емкость МПС-4 по рутению(III) составляет 0,37 ммоль/г, а сорбционная емкость по иридию(III) и родию(III) для АТМС1, МПС3 составляет 0,06 и 0,24 ммоль/г и свидетельствует об образовании на поверхности соединений состава  $Me:L=1:2$ . Коэффициенты распределения, определенные из начальных участков изотерм сорбции, составляют  $7 \cdot 10^4 - 1 \cdot 10^5 \text{ см}^3/\text{г}$ . Соединения иридия(III) и родия(III), образующиеся на поверхности АТМС, ФТМС, МПС, ДПДСС, ДТКС и ТДТС, имеют желтую окраску и СДО для всех соединений представляют собой ниспадающие кривые на границе видимой и УФ-области без выраженных максимумов и перегибов.

Таблица 5

Условия количественного (98-99%) выделения ионов платиновых металлов серосодержащими ХМК

Элемент	Сорбент	T, °C	t, мин	Кислотность
Палладий(II)	АТМС, ФТМС, ДТКС, ТДТС	20	5	5 М HCl – pH 8
	МПС		2	5 М HCl – pH 8
	ДПДСС		10	5 М HCl – pH 6
Платина(II)	АТМС, ФТМС, ДТКС, ТДТС	20	5	5 М HCl – pH 6
	МПС	95	5	5 М HCl – pH 6
	ДПДСС		10	4 М HCl – pH 4
Платина(IV)	АТМС, ДТКС	20	20	4 М HCl – pH 6
	ФТМС	50	20	
	МПС	95	10	
	ДПДСС		30	
	ТДТС	30	pH 1-6	
Рутений(III)	АТМС, МПС	95	20	4-1 М HCl
	ФТМС		40	
	МПС		10	4-1 М HCl
	ДПДСС		40	4-1 М HCl
	ДТКС		25	4-1 М HCl
Рутений(IV)	АТМС	95	10	4 – 1 М HCl
	МПС		5	
	ФТМС		40	
	ДПДСС, ДТКС		20	4- 1 М HCl
Иридий(III)	АТМС, МПС	95	5	4 М HCl – pH 6
	ДПДСС, ДТКС		20	
Иридий(IV)	АТМС, МПС	95	10	4 М HCl – pH 6
	ДПДСС, ДТКС		30	
Родий(III)	АТМС, МПС, ДТКС	95	10	5 М HCl – pH 6
	ДПДСС		20	4 М HCl – pH 6

На зависимости степени извлечения рутения(IV) ДПДСС от времени контакта фаз наблюдается минимум при времени контакта фаз 15 мин (рис.3), который в разных вариантах воспроизводится в большинстве экспериментов. При времени контакта фаз, не превышающем 10 мин, на поверхности ДПДСС образуются соединения, окрашенные в красный цвет и имеющие максимум при 540 нм в СДО. При времени контакта фаз более 15 мин на поверхности МПС образуются соединения с максимумом в СДО при 580 нм. Из 0,2 М HCl добиться количественной сорбции не удается даже при увеличении времени контакта фаз до 60 мин.

СДО поверхностных комплексов рутения(III) представляет собой широкую полосу в области 400-650 нм со слабовыраженными максимумами при 600 и 640 нм – АТМС, 590 и 630 нм – ФТМС, 580 нм – БТМС, МПС.

Для кремнезёмов, химически модифицированных производными тиомочевин, после сорбции Ru(III) или Ru(IV) из растворов хлороводородной кислоты, получены спектры ЭПР, сигналы на которых отвечают двум аксиально искаженным октаэдрическим комплексам Ru(III). Экспериментальные значения g-тензоров комплексов приведены в табл.6. Изучение модельных систем и литературные данные дают основание отнести наблюдаемые сигналы к комплексам типа  $[RuLCl_5]^{2-}$  (I) и транс- $[RuL_2Cl_4]^-$  (II), где L - соответствующее производное тиомочевин. В случае Ru(IV) сорбция сопровождается его восстановлением до Ru(III).

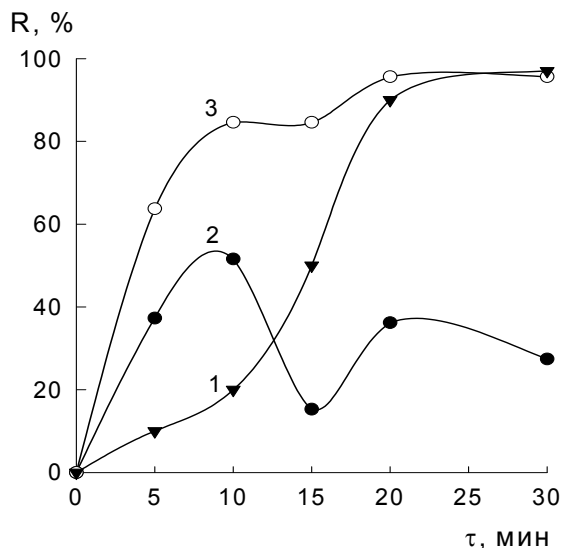


Рис.3. Зависимость степени извлечения Ru(III) (1) и Ru(IV) (2,3) ДПДСС от времени контакта фаз. (T=50°C (2), 95°C (1,3), 0,1 г сорбента,  $C_{Ru}=10$  мкг/мл, 2 М HCl)

Таблица 6

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

L	$g_{\perp}$	$g_{\parallel}$	k	$\Delta/\lambda$	Тип
ФТМ	-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
АТМ	-2.380(6)	1.74(5)	0.79(7)	3.5(4)	I
	-2.288(3)	1.837(5)	0.71(2)	4.37(7)	II

На поверхности МПС образуются соединения рутения, обладающие хорошо разрешенными сигналами в спектре ЭПР с параметрами  $g_{\perp}=2,14$  и  $g_{\parallel}=1,96$ , отнесенные к комплексам состава  $[RuLCl_5]^{2-}$  и транс- $[RuL_2Cl_4]^{2-}$ , где L – меркаптогруппа. В спектре ЭПР сорбатов, полученных сорбцией рутения(III) на ДПДСС наблюдаются сигналы как минимум от двух комплексов с 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  $[RuL_2Cl_4]^{2-}$ , а параметры

$g_{\perp}=2,27$ ,  $g_{\parallel}=1,93$  –  $[\text{RuLCl}_5]^{2-}$ . При сорбции рутения(IV) на поверхности МПС образуются соединения с параметрами  $g_{\perp}=2,17$ ,  $g_{\parallel}=1,96$ , отнесенные к соединению  $[\text{RuL}_2\text{Cl}_4]^{2-}$ . Комплекс рутения, образующийся на поверхности ДПДСС при сорбции рутения(IV) и имеющий красную окраску, не имеет сигналов в спектре ЭПР. В случае сорбции осмия(VIII) и осмия(VI) на АТМС и ФТМС в спектре ЭПР наблюдаются преимущественно сигналы с  $g_{\perp} = 2.33$  ( $g_{\parallel}$  не зафиксирована), а на поверхности МПС и ДПДСС –  $g_{\perp}=2,6$ , характерные для соединений состава  $[\text{OsLCl}_5]$ . При длительном хранении (5 суток) в спектре ЭПР МПС сорбатов пропадает разрешенная полоса, а в спектре ЭПР ДПДСС появляются сигналы от двух комплексов, имеющих параметр  $g_{\perp}=2,65$ , соответствующий комплексу  $[\text{OsLCl}_5]^{3-}$ , и  $g_{\perp}=2,5$ , соответствующий комплексу  $[\text{OsL}_2\text{Cl}_4]^{3-}$ .

### Сорбция цветных металлов кремнеземами, химически модифицированными серосодержащими группами

Время установления сорбционного равновесия при извлечении Cd(II), Zn(II), Pb(II), Ni(II), Bi(III), Cr(III), Cr(VI) МПС не зависит от природы металла и не превышает 5 мин. Количественное извлечение Cd(II), Zn(II), Pb(II), Ni(II) наблюдается в диапазоне pH 4–9. Ca(II), Mg(II), Sr(II), Al(III), щелочные металлы МПС не извлекаются в диапазоне pH 1 – 9. В слабо кислой области (pH 1–2) количественно извлекаются Cu(II), Bi(III), Hg(I,II), что позволяет проводить их отделение от других цветных металлов. При pH 6 возможно концентрирование Cd(II), Pb(II), Zn(II) и их отделение от Ni(II) и Co(II). На ДПДСС сорбция ионов цветных металлов происходит при больших значениях pH, чем на МПС, и не является количественной (рис.4).

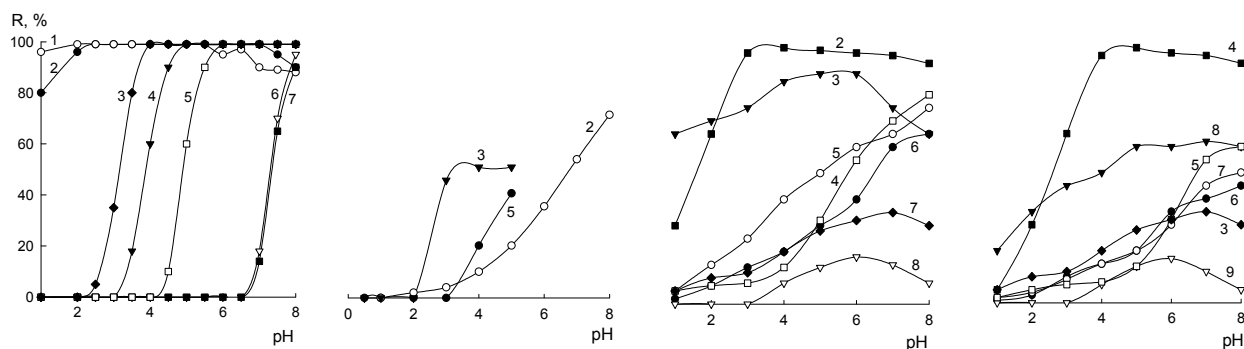


Рис. 4. Зависимость степени извлечения Bi (1); Cu (2); Pb (3); Cd (4); Zn(II) (5); Co(II) (6); Ni(II) (7), Fe(III) (8); Fe(II) (9); МПС (а), ДПДСС (б), ДТКС (в) и ТДТС (г) от концентрации HCl и pH ( $C_{Me}=10$  мкг/мл,  $V=10$  мл, 0,1 г сорбента)

На МПС, ДПДСС, ДТКС, ТДТС сорбция цветных металлов наблюдается при  $\text{pH} \geq 2$ , что позволяет проводить эффективное отделение благородных металлов от цветных. Для концентрирования цветных металлов может использоваться МПС, на котором наблюдается количественная сорбция ряда цветных металлов. Комплексы меди на поверхности МПС обладают желто-оранжевой люминесценцией ( $\lambda_{\text{max}}=575$  нм) при облучении их УФ-светом, что свидетельствует о нахождении меди в поверхностном комплексе в степени окисления +1. В спектре ЭПР ДПДСС сорбатов наблюдается разрешенный сигнал, свидетельствующий о нахождении меди в поверхностном комплексе в степени окисления +2. Методом ЭПР незначительное количество комплексов меди(II) фиксируется также на МПС, что связано с ее координацией с ди-



пропилдисульфидными группами, образующимися в результате окисления меркаптопропильных групп. В присутствии восстановителя – аскорбиновой кислоты ( $2 \cdot 10^{-5}$  М) – обработка сорбатов  $1 \cdot 10^{-5}$  –  $5 \cdot 10^{-4}$  М растворами ТКМ в 20-80%-ном растворе этилового спирта в воде приводит к образованию смешаннолигандного комплекса меди(I) с ТКМ и максимумом в СДО при 520 нм. Аналогичные закономерности образования смешаннолигандных комплексов наблюдаются для ртути(I,II) на поверхности АТМС, МПС, ДПДСС, ТДТС. Сорбционное концентрирование висмута(III) МПС и ДПДСС при 20°C зависит от природы кислоты. Из 0,1–2М  $\text{HNO}_3$  количественное (99%) извлечение висмута(III) МПС достигается за 2 мин, а ДПДСС из 1–4М  $\text{HCl}$  - за 10 мин. Из 0,1–4М  $\text{HCl}$  МПС и из 0,1–2М  $\text{HNO}_3$  ДПДСС висмут(III) количественно не извлекается. В диапазоне 1-4 М  $\text{HNO}_3$  и 0,5–2,5М  $\text{HCl}$  степень извлечения висмута(III) составляет 99% при времени установления сорбционного равновесия 5 мин. В процессе сорбции висмута(III) АТМС из растворов  $\text{HCl}$  на поверхности образуются соединения, имеющие в СДО полосу с максимумом при 420 нм. СДО поверхностных комплексов, полученных при сорбции висмута(III) из растворов азотной кислоты, представляют собой ниспадающую кривую без выраженных максимумов, что свидетельствует о вхождении хлорид-ионов во внутреннюю координационную сферу висмута(III) наряду с тиомочевинными группами. Аналогичные явления наблюдаются и при концентрировании висмута(III) ЭТМС, ФТМС и БТМС. Сорбционная емкость по висмуту, определенная из горизонтальных участков изотерм сорбции, составляет 0,21; 0,25 и 0,17 ммоль/г для АТМС-3, ЭТМС и ФТМС соответственно. Из сопоставления сорбционной емкости по висмуту и количества закрепленных на поверхности функциональных групп (табл.1) сделан вывод об образовании на поверхности МПС-4 комплексных соединений состава  $\text{Bi:L}=1:3$ , а на АТМС-3, ЭТМС и ФТМС -  $\text{Bi} : \text{Thio} \sim 1 : 2$ . Ступенчатый характер изотерм сорбции свидетельствует об образовании на поверхности двух типов комплексов. Увеличение концентрации N-аллил-N'-пропилтиомочевинных групп приводит к образованию на поверхности кремнезема комплексов висмута(III), обладающих в СДО более выраженной полосой поглощения и максимумом, сдвинутым в длинноволновую область на 10-20 нм. Рений(VII) в виде перренат-иона  $\text{ReO}_7^-$  не извлекается из растворов АТМС, ФТМС, БТМС, МПС, ДПДСС, ТДТС ни при 20°C, ни при 95°C. В присутствии хлорида олова(II) при 95°C степень извлечения рения(VII) из 0,4-4 М  $\text{HCl}$  достигает 99%, при времени установления сорбционного равновесия, не превышающем 10 мин. В СДО комплексов на поверхности МПС и АТМС наблюдаются полосы поглощения с максимумами при 480 нм и 420 нм соответственно.

### **ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОРБЦИОННОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ БЛАГОРОДНЫХ И ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫМИ КРЕМНЕЗЕМАМИ, ИМЕЮЩИМИ ДВА ЦЕНТРА СОРБЦИИ**

Особый интерес представляет исследование закономерностей сорбционного концентрирования ионов благородных и цветных металлов сорбентами, имеющими два центра сорбции, одним из которых является серосодержащая группа, а другим анионообменная или группа, выступающая как анионообменная в зависимости от условий среды.

### Сорбция комплексов хлоридных платиновых металлов на кремнеземе, химически модифицированном N-2,6-диметил-4-метиленилтрифосфонийхлорид-N'-пропилтиомочевинными 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% в широком диапазоне кислотности (0,1 – 4 М HCl).

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 ТФФС и PS-C в процессе сорбции  $[\text{PdBr}_4]^{2-}$ ,  $[\text{PdI}_4]^{2-}$ ,  $[\text{PtBr}_6]^{2-}$  и  $[\text{PtI}_6]^{2-}$  (рис.5). После сорбции галогенидных комплексов Pd(II) на PS-C, независимо от типа комплекса, СДО сорбатов не отличаются от СДО сорбатов, получаемых при сорбции Pd(II) на поверхности ФТМС и АТМС, что свидетельствует о взаимодействии Pd(II) непосредственно с серой фрагмента тиомочевины PS-C.

Аналогичные явления наблюдаются при сорбции галогенидных комплексов платины Pt(IV) (рис.5). При охлаждении до 77К PS-C сорбатов, в фазе сорбента возникает желто-оранжевая люминесценция. Спектр люминесценции ( $\lambda_{\text{max}}=590$  нм) идентичен спектрам люминесценции комплексов Pt(II), образующимся на поверхности ФТМС и АТМС. 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 0,1 – 4 М HCl, несмотря на невысокое значение их степени извлечения из 0,1 – 4 М HCl (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, имеют максимум при 475 нм, иридия(IV) - при 430 и 490 нм, родия(III) - при 400 и 510 нм. 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. 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 10-15 мин.

Количественное извлечение хлорокомплексов осмия(IV) при 95°C достигается только в присутствии хлорида олова(II). В процессе сорбции Ru(III,IV), Ir(III,IV) и Rh(III) при 95°C на PS-C образуются координационные соединения, имеющие спек-

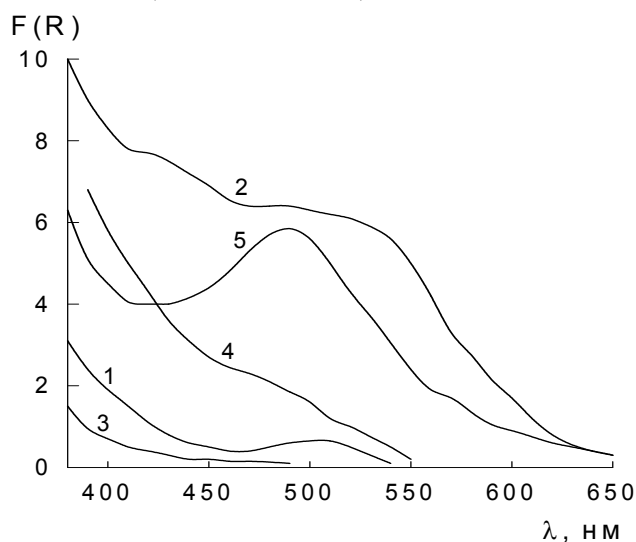


Рис.5. СДО галогенидных комплексов палладия(II) и платины(IV) на ТФФС (1,2,5) и PS-C (3,4). ( $[\text{PdBr}_4]^{2-}$  (1),  $[\text{PdI}_4]^{2-}$  (2)), ( $[\text{PtI}_6]^{2-}$  (3-5), время контакта фаз 10 мин, T, °C: 25 (1,2,4,5), 95 (3))

троскопические характеристики, идентичные спектроскопическим характеристикам комплексов, образующимся в процессе 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 (табл.7), что и сорбаты, полученные сорбцией рутения на ФТМС (табл.6). 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). Идентичность спектров ЭПР PS-C и ТФФС, насыщенных рутением(III) при комнатной температуре, спектрам ЭПР водного раствора аквахлорокомплексов рутения(III) подтверждает вывод о его сорбции по анионообменному механизму.

Таблица 7

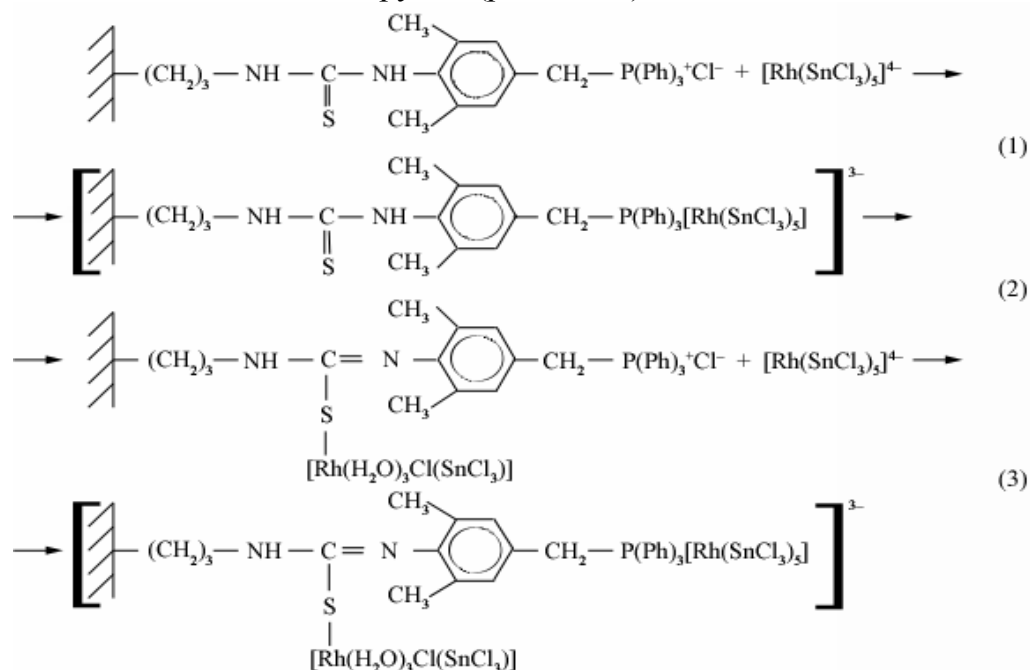
Параметры ЭПР и поля лигандов комплексов Ru(III) в фазе силикагеля, химически модифицированного производными тиомочевинны

L	$g_{\perp}$	$g_{\parallel}$	k	$\Delta/\lambda$	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

Степень извлечения осмия(VIII) на PS-C в виде  $OsO_4$  из растворов 1 – 4 М HCl составляет 98 – 99% при времени установления сорбционного равновесия 40 мин. На поверхности сорбента образуются соединения, имеющие в СДО максимумы при 490 и 540 нм, аналогичные максимумам соединений, образующихся 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. 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). Судя по интенсивности ЭПР сигналов, при сорбции осмия(VI) его восстановление на поверхности PS-C до осмия(III) происходит глубже, чем в случае сорбции осмия(VIII).

В процессе сорбции оловохлоридных комплексов осмия(II) и рутения(II) (Os-Sn-комплекс, Ru-Sn-комплекс) поверхность PS-C и ТФФС окрашивается в желтый цвет и в СДО сорбатов имеется максимум при  $\lambda=445$  нм, соответствующий максимуму в ЭСП Ru-Sn-комплекса. 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 производными тиомочевинны АТМС и ФТМС. В процессе сорбции «красного» Rh-Sn-комплекса ТФФС поверхность сорбента окрашивается в красно-фиолетовый цвет. СДО ТФФС имеет максимум при 476 нм и идентичен ЭСП водного раствора Rh-Sn-комплекса. В процессе сорбции 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, по-

лучаемых при сорбции Rh-Sn-комплекса на АТМС. На первой стадии «красный» Rh-Sn-комплекс взаимодействует с анионообменной группой PS-C (реакция 1). Затем происходит перегруппировка и координация комплекса родия(III) с серой фрагмента тиомочевины (реакция 2), окраска сорбента становится идентичной окраске тиомочевинных комплексов. Добавление новой порции "красного" Rh-Sn-комплекса окрашивает поверхность сорбента в красный 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 изменяется. 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.2) связано с взаимодействием родия(III) с тиомочевинной и анионообменной группами. Аналогичные процессы наблюдаются и при сорбции «желтого» Rh-Sn-комплекса, имеющего максимум в ЭСП при 430 нм и Ir-Sn-комплекса.

Оловохлоридный комплекс палладия(II) (Pd-Sn-комплекс), имеющий 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.8). С течением времени происходит исчезновение зеленой окраски и полосы в области 520 – 700 нм в СДО (рис.8). В итоге СДО PS-C становится идентичным СДО сорбатов, получаемых при сорбции комплексов палладия на АТМС. После сорбции Pd-Sn-комплекса на ТФФС СДО сорбата идентичен ЭСП водного раствора Pd-Sn-комплекса и имеет максимум при 640 нм, что свидетельствует об анионообменном механизме сорбции. Аналогичные процессы наблюдаются при сорбции Pt-Sn-комплекса. С течением времени в СДО происходит уменьшение интенсивности полосы при 400 нм и итоговый спектр представляет собой ниспадающую кривую. При облучении УФ-светом охлажденных (77 К) данных сорбатов в фазе сорбента возникает оранжево-красная люминесценция ( $\lambda_{max}=590$  нм), аналогичная люминесценции пла-

тины в фазе АТМС и ФТМС. Интенсивность люминесценции возрастает при повышении температуры и достигает максимального значения при нагревании (95°C) сорбатов в течение 20 минут. Подобное изменение спектроскопических характеристик хлоридных и оловохлоридных комплексов платиновых металлов на поверхности PS-C связано с перегруппировкой, в процессе которой происходит переход комплексов платиновых металлов с анионообменной группы на комплексообразующую группу и их координация с серой фрагмента тиомочевины PS-C.

Таким образом установлен двойственный механизм сорбции ацидокомплексов платиновых металлов на PS-C, содержащем ковалентно связанные с поверхностью N-2,6-диметил-4-метилфенилтрифосфонийхлорид-N'-пропилтиомочевинные группы, имеющие комплексообразующие и ионообменные центры. Представляет интерес определить насколько этот двойственный механизм сорбции является универсальным. С этой целью исследованы закономерности сорбционного концентрирования хлоридных комплексов платиновых металлов и ионов цветных металлов кремнеземами, химически модифицированными одновременно аминопропильными и меркаптопропильными, этилендиаминопропильными и меркаптопропильными группами (табл.3), имеющими два центра, по которым может происходить взаимодействие комплексов благородных и ионов цветных металлов.

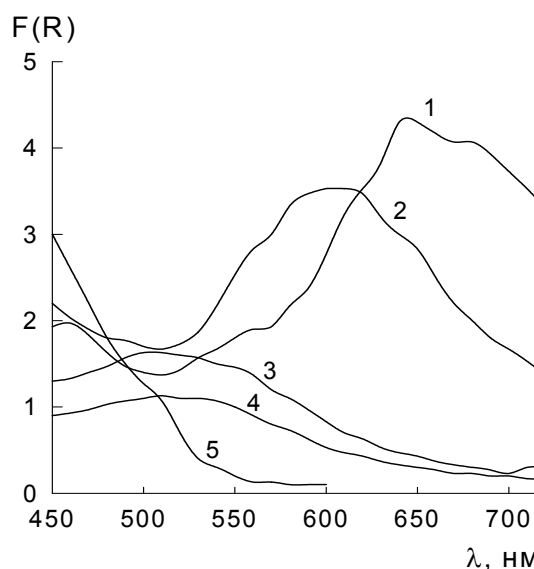


Рис.6. СДО ТФФС(1,3), PS-C(2,4) АТМС (5), полученные сорбцией оловохлоридных комплексов палладия. ( $C_{Pd}=5$  мкг/мл,  $V=10$  мл, 0,1 г сорбента, 2 М HCl (1,2,5), 0,5 М HCl(3,4))

### **Сорбция хлоридных комплексов благородных металлов и ионов цветных металлов силикагелями, химически модифицированными одновременно меркаптопропильными и аминопропильными, меркаптопропильными и этилендиаминовыми группами**

Кремнеземы, химически модифицированные одновременно меркаптопропильными и аминопропильными группами (табл. 3), количественно (99%) извлекают золото(III) и палладий(II) в широком диапазоне кислотности (4 М HCl – pH 6) с временем установления сорбционного равновесия, не превышающем 5 мин. На поверхности билигандных сорбентов в кислой среде (1–4 М HCl) образуются только наиболее устойчивые комплексы золота(I) и палладия(II) с меркаптопропильными группами, о чем свидетельствует в случае золота наличие желто-оранжевой люминесценция поверхностных комплексов при 77К сорбатов ( $\lambda_{max}=575$  нм) и желтой окраски поверхностных комплексов в случае палладия, а также отсутствие сорбции золота(III) и палладия(II) на кремнеземах, модифицированных только первичными аминогруппами из 1–4 М HCl. Изотермы сорбции золота(III) и палладия(II) на билигандных сорбентах относятся к L-типу и характеризуются наличием горизонтального участка (рис. 9). Сорбционная емкость по золоту или палладию, достигаемая при сорбции из 2 М HCl, меньше, чем сорбционная емкость, полученная при сорбции из растворов с pH 4. При увеличении концентрации меркаптопропильных групп происходит пропорциональное

увеличение сорбционной емкости. Коэффициенты распределения составляют  $4,9 \cdot 10^3$ ,  $2,0 \cdot 10^4$ ,  $1,0 \cdot 10^5$  см<sup>3</sup>/г для SH:NH<sub>2</sub>-C1, SH:NH<sub>2</sub>-C2, SH:NH<sub>2</sub>-C3, соответственно. На поверхности SH:NH<sub>2</sub>-C в процессе сорбции золота(III) из растворов с pH 4–6 при его высоких концентрациях реализуется смешанный механизм сорбции и на поверхности образуются два типа комплексов: Au(I) с меркаптопропильными группами и Au(III) с аминопропильными группами.

Повышение температуры с 20°C до 95°C приводит к увеличению степени извлечения Pt(II) SH:NH<sub>2</sub>-C1, SH:NH<sub>2</sub>-C3 с 30-50% до 99% в диапазоне 4 М HCl – pH 4 и уменьшению времени установления сорбционного равновесия с 20 до 10 мин. В оптимальных условиях сорбции значения коэффициентов распределения платины составляют  $1 \cdot 10^4$ – $1 \cdot 10^5$  см<sup>3</sup>/г. Координация платины с меркаптопропильными группами билигандных сорбентов подтверждается наличием оранжево-красной люминесценции в фазе сорбента при 77К при его облучении УФ-светом.

Степень извлечения Ru(III,IV), Ir(III,IV) и Rh(III) из 1-4 М HCl при комнатной температуре не превышает 50% и повышается с 10% до 50% при уменьшении концентрации хлороводородной кислоты с 4 до 0,1 М. При повышении температуры до 95°C степень извлечения рутения(III) SH:NH<sub>2</sub>-C1, SH:NH<sub>2</sub>-C2, SH:NH<sub>2</sub>-C3 из 2-4 М HCl достигает 96 - 98%. В процессе сорбции рутения(III,IV) на поверхности сорбентов образуются соединения, имеющие в СДО максимум при 580 нм, как у комплексов рутения(III) на МПС. Сорбционная емкость, определенная из горизонтальных участков изотерм, для сорбентов NH<sub>2</sub>:SH-C1, NH<sub>2</sub>:SH-C2, NH<sub>2</sub>:SH-C3 составляет соответственно 0,12; 0,21 и 0,28 ммоль/г. На поверхности билигандных сорбентов, полученных в процессе сорбции Ru(III) и Ru(IV), образуются соединения, обладающие разрешенными сигналами ЭПР, аналогичные сигналам ЭПР комплексов, образующихся на поверхности МПС.

При 20°C степень извлечения родия(III) из растворов HCl не превышает 30%. В СДО сорбатов наблюдается выраженный максимум при 510 нм, соответствующий комплексу  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{2-}$ . С увеличением количества аминопропильных или этилендиаминопропильных групп степень извлечения родия(III) из 2М HCl билигандными сорбентами увеличивается с 40 до 60%, при этом увеличивается интенсивность полосы в СДО с максимумом при 510 нм, что свидетельствует о анионообменном механизме сорбции и взаимодействии аквахлорокомплекса родия(III) с первичными аминогруппами и этилендиаминовыми группами:

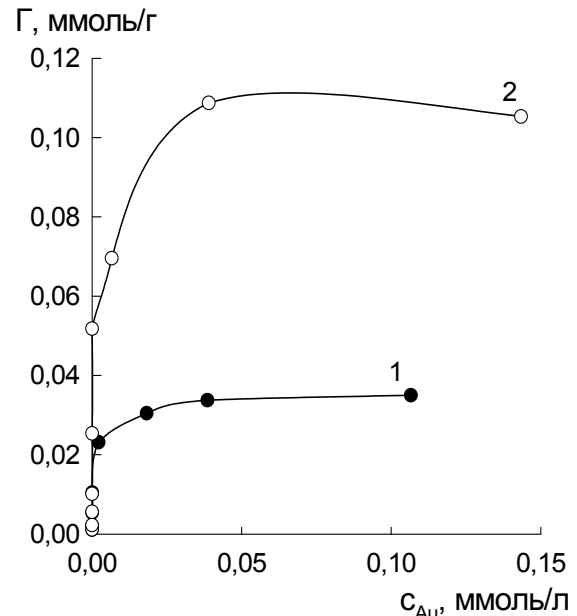
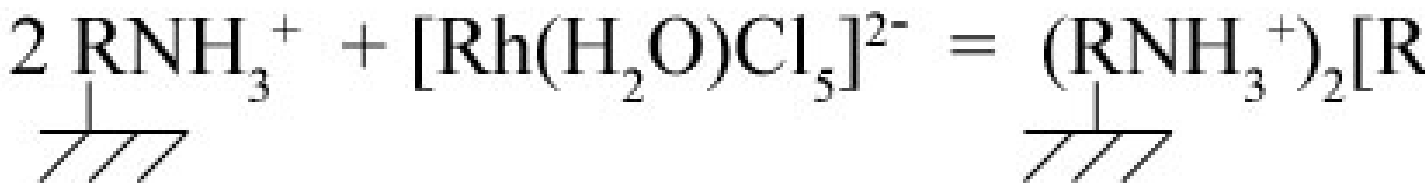


Рис. 7. Изотерма сорбции золота(III) SH:NH<sub>2</sub>-C1. (V=10 мл, 0,1 г сорбента, 20°C, 10 мин, C<sub>HCl</sub>=2М (1), pH=2 (2))

Нагревание билигандных сорбентов с сорбированным при 20°C родием(III) до 95°C приводит к изменению их цвета и исчезновению в СДО полосы при 510 нм. При 95°C степень извлечения родия(III) и иридия(IV) сорбентами SH:NH<sub>2</sub>-C1, SH:NH<sub>2</sub>-C2, SH:NH<sub>2</sub>-C3 составляет 99,0–99,9% в широком диапазоне от 5M HCl до pH 6. Время установления сорбционного равновесия при концентрировании родия(III) и иридия(III) билигандными сорбентами при 95°C не превышает 10 мин. При контакте с билигандными сорбентами происходит восстановление Ir(IV) и Ru(IV) до Ir(III) и Ru(III). Коэффициенты распределения Rh(III) и Ir(IV), определенные из начальных участков изотерм сорбции, составляют  $1 \cdot 10^4$ – $1 \cdot 10^5$  см<sup>3</sup>/г.

Степень извлечения осмия билигандными сорбентами зависит от формы его нахождения в растворе и степени окисления. SH:NH<sub>2</sub>-C1 и SH:NH<sub>2</sub>-C3 количественно (98,0–99,5%) извлекают микроколичества осмия(VIII) в виде OsO<sub>4</sub> при комнатной температуре из 0,1–4 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 1–6 M HCl с временем установления сорбционного равновесия - 5 мин. Коэффициенты распределения составляют  $4,9 \cdot 10^3$  см<sup>3</sup>/г для SH:NH<sub>2</sub>-C1 и  $2,0 \cdot 10^4$  см<sup>3</sup>/г для SH:NH<sub>2</sub>-C3. В СДО поверхностных комплексов имеются два слабо выраженных максимума при 440–450 нм и 510–520 нм, что свидетельствует о взаимодействии Os(VIII) с меркаптопропильными группами. Os(IV) в виде [OsCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> извлекается билигандными сорбентами при pH ≥ 4 со степенью извлечения 70–97%.

В СДО NH<sub>2</sub>:SH-C1 - NH<sub>2</sub>:SH-C3, NH<sub>2</sub>:en-C1 - NH<sub>2</sub>:en-C3 в зависимости от количества сорбированной меди(II) присутствуют полосы, соответствующие комплексам меди(II) с аминогруппами и этилендиаминовыми группами. Спектры ЭПР комплексов меди(II), образующихся на поверхности билигандных ХМК, обладают асимметрией сигналов, анизотропией и сверхтонкой структурой сигнала g<sub>II</sub>, характерными для координационных комплексов меди(II), имеющих геометрию плоского квадрата. Кроме того, в фазе билигандных сорбентов при их облучении УФ-светом при 77K возникает желто-оранжевая люминесценция (λ=575 нм), свидетельствующая о наличии в фазе сорбента меди в степени окисления +1 и ее координации с меркаптопропильными группами. По данным ЭПР на поверхности билигандных сорбентов Cu(II) находится в окружении N<sub>2</sub>O, но не в N<sub>2</sub>S- окружении.

На поверхности билигандных сорбентов обнаружена перегруппировка, в процессе которой происходит переход иона платинового металла с анионообменной (протонированные аминопропильные или этилендиаминовые группы) на комплексообразующую – меркаптопропильную группу, аналогично процессам, происходящим на поверхности бифункционального сорбента - PS-C.

## **СОРБЦИОННО-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КРЕМНЕЗЕМОВ, ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ СЕРОСОДЕРЖАЩИМИ ГРУППАМИ**

### **Сорбционно-фотометрическое определение элементов с использованием химически модифицированных силикагелей.**

Образование на поверхности ХМК соединений металлов с серосодержащими функциональными группами, ковалентно закрепленными на поверхности кремнезёмов, имеющими интенсивную окраску, а также образование окрашенных соединений элементов с меркаптопропильными и дипропилдисульфидными группами и тиокетонном Михлера использовано при разработке методик сорбционно-фотометрического определения элементов в фазе сорбентов с использованием спектроскопии диффузно-

го отражения. Метрологические характеристики сорбционно-фотометрических методик приведены в таблице 8.

На рисунке 8 в качестве примера приведены СДО поверхностных комплексов палладия(II) на поверхности трех образцов кремнеземов, химически модифицированных различным количеством меркаптопропильных групп. При одинаковом содержании палладия на поверхности МПС увеличение количества закрепленных групп с 0,11 до 0,87 ммоль/г приводит к снижению предела обнаружения палладия с 0,8 до 0,1 мкг на 0,1 г сорбента ( $\lambda_{\text{рег}}=400$  нм). Аналогичные зависимости получены для АТМС. При увеличении количества закрепленных N-аллил-N'-пропилтиомочевинных групп с 0,12 до 0,55 ммоль/г предел обнаружения палладия снижается с 1 до 0,4 мкг/0,1 г сорбента.

Таблица 8

Метрологические характеристики методик сорбционно-фотометрического определения элементов в фазе сорбентов с использованием кремнеземов, химически модифицированных серосодержащими группами (n=5, P=0,95, 10 мл раствора, 0,1 г сорбента)

Определяемый элемент	Сорбент	Реагент	Диапазон определяемых содержаний, мкг	Предел обнаружения		S <sub>r</sub> *
				мкг/0,1 г	мкг/мл	
Pd	АТМС1		3-120	1	0,05	0,1
	МПС4		0,5-160	0,1	0,01	0,1
	МПС4	ТКМ	0,5-10	0,1	0,01	0,08
	ДПДСС		8-100	2	0,2	0,08
	ДПДСС	ТКМ	0,2-10	0,05	0,005	0,08
	ДТКС		4-50	1	0,1	0,07
	ТДТС		4-50	1	0,1	0,06
Os	АТМС1		30-1500	10	1	0,1
	ФТМС		20-150	5	0,5	0,1
	МПС4		1-400	0,3	0,03	0,07
Ru	АТМС1		4-450	1	0,1	0,09
	МПС4		0,2-300	0,05	0,004	0,07
	ДТКС		0,5-350	0,1	0,01	0,06
Re	АТМС1		1 -100	0,4	0,04	0,07
	МПС4	SnCl <sub>2</sub>	2 - 100	0,4	0,04	0,06
Bi	АТМС2		0,1 - 250	0,03	0,003	0,06
	МПС4	ТМ	2 - 150	0,5	0,05	0,08
Ag	ДПДСС	ТКМ	0,5 - 10	0,1	0,01	0,07
Au	ДПДСС	ТКМ	0,2 - 10	0,05	0,005	0,06
Hg	ДПДСС	ТКМ	0,5 - 50	0,1	0,01	0,06
Cu	МПС4	ТКМ	0,2 - 50	0,05	0,005	0,07

\* при определении содержаний металлов в 8 раз больше предела обнаружения



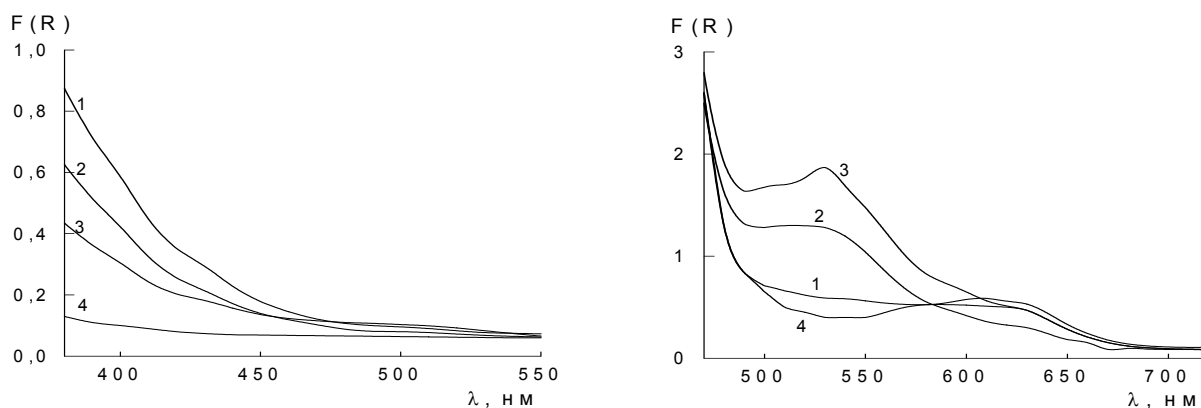


Рис. 8. СДО комплексов палладия(II) с меркаптопропильными группами (а) и смешаннолигандных комплексов палладия(II) (б) с меркаптопропильными группами и тиокетоном Михлера на поверхности МПС. ( $C_{\text{группы}}$ , ммоль/г: 0,87 (1), 0,27 (2), 0,11 (3);  $C_{\text{Pd}}$ , мкг: 5 (1-3), 0 (4); 0,1 г сорбента).

При образовании смешаннолигандных комплексов палладия(II) с меркаптопропильными группами и ТКМ при уменьшении количества функциональных групп на поверхности МПС происходит увеличение интенсивности полосы в СДО при 530 нм, соответствующей поглощению смешаннолигандного комплекса палладия(II) (рис.8) и, соответственно, снижение предела обнаружения палладия в 5 раз ( $\lambda_{\text{рег}}=530$  нм). В данном случае на примере определения палладия с использованием МПС показано, что для достижения низких пределов обнаружения элементов в сорбционно-фотометрическом методе по измерению окраски их комплексов с функциональными группами, закрепленными на поверхности кремнезема, целесообразно использование ХМК с максимально возможным количеством закрепленных групп. В случае образования смешаннолигандных комплексов для достижения низких пределов обнаружения количество функциональных групп на поверхности кремнезема должно быть минимальным. Результаты сорбционно-фотометрического определения палладия, золота, висмута, рения и меди в некоторых реальных объектах приведены в таблице 9.

Таблица 9

Результаты сорбционно-фотометрического определения элементов в реальных объектах с использованием кремнеземов, химически модифицированных серосодержащими группами ( $n=5$ ,  $P=0,95$ , 0,1 г сорбента, объем десорбирующего раствора 10 мл)

Сорбент	Реагент	Образец	Найдено металла, $x \pm t_p S / \sqrt{n}$	
			Сорбционно-фотометрическим методом	Аттестационные данные
<b>палладий, г/г</b>				
АТМС1 (МПС3)		Концентрат медный КМ-1 ГСО 1701-86	36,5±0,4 (35,5±1,2)	37,6±4.2
		Руда сульфидная медно-никелевая ВТ-1 ГСО 929-86	6,2±0,4 (6,0±0,5)	6,40±0,45
		Штейн рудно-термической плавки ШТ-1 ГСО 2432-83	51,2±0,6 (51,0±0,5)	51,5±2,6
<b>золото, г/г</b>				
ДПДСС	ТКМ	Руда золотосодержащая СОП ЗСР-1-99	3,5±0,3	3,3±0,3

		Концентрат золотосодержащий СОП ЗСК-3-99	107±6	103±6
		Шлак	1,17±0,08	1,12±0,06*
<b>висмут, %<sub>масс</sub></b>				
МПС3	ТМ	Бронза оловянная БрО10Ц2	0,014±0,001	0,0148±0,0006
АТМС2		ГСО М1216Х	0,015±0,001	
<b>рений, %<sub>масс</sub></b>				
МПС3	SnCl <sub>2</sub>	Алюмоплатинорениевый	0,17±0,01	0,18±0,01**
АТМС2	SnCl <sub>2</sub>	катализатор	0,18±0,01	
<b>медь, мг/л</b>				
МПС3	ТКМ	Промывная вода	8,0±0,1	7,8±0,2*
		Вода после очистки	0,15±0,02	0,13±0,02*

\* найдено атомно-абсорбционным методом, \*\* найдено атомно-эмиссионным методом

### Химическое дифференцирование в спектроскопии диффузного отражения комплексов золота(I), серебра(I), меди(I), ртути(I) с меркаптопропильными, дипропилдисульфидными группами, тиокетоном Михлера.

Спектры поглощения комплексов металлов с тиокетоном Михлера отличаются незначительно, что представляет трудности при определении одного элемента в присутствии другого. Для повышения селективности применили способ «химического дифференцирования», основанный на различном селективном реагентном разрушении поверхностных комплексов металлов с функциональными группами и ТКМ. Влияние природы и концентрации разрушающего агента приведены в таблице 10.

Таблица 10

Влияние природы и концентрации разрушающего агента на степень разрушения (%) комплексов золота(I), серебра(I), меди(I), палладия(II) с дипропилдисульфидными, меркаптопропильными группами, ковалентно закрепленными на поверхности силикагеля, и тиокетоном Михлера.

Сорбент	Элемент	Концентрация разрушающего агента, М										
		ЭДТА			NaBr			Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>		Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Thio
		0,001	0,01	0,1	0,01	0,1	1	0,01	0,1	0,01	0,1	0,1
ДПДСС	Pd	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100
	Au	0	0	0	0	0	0	50	100	100	100	100
	Ag	0	0	0	0	0	100	100	100	100	100	100
	Cu	0	0	100	0	100	100	100	100	100	100	100
МПС	Pd	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100
	Cu	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100	100

На основе полученных экспериментальных данных предложена схема последовательного определения Cu, Ag, Au, Pd на ДПДСС. После добавления 0,1М ЭДТА к смеси окрашенных комплексов по уменьшению значения F(R) определяют медь, после добавления 1М NaBr – серебро, после добавления 0,01М тиосульфата – золото. На последней стадии определяется палладий. Изменением условий концентрирования возможно разделение среди группы элементов, образующих окрашенные комплексы с ТКМ. При сорбции ДПДСС из 1 М HCl достигается отделение золота(III) и палладия(II) от серебра(I), меди(II). Методика «химического дифференцирования» ис-

пользована при определении золота и палладия с использованием ДПДСС и ТКМ в производственных шламах ОАО «Норильский никель» (табл.11).

Таблица 11

Результаты определения палладия и золота в медно-никелевых шламах с использованием ДПДСС и тиокетона Михлера в варианте метода «химического дифференцирования» (n=5, P=0,95, 0,1 г сорбента)

Объект анализа	Содержание элемента, %, масс.			
	Найдено разработанным методом		Аттестационные данные*	
	Pd	Au	Pd	Au
Шлам 1	0,0036±0,0002	0,0012±0,0001	0,0036±0,0003	0,0012±0,0001
Шлам 2	0,96±0,03	0,34±0,02	0,98±0,03	0,36±0,04

### Сорбционное выделение осмия и рутения из газовой фазы с использованием химически модифицированных кремнеземов и их последующее сорбционно-фотометрическое определение.

Среди элементов Периодической системы осмий и рутений обладают уникальным свойством – при окислении переходить в газовую фазу в виде тетраоксидов ( $\text{OsO}_4$ ,  $\text{RuO}_4$ ). Подбором соответствующего окислителя осуществляется селективное окисление осмия и рутения. В этом случае можно говорить о практически абсолютно достигаемой селективности выделения. Дальнейшая задача заключается в разработке способов выделения осмия и рутения из газовой фазы и их последующего определения. Комплексообразование осмия с серосодержащими реагентами, ковалентно закрепленными на поверхности силикагеля, в высшей степени окисления и последующее его восстановление уже в составе поверхностного комплекса дает возможность улавливать осмий из газовой фазы кремнеземами, химически модифицированными серосодержащими группами, и определять его содержание непосредственно на поверхности сорбента. При исследовании сорбции из газовой фазы использовали дистилляционный аппарат (рис.9). Между дистилляционной колбой и первым приемником расположен специальный кварцевый патрон (5) с пористыми стеклянными перегородками (6), между которыми помещали сорбент (7).

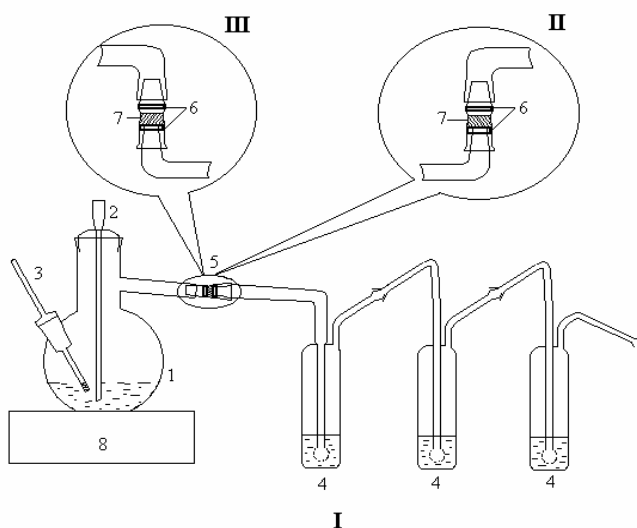


Рис. 9. Аппарат для улавливания осмия из газовой фазы.

- 1 - дистилляционная колба,
- 2 - капельная воронка,
- 3 - термометр,
- 4 - приемники,
- 5 - кварцевый патрон,
- 6 - пористые стеклянные перегородки,
- 7 - сорбент,
- 8 - колбонагреватель.

Скорость и полнота дистилляции осмия зависит от многих параметров, в том числе от используемого дистилляционного аппарата и, в первую очередь, от расположения патрона с сорбентом. При горизонтальном (I) и тем более при вертикальном вверх (II) расположении патрона конденсирующаяся вода препятствует достижению высоких скоростей потока воздуха через аппарат. Наилучшее расположение патрона вертикально вниз (III). МПС, АТМС и ФТМС количественно извлекают тетраоксид осмия из газовой фазы. СДО поверхностных комплексов, полученных сорбцией осмия (VIII) из газовой фазы МПС, АТМС, ФТМС идентичны СДО комплексов, полученных при сорбции осмия (VIII) данными сорбентами из растворов кислот. Предел обнаружения осмия в фазе МПС, рассчитанный по 3S-критерию, составляет 0,5 мкг и 1 мкг осмия на 0,1 г сорбента, соответственно, для отгонки из растворов серной и хлороводородной кислоты. Линейность градуировочного графика сохраняется до 500 мкг осмия на 0,1 г сорбента. При использовании АТМС и ФТМС предел обнаружения осмия составляет 10 мкг на 0,1 г сорбента. Линейность градуировочного графика сохраняется до 1500 мкг осмия на 0,1 г сорбента. Относительное стандартное отклонение при содержании осмия более 15 мкг на 0,1 г МПС и 50 мкг на 0,1 г АТМС или ФТМС не превышает 0,06. Разработанные методики использованы при определении содержания осмия в ГСО состава платиновых концентратов, образце шлиховой платины, промывной кислоте. Результаты определения приведены в таблице 12.

Таблица 12

Результаты определения содержания осмия в стандартных образцах платиновых концентратов и образце шлиховой платины после улавливания его из газовой фазы кремнеземами, химически модифицированными N-аллил-N'-пропилтиомочевинной и меркаптопропильными группами (n = 3, P = 0,95, 0,1 г сорбента)

Образец	Аттестованное содержание осмия, %, масс.	Найдено осмия сорбционно-фотометрическим методом, $x \pm t_p S / \sqrt{n}$ , % масс	
		С использованием МПС	С использованием АТМС
Шлиховая платина	4,100 ± 0,072	4,05 ± 0,08	-
ГСО КП-1	0,012	0,012 ± 0,003	0,012 ± 0,003
ГСО КП-2	0,015	0,018 ± 0,003	-
ГСО КП-3	0,20 ± 0,01	0,19 ± 0,02	0,20 ± 0,03
ГСО КП-31	0,075 ± 0,034	-	0,072 ± 0,009
Промывная кислота*	8,0 ± 0,6	7,9 ± 0,2	8,1 ± 0,8

\* содержание приведено в мг/л

В отличие от осмия, окисление рутения до высшей степени окисления (+8) и образование тетраоксида происходит при более жестких условиях: в растворе хлорной кислоты при температуре 120°C и в присутствии окислителя - висмутата натрия. В процессе отгонки RuO<sub>4</sub> и улавливания его АТМС, помещенным в специальный патрон, сорбент частично окрашивается в черный цвет, обусловленный образованием оксида и сульфида рутения (IV). Для концентрирования рутения из газовой фазы и его определения отгонку RuO<sub>4</sub> проводили из растворов хлорной кислоты, а улавливание - сорбентом, помещенным в первый приемник, заполненный 2 М HCl. По данным спектроскопии диффузного отражения и ЭПР комплексы, образующиеся на поверх-

ности АТМС в первом приемнике, идентичны комплексам, образующимся на поверхности АТМС в процессе сорбции Ru(III,IV) из растворов HCl при 95°C. Этот прием использован при разработке методики сорбционно-фотометрического определения рутения. Предел обнаружения составляет 2 мкг рутения на 0,1 г сорбента. Линейность градуировочного графика сохраняется до 400 мкг рутения на 0,1 г. Относительное стандартное отклонение при определении более 10 мкг рутения не превышает 0,08. При отгонке осмия в виде OsO<sub>4</sub> с использованием в качестве окислителя пероксида водорода не происходит заметной отгонки рутения в виде RuO<sub>4</sub>. Это позволяет провести последовательную отгонку осмия и рутения из одной пробы, их улавливание АТМС и определение в фазе сорбента с использованием спектроскопии диффузного отражения. Методика использована при определении осмия и рутения в стандартных образцах состава платиновых концентратов. Результаты определения приведены в таблице 13.

Таблица 13

Результаты сорбционно-фотометрического определения рутения в стандартных образцах состава платиновых концентратов после его выделения из газовой фазы кремнеземом, химически модифицированным N-аллил-N'-пропилтиомочевинными группами (n = 3, P = 0,95, 0,1 г сорбента)

Образец	Содержание рутения, $x \pm t_p S / \sqrt{n}$ , %, масс	
	Аттестованное содержание	Найдено сорбционно-фотометрическим методом
ГСО КП-1	0,22±0,01	0,21±0,02
ГСО КП-5	0,0068±0,0008	0,0062±0,0008

**Применение кремнезёмов, химически модифицированных N-аллил-N'-пропилтиомочевинными и меркаптопропильными группами, для сорбционного разделения и сорбционно-фотометрического определения осмия(VI) и осмия(IV).**

Существенные различия в степени извлечения осмия(VI) и осмия(IV) из растворов хлороводородной кислоты АТМС и МПС использованы при разработке методик их сорбционного разделения и последующего сорбционно-фотометрического и фотометрического определения. В процессе сорбции осмия(VI) на поверхности ХМК образуются соединения осмия(III), имеющие в СДО максимумы при 490 нм и 540 нм (АТМС) и 440-450 нм (МПС). Пределы обнаружения осмия(VI) при использовании 0,1 г сорбента составляют 1 мкг (АТМС) и 0,03 мкг (МПС). Линейность градуировочного графика сохраняется до 1500 мкг (АТМС) и 400 мкг (МПС) осмия на 0,1 г сорбента. Стандартное отклонение при содержании осмия больше 5 мкг на 0,1 г не превышает 0,08. Результаты определения осмия(IV) и осмия(VI) в модельных растворах приведены в табл. 14. Определение осмия(IV), оставшегося в растворе после сорбционного отделения осмия(VI), проводили по фотометрической методике с тиомочевинной (табл.14) или сорбционно-фотометрическим методом в фазе сорбента после его концентрирования АТМС или МПС при 95°C в присутствии хлорида олова(II).

Таблица 14

Результаты определения осмия(IV) и осмия(VI) в модельных растворах с использованием кремнезёмов, химически модифицированных N-аллил-N'-пропилтиомочевинной и меркаптопропильными группами (n=4, P=0,95, 0,1 г сорбента)

Введено, мкг		Найдено осмия $x \pm t_p S / \sqrt{n}$ , мкг		
Os(VI)	Os(IV)	Os(VI) (сорбционно-фотометрическим методом) с АТМС (СДО)	Os(VI) (сорбционно-фотометрическим методом) с МПС (СДО)	Os(IV) (фотометрическим методом с тиомочевинной)
1	10	-	0,9±0,1	9,9±0,6
5	200	-	4,7±0,5	4,7±0,5
20	500	19±2	19±3	493±8
50	500	49±2	-	493±10
100	500	96±5	-	491±10
200	500	194±7	-	490±10

### Сорбционно-люминесцентное определение золота, серебра, меди и платины с использованием кремнезёмов, химически модифицированных серосодержащими группами.

Образование на поверхности химически модифицированных кремнезёмов люминесцирующих при 77К комплексов золота(I), серебра(I), меди(I) и платины(II) с серосодержащими группами использовано при разработке методик их сорбционно-люминесцентного определения. Метрологические характеристики разработанных методик приведены в таблице 15.

Таблица 15

Метрологические характеристики методик низкотемпературного люминесцентного определения золота, серебра, меди и платины (n=5, P=0,95, 0,1 г сорбента)

Сорбент	Определяемый элемент и дополнительные условия		Диапазон определяемых содержаний, мкг/0,1 г	Предел обнаружения		Sr*
				мкг/ 0,1 г	мкг/мл	
МПСЗ	<b>Au</b>	-	1 - 100	0,1	0,01	0,05
		1,5M NaBr	1 - 100	0,05	0,005	0,05
	<b>Ag</b>	0,6M HNO <sub>3</sub>	1 - 80	0,2	0,02	0,06
		3M NaCl	1 - 80	0,1	0,01	0,06
	<b>Cu</b>		1 - 35	0,08	0,008	0,06
ТДТС	<b>Au</b>		1 - 50	0,07	0,007	0,06
	<b>Ag</b>		1 - 50	0,1	0,01	0,06
	<b>Cu</b>		1 - 50	0,08	0,008	0,06
	<b>Pt</b>		1 - 50	0,1	0,01	0,06
ФТМС	<b>Pt</b>		0,5 - 50	0,07	0,007	0,07
АТМС1			0,4 - 50	0,1	0,01	0,07
ДТКС			1 - 25	0,5	0,05	0,07

\* при содержании элементов в 8 раз больше предела обнаружения

Величина предела обнаружения элементов в фазе сорбента сорбционно-люминесцентным методом и диапазон определяемых содержаний зависит от массы

используемой навески сорбента. Влияние массы АТМС1 на предел обнаружения и диапазон определяемых содержаний платины приведен в таблице 16.

Таблица 16

Влияние массы АТМС на предел обнаружения платины и диапазон линейности градуировочного графика ( $n=5$ ,  $P=0,95$ )

Масса сорбента, г	Предел обнаружения, мкг	Диапазон определяемых концентраций, мкг
0,05	0,07	0,2 – 25
0,1	0,1	0,4 – 50
0,2	0,3	1 – 100

Уменьшение массы навески МПС с 0,2 г до 0,05 г приводит к снижению предела обнаружения серебра сорбционно-люминесцентным методом с 1 мкг/0,2 г до 0,3 мкг/0,05 г.

Разработанные методики сорбционно-люминесцентного определения использованы при определении золота - в золотосодержащей руде, меди - в природных и техногенных водах, серебра - в минеральных водах, платины - в образцах алюмоплатиновых катализаторов (табл.17).

Таблица 17

Результаты низкотемпературного сорбционно-люминесцентного определения золота, серебра, меди и платины с использованием химически модифицированных силикагелей ( $n=5$ ,  $P=0,95$ , 0,1 г сорбента)

Элемент	Образец	Найдено $x \pm t_p S / \sqrt{n}$	
		Сорбционно-люминесцентным методом	Аттестационные данные
<b>МПС</b>			
Au	Руда золотосодержащая Майского месторождения	$72 \pm 4$ (г/т)	$73 \pm 2$ (г/т)
Cu	Озеро Хадын (Тува)	$10,3 \pm 0,4$ (мкг/л)	$10,1 \pm 0,2$ (мкг/л)
	Озеро Дус-Холь (Тува)	$20,0 \pm 0,4$ (мкг/л)	$19,5 \pm 0,2$ (мкг/л)
	Озеро Шира (Хакасия)	$10,7 \pm 0,4$ (мкг/л)	$11,1 \pm 0,2$ (мкг/л)
<b>ДТЭС</b>			
Au	Руда золотосодержащая СОП ЗСР-1-99	$3,1 \pm 0,2$ (г/т)	$3,3 \pm 0,3$ (г/т)
	Концентрат золотосодержащий СОП ЗСК-3-99	$100 \pm 5$ (г/т)	$103 \pm 6$ (г/т)
	шлак	$0,96 \pm 0,07$ (г/т)	$0,93 \pm 0,06$ (г/т)
Cu	Вода р. Енисей	$3,8 \pm 0,2$ (мг/л)	$3,8 \pm 0,1$ (мг/л)
	Вода гальванического участка	$14,4 \pm 0,5$ (мг/л)	$14,4 \pm 0,3$ (мг/л)
Pt	Катализатор Ф-34	$0,45 \pm 0,02^*$	$0,47 \pm 0,01^*$
<b>АТМС (ДТЭС)</b>			

Pt	Катализатор Ф-34	$0,46 \pm 0,02$ ( $0,47 \pm 0,02$ )	$0,47 \pm 0,01$
----	------------------	--	-----------------

Следует отметить, что увеличение объема раствора приводит к снижению относительного предела обнаружения в вариантах сорбционно-фотометрического и сорбционно-люминесцентного определения элементов в фазе сорбентов. При использовании 0,1 г сорбента и достигаемого предела обнаружения металла 0,1 мкг/0,1 г, увеличение объема раствора с 10 до 100 мл приводит к снижению предела обнаружения с 0,01 мкг/мл до 0,001 мкг/мл.

### **Сорбционно-атомно-абсорбционное и сорбционно-атомно-эмиссионное (ИСП) определение палладия в геологических и производственных материалах.**

Возможности использования кремнеземов, химически модифицированных серосодержащими группами, в различных вариантах сорбционно-спектроскопического определения элементов можно продемонстрировать на примере определения палладия. Для использования ХМК с серосодержащими группами в сорбционно-атомно-абсорбционном и сорбционно-атомно-эмиссионном методах первостепенное значение приобретает возможность количественного элюирования сорбированного компонента. Для десорбции палладия лучшими являются растворы тиомочевины. Зависимость степени десорбции палладия с поверхности ХМК от концентрации тиомочевины и температуры приведены в табл.18.

Таблица 18

Зависимость степени десорбции палладия с поверхности кремнеземов, химически модифицированных серосодержащими группами, от концентрации тиомочевины в 2М HCl в статическом режиме (масса сорбента 0,1 г, 5 мкг палладия, 0,1 г сорбента, 10 мл раствора, время контакта фаз - 10 мин)

C <sub>thio</sub> , %	Степень десорбции палладия с поверхности ХМК, %						
	АТМС	МПС		ДПДСС		ДТКС	ТДТС
	20°C	20°C	95°C	20°C	95°C	20°C	20°C
2	76	68	86	60	93	40	94
4	96	70	94	74	97	48	99
6	99	74	98	80	98	60	99
8	99	84	99	86	99	76	99
10	99	90	99	92	99	80	99

Для разработки комбинированных методик сорбционно-атомно-спектроскопического определения палладия выбраны АТМС и МПС, обеспечивающие количественное выделение палладия(II) из растворов HCl кислоты при 20°C. В отличие от АТМС, десорбция с которого осуществляется при 20°C, с поверхности МПС количественная десорбция палладия достигается 6-10%-ными растворами тиомочевины в 2 М HCl при 50°C. В десорбирующем растворе палладий определяли атомно-абсорбционным, атомно-эмиссионным (ИСП) методами, а также фотометрическим методом по окраске его комплекса с тиомочевинной. Сорбционно-атомно-абсорбционная, сорбционно-атомно-эмиссионная (ИСП) и сорбционно-фотометрическая методики опробованы при определении палладия в стандартных образцах медных руд и концентратов, а также в стандартных образцах сплава меди с благородными металлами. Результаты определения палладия в некоторых реальных объектах приведены в табл.19.



Таблица 19

Результаты определения палладия в стандартных образцах с использованием силикагеля, химически модифицированного меркаптопропильными и дипропилдисульфидными группами ( $n=5$ ,  $P=0,95$ )

Образец	Найдено палладия, $x \pm t_p S/\sqrt{n}$ , г/т (МПС/ДПДСС)			
	Аттестационные данные	Сорбционно-атомно-абсорбционный метод	Сорбционно-атомно-эмиссионный метод	Сорбционно-фотометрический метод
Руда сульфидная медно-никелевая (ВТ-1) ГСО № 929-76	6,40 $\pm$ 0,45	5,9 $\pm$ 0,2/ 6,2 $\pm$ 0,2	6,0 $\pm$ 0,1/ 6,2 $\pm$ 0,2	5,9 $\pm$ 0,2/ 6,1 $\pm$ 0,2
Концентрат медный (КМ-1) ГСО № 1701-79	37,6 $\pm$ 4,2	34,5 $\pm$ 0,3/ 35,5 $\pm$ 0,3	35,8 $\pm$ 0,4/ 36,2 $\pm$ 0,5	36,8 $\pm$ 0,4/ 36,9 $\pm$ 0,4
Катализатор дожига топлива*	0,09 $\pm$ 0,01	0,09 $\pm$ 0,01	0,09 $\pm$ 0,01	

\* данные приведены в %, масс.

**Сорбционно-атомно-абсорбционное определение золота, серебра, палладия и платины в рудах и продуктах их технологического передела с использованием кремнеземов, химически модифицированных серосодержащими группами.**

Наилучшими сорбционными характеристиками обладает АТМС, на котором сорбционное концентрирование золота(III), серебра(I), палладия(II) и платины(II,IV) из растворов хлороводородной кислоты осуществляется при комнатной температуре. Благородные металлы количественно десорбируются с АТМС 5-10%-ными растворами тиомочевины также при комнатной температуре. Степень десорбции рутения, родия, иридия, осмия 10%-ным раствором тиомочевины при 95°C не превышает 70-80%. Минимально определяемые атомно-абсорбционным методом с пламенным атомизатором (ацетилен-воздух) концентрации в 5%-ных тиомочевинных растворах составляют (в мкг/мл): серебро, золото - 0,05; палладий - 0,1; платина - 0,2. При использовании электротермического атомизатора минимально определяемые концентрации составляют (в мкг/л) палладий - 5, золото - 1, платина - 50. Для повышения чувствительности атомно-абсорбционного (с пламенным атомизатором) определения платины в тиомочевинных растворах в них вводили спектроскопический буфер - хлористый лантан (1%-ный раствор по La). Пределы обнаружения благородных металлов в геологических и производственных материалах атомно-абсорбционным методом с электротермическим атомизатором при использовании 5 г образца достигают  $2 \cdot 10^{-6}$ %. Величина относительного стандартного отклонения при определении содержаний металлов в геологических материалах и продуктах их технологической переработки на уровне  $1 \cdot 10^{-4}$  -  $1 \cdot 10^{-5}$ % составляет 0,05-0,07. Для получения воспроизводимых результатов скорость потока раствора, полученного после растворения исходной пробы, и десорбирующего раствора через хроматографическую колонку (внутренний диаметр - 3 мм, высота - 5 см), содержащую 0,1 г сорбента, должна составлять 1-2 мл/мин. В качестве примера в таблице 20 приведены результаты сорбционно-атомно-абсорбционного определения золота, серебра, платины и палладия в некоторых реальных объектах.

Таблица 20

Результаты сорбционно-атомно-абсорбционного определения серебра, золота, палладия и платины в стандартных образцах медных руд и продуктов их переработки с использованием силикагеля, химически модифицированного N-аллил-N'-пропилтиомочевинной (n=5, P=0,95)

Образец	Найдено (аттестовано) содержание металла, г/т			
	Ag	Au	Pd	Pt
Концентрат медный КМ-1 ГСО 1701-86	70±1	3,2±0,4 (3,8±0,3)	37,8±0,8 (37,6±4,2)	8,2±0,9 (8,6±0,4)
Хвосты обогащения ХО-1 ГСО 1703-86	0,53±0,08 (0,58±0,07)	0,08±0,02 (0,07±0,02)	0,82±0,06 (0,84±0,17)	0,5±0,1 (0,43±0,09)
Руда сульфидная медно-никелевая ВТ-1 ГСО 929-86	2,8±0,3 (2,6±0,4)	0,28±0,01 (0,26±0,04)	6,8±0,6 (6,40±0,45)	-
Штейн рудно-термической плавки ШТ-1 ГСО № 2432-83	40,6±0,8 (41,45±9,46)	1,56±0,6 (1,62±0,16)	50,4±0,8 (51,5±2,6)	16±1 (16,60±1,56)
Черновая медь	200±5 (213±3)	3,0±0,1 (2,96±0,06)	2,5±0,1 (2,35±0,05)	2,3±0,1 (2,45±0,08)

При АЭС-ИСП определении благородных металлов, как и при атомно-абсорбционном определении с электротермическим атомизатором, полностью отсутствует влияние тиомочевинны на аналитический сигнал. По чувствительности и воспроизводимости определение благородных металлов атомно-эмиссионным методом с индуктивно связанной плазмой существенно не отличается от результатов, полученных атомно-абсорбционным методом и приведенных в табл.20.

**Сорбционно-атомно-абсорбционное и сорбционно-атомно-эмиссионное (ИСП) определение Cd, Zn, Pb, Ni в природных водах с использованием силикагеля, химически модифицированного меркаптопропильными группами.**

При прямом анализе высоко минерализованных озерных вод методами АЭС-ИСП и ААС-ЭТА высокие содержания щелочных и щелочноземельных элементов оказывают негативное влияние на результаты определения: при АЭС-ИСП определении усиливается свечение плазмы и снижается интенсивность линий элементов; при ААС-ЭТА повышается неселективное поглощение. Для отделения определяемых элементов от матричных компонентов высокоминерализованных природных вод из исследованных сорбентов наиболее приемлем МПС, извлекающий в статическом режиме Cd(II), Zn(II), Pb(II), Ni(II) при pH 4-9. Данные элементы количественно (98-99%) десорбируются 1 М HNO<sub>3</sub>. Органические комплексы металлов в природных водах разрушали добавлением персульфата аммония, кипячением проб с азотной или хлорной кислотой. Правильность определения элементов в природных водах подтверждена методом «введено-найденно» (табл.21).

Таблица 21

Результаты сорбционно-атомно-эмиссионного (ИСП) определения металлов в высоко минерализованных водах озер республик Хакасия и Тыва с использованием силикагеля, химически модифицированного меркаптопропильными группами (n=5, P=0,95)

Элемент	Введено металла, мкг/л	Найдено металла, мкг/л		
		Озеро Хадын (Тыва)	Озеро Дус-холь (Тыва)	Озеро Шира (Хакасия)

Zn(II)	0	15,9±0,9	5,05±0,06	23,3±0,5
	10	26± 1	10,1±0,4	33,2±0,6
	20	36±1	25,1±0,5	43,3±0,6
Cd(II)	0	7,9±0,4	1,85±0,08	0,99±0,05
	1	-	2,8±0,1	1,9±0,1
	2	-	3,8±0,2	2,9±0,2
Pb(II)	0	3,4±0,2	0,45±0,03	1,21±0,07
	1	4,4±0,3	1,4±0,1	2,2±0,1
	2	5,5±0,3	2,4±0,1	3,2±0,1
Ni(II)	0	0,77±0,05	1,66±0,07	1,96±0,07
	1	1,73±0,08	2,63±0,08	2,9±0,1
	2	2,75±0,08	3,62±0,08	3,9±0,2

Пределы обнаружения цветных металлов сорбционно-атомно-эмиссионным методом (ИСП) при концентрировании в динамическом варианте и десорбцией составили 0,05 мкг/л. При сорбционно-атомно-абсорбционном определении цветных металлов с пламенным атомизатором (ацетилен-воздух) пределы обнаружения составили 0,5 мкг/л, а с электротермической атомизацией - 0,1-1 нг/л. При определении содержаний металлов атомно-эмиссионным методом (ИСП) и атомно-абсорбционным методом с пламенным атомизатором, превышающих пределы обнаружения в 10 раз, относительное стандартное отклонение не превышает 0,03, атомно-абсорбционным методом с электротермической атомизацией – 0,1. Наиболее высокая воспроизводимость определения цветных металлов достигается при скорости потока воды и десорбирующего раствора не более 3 мл/мин.

#### **Сорбционно-нейтронно-активационное определение золота в природных водах золота и платины в геологических материалах**

Нейтронно-активационное (НАА) определение имеет то преимущество, что позволяет устранить стадию десорбции золота и его потери при элюировании предельно низких концентраций за счет неполной десорбции. НАА позволяет определять золото непосредственно в фазе сорбента с пределом обнаружения на уровне  $10^{-7}\%$ . Сорбция золота(III) и платины(IV) происходит на ХМК с серосодержащими группами количественно в широком диапазоне кислотности. Кинетика сорбции существенно отличается на МПС и ТДТС, на которых Au(III) сорбируется в течение 5 мин при 20°C, а количественная сорбция Pt(IV) достигается в течение 20 мин при 95°C. Такое различие в сорбционной способности использовано для разделения золота и платины и их последующего НАА определения с использованием одного сорбента – (ТДТС). Нейтронно-активационное определение золота и платины осуществляют в разных навесках.

#### **Сорбционно-рентгенофлуоресцентное определение благородных металлов.**

Одним из неразрушающих инструментальных методов определения элементов является рентгенофлуоресцентный (РФА), характеризующийся простотой аппаратного оформления и возможностью проведения многоэлементного анализа. При определении низких содержаний благородных металлов в геологических и производственных материалах метод отличается сравнительно невысокой чувствительностью. Основным преимуществом сорбционно-рентгенофлуоресцентного определения благородных металлов является их отделение от сопутствующих цветных в процессе сорбционного концентрирования. Результаты сорбционно-рентгенофлуоресцентного

определения золота, серебра, палладия и платины в стандартных образцах состава приведены в табл. 22.

Таблица 22

Результаты сорбционно-рентгенофлуоресцентного определения благородных металлов в стандартных образцах состава с использованием силикагеля, химически модифицированного N-аллил-N'-пропилтиомочевинными группами ( $n = 3$ ,  $P = 0,95$ )

Образец	Найдено (аттестовано) содержание металла, $x \pm t_p S / \sqrt{n}$ , г/т			
	Au	Ag	Pd	Pt
Концентрат никелевый КН-1 ГСО № 1702-86	1,0±0,1 (0,84±0,09)	23,4±2,2 (21,1±0,6)	28,9±0,3 (30,0±2,2)	8,5±0,4 (8,6±0,3)
Концентрат медный КМ-1 ГСО № 1701-86	4,0±0,4 (3,8±0,3)	70±2	36,3±0,5 (37,6±4,2)	8,3±0,3 (8,6±0,4)
Штейн рудно-термической плавки ШТ-1 ГСО № 2432-83	1,7±0,2 (1,62±0,16)	40,5±0,9 (41,45±3,46)	52,5±0,6 (51,50±2,6)	17,1±0,5 (16,6±1,5)

### ВЫВОДЫ

1. Установлены закономерности сорбционного концентрирования благородных и цветных металлов кремнеземами, химически модифицированными серосодержащими лигандами: меркаптопропильными, дипропилдисульфидными, дитиокарбаматными, тиодиазолтиольными группами, группами производных тиомочевины, а также кремнеземами, химически модифицированными одновременно меркаптопропильными и аминопропильными, меркаптопропильными и этилендиаминовыми группами, в зависимости от концентрации и природы привитых групп, формы нахождения и степени окисления иона, природы и концентрации кислоты, температуры, присутствия лабильного агента. Определены оптимальные условия количественного концентрирования и разделения ионов благородных и цветных металлов, внутригруппового разделения благородных металлов в зависимости от формы нахождения элемента в растворе и степени его окисления.

2. Определено различие в сорбционной способности по отношению к ионам благородных и цветных металлов химически модифицированных кремнезёмов с функциональными группами, содержащими тиольную или тионную серу, а также кремнезёмов, содержащих на поверхности восстановленную форму лиганда – меркаптопропильные группы и окисленную форму лиганда – дипропилдисульфидные группы.

3. Методами ЭПР, люминесценции, спектроскопии диффузного отражения показано, что группы производных тиомочевины, дитиокарбаматные, тиодиазолтиольные, меркаптопропильные группы при координации в поверхностных комплексных соединениях стабилизируют низшие степени окисления элементов, а дипропилдисульфидные группы – высшие степени окисления элементов.

4. Определены факторы, влияющие на образование на поверхности кремнезёмов комплексов металлов, а также смешаннолигандных соединений, обладающих собственной окраской и/или люминесценцией, пригодными для использования в сорбционно-спектроскопических методах определения элементов.

5. Установлен характер взаимодействия хлоридных и оловохлоридных комплексов благородных и цветных металлов с функциональными группами химически модифицированных кремнезёмов, имеющих два центра сорбции, один из которых является серосодержащей группой. Кинетически лабильные комплексы благородных металлов и ионы цветных металлов взаимодействуют непосредственно с серосодержащей

группой, кинетически инертные комплексы платиновых металлов извлекаются по анионообменному механизму. Установлен новый тип перегруппировки, происходящей на поверхности сорбентов, имеющих два центра сорбции, в процессе которой происходит переход ионов платиновых металлов с анионообменной на комплексобразующую группу. Показано, что на поверхности билигандных сорбентов образуется несколько типов комплексов и реализуется их двухъярусное расположение относительно поверхности кремнезема. Определены сорбционные характеристики билигандных сорбентов по отношению к ионам благородных и цветных металлов.

6. Определены факторы, влияющие на величину аналитического сигнала, правильность и воспроизводимость определения элементов, оптимальные условия образования на поверхности химически модифицированных силикагелей комплексов благородных и цветных металлов с функциональными группами сорбентов, обладающих собственной окраской и люминесценцией, а также смешаннолигандных комплексов с серосодержащими группами сорбентов и реагентами растворов.

7. С использованием кремнеземов, химически модифицированных серосодержащими группами, разработан комплекс высокочувствительных комбинированных методик определения благородных и цветных металлов в различных объектах, включающих сорбционное концентрирование и определение элементов как в фазе сорбентов, так и растворах после десорбции. Предложены способы сочетания сорбционного концентрирования и различных спектроскопических методов определения. Разработаны методики:

- сорбционно-фотометрического определения Au, Ag, Cu, Hg, Bi, Re, Pt, Os, Ru с пределами обнаружения на уровне  $n \cdot 10^{-1}$  -  $n \cdot 10^{-3}$  мкг на 0,1 г сорбента;
- сорбционно-люминесцентного определения Au, Ag, Cu, Pt с пределами обнаружения на уровне  $n \cdot 10^{-1}$  -  $n \cdot 10^{-3}$  мкг на 0,1 г сорбента;
- сорбционно-атомно-абсорбционного (с пламенной и электротермической атомизацией) и сорбционно-атомно-эмиссионного (с индуктивно связанной плазмой) определения Zn, Cd, Pb, Ni, Co в природных высокосолевых озерных водах с пределами обнаружения на уровне 0,1 мкг/л;
- сорбционно-атомно-абсорбционного (с пламенной и электротермической атомизацией) и сорбционно-атомно-эмиссионного (с индуктивно связанной плазмой) определения Au, Ag, Pd, Pt в растворах после разложения геологических материалов – руд и продуктов их технологической переработки с пределами обнаружения на уровне  $10^{-5}$  -  $10^{-7}\%$ ;
- сорбционно-нейтронно-активационного определения золота в природных водах с пределами обнаружения до  $10^{-8}\%$ , золота и платины в геологических материалах.
- сорбционно-рентгенофлуоресцентного определения благородных металлов в рудах, концентратах и продуктах их технологической переработки с пределами обнаружения до  $10^{-5}\%$ ;
- последовательного сорбционного выделения осмия и рутения из газовой фазы и их последующего фотометрического определения в фазе сорбента;
- сорбционного разделения и сорбционно-фотометрического определения осмия в различных степенях окисления.

Установлены возможности метода «химического дифференцирования» при последовательном определении меди, серебра, золота и палладия в виде их комплексов с меркаптопропильными и дипропилдисульфидными группами, ковалентно закрепленными на поверхности силикагеля, и тиокетоном Михлера.

Показано, что методики определения элементов с использованием кремнезёмов, химически модифицированных серосодержащими группами, характеризуются более низкими относительными пределами обнаружения элементов и более высокой селективностью, чем методики определения элементов с аналогичными реагентами в растворе.

### **Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях**

#### **Статьях:**

1. Лосев В.Н., Рунов В.К., Стрепетова Т.В., Трофимчук А.К. Люминесцентное определение иридия 2,2'-дипиридиллом после выделения анионообменниками на основе кремнезёма // Журнал аналитической химии. 1993. Т.48. № 12. С.1915-1919.
2. Бахвалова И.П., Бахтина М.П., Волкова Г.В., Лосев В.Н., Трофимчук А.К. Сорбция осмия из сернокислых растворов на кремнезёмах, химически модифицированных производными тиомочевины // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 1997. Т.40. № 6. С.9-11.
3. Лосев В.Н., Трофимчук А.К., Кузенко С.В. Сорбционно-атомно-абсорбционное определение золота с использованием силикагеля, с привитой N-аллил-N'-пропилтиомочевинной // Журнал аналитической химии. 1997. Т.52. № 1. С.11-16.
4. Лосев В.Н., Мазняк Н.В., Трофимчук А.К., Рунов В.К. Сорбционно-фотометрическое определение золота после его выделения кремнезёмами, химически модифицированными производными тиомочевины // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 1998. Т.64. № 6. С.11-13.
5. Лосев В.Н., Бахтина М.П., Бахвалова И.П., Трофимчук А.К., Рунов В.К. Сорбционно-фотометрическое определение осмия с применением кремнезёмов, химически модифицированных производными тиомочевины // Журнал аналитической химии. 1998. Т.53. № 11. С.1170-1173.
6. Лосев В.Н., Мазняк Н.В. Сорбционно-атомно-абсорбционное определение Ag, Au, Pd и Pt в меди, медных рудах и концентратах // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 1999. Т.65. № 6. С.14-17.
7. Трофимчук А.К., Макаренко Н.И., Ярмолук А.И., Лосев В.Н. Использование силикагеля, химически модифицированного N-аллил-N'-пропилтиомочевинной для определения золота в природной воде // Химия и технология воды. 1999. Т.21. № 6. С.617-621.
8. Лосев В.Н., Бахтина М.П., Комозин П.Н. Сорбция рутения на кремнезёмах, химически модифицированных производными тиомочевины // Журнал неорганической химии. 1999. Т.44. № 11. С.1935-1939.
9. Лосев В.Н., Волкова Г.В., Мазняк Н.В., Трофимчук А.К., Яновская Э.Я. Сорбция палладия кремнезёмом, химически модифицированным N-аллил-N'-пропилтиомочевинной с последующим спектрометрическим определением // Журнал аналитической химии. 1999. Т.54. № 12. С.1254-1258.
10. Лосев В.Н., Трофимчук А.К., Кудрина Ю.В., Барцев В.Н. Особенности комплексообразования палладия и платины на силикагеле, химически модифицированном N-(2,6-диметил-4-метилентрифенилфосфонийхлорид)-N'-пропилтиомочевинными группами // Журнал теоретической и экспериментальной химии. 2000. Т.36. № 3. С.188-192.
11. Лосев В.Н., Бахтина М.П., Бахвалова И.П., Трофимчук А.К., Рунов В.К. Закономерности сорбционного выделения осмия в различных степенях окисления (VIII,

- VI,IV) кремнеземами, химически модифицированными производными тиомочевинны // Журнал аналитической химии. 2001. Т.56. № 4. С.386-393.
12. Лосев В.Н., Барцев В.Н., Кравцов И.А., Трофимчук А.К. Низкотемпературное сорбционно-люминесцентное определение платины с применением кремнезёмов, химически модифицированных N-аллил-N'-пропилтилтиомочевинной и N-фенил-N-пропилтилтиомочевинной // Журнал аналитической химии. 2001. Т.56. № 5. С.491-495.
  13. Лосев В.Н., Аленникова Ю.В., Елсуфьев Е.В., Трофимчук А.К. Низкотемпературное сорбционно-люминесцентное определение меди в природных водах с использованием силикагеля, химически модифицированного меркаптогруппами // Журнал аналитической химии. 2002. Т.57. № 5. С.721-725.
  14. 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 // Журнал аналитической химии. 2003. Т.58. № 2. С.146-150.
  15. Лосев В.Н., Елсуфьев Е.В., Аленникова Ю.В., Трофимчук А.К. Низкотемпературное сорбционно-люминесцентное определение золота с использованием силикагеля, химически модифицированного меркаптогруппами // Журнал аналитической химии. 2003. Т.58. № 3. С.269-272.
  16. 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 // Журнал неорганической химии. 2003. Т.48. № 6. С.923-930.
  17. Лосев В.Н., Бахвалова И.П., Кудрина Ю.В. Выделение осмия из газовой фазы и его определение с использованием серосодержащих органо кремнезёмов // Вестник Красноярского государственного университета. 2004. № 2. С.153-158.
  18. Losev V.N., Elsufov E.V., Buiko E.V., Trofimchuk A.K., Andrianova E.V. Peculiarities of Interaction between Gold (III) and Mercapto and Disulfide Groups Covalently Bonded with Silica Gel Surface // Mendeleev communication. 2004. V.14. № 1. P.24-25.
  19. Лосев В.Н., Буйко Е.В., Елсуфьев Е.В., Трофимчук А.К. Сорбционное выделение меди(II) кремнеземами, химически модифицированными одновременно меркапто- и аминогруппами // Химико-экологические проблемы Центрального региона России: Сборник статей. Т.1. -Орел, 2003. С.57-59.
  20. Лосев В.Н., Буйко Е.В., Елсуфьев Е.В., Трофимчук А.К. Применение меркаптопропилсиликагеля для выделения и определения тяжелых металлов в природных водах // Геоэкологические проблемы загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами: Материалы 1-ой Международной геоэкологической конференции. -Тула, 2003. С.78-83.
  21. 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 // Журнал аналитической химии. 2004. Т.59. № 6. С.614-620.
  22. Лосев В.Н., Буйко Е.В., Елсуфьев Е.В., Трофимчук А.К., Андрианова Е.Б., Легенчук А.В. Сорбционное выделение золота(III) силикагелями, химически модифицированными меркапто-, амино- и дисульфидными группами // Журнал аналитической химии. 2003. Т.58. №7. С.691-692

23. 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 // Журнал аналитической химии. 2004. Т.59. № 8. С.796-799.
24. Лосев В.Н., Елсуфьев Е.В., Качин С.В. Сорбция комплексов иридия(III) и родия(III) с 2,2'-дипиридилем и ее использование в люминесцентном анализе // Вестник Красноярского государственного университета. 2004. №. 2. С.100-104.
25. Лосев В.Н., Буйко Е.В., Мазняк Н.В. Применение кремнезема, химически модифицированного N-аллил-N'-пропилтиомочевинной, для сорбционного выделения и сорбционно-фотометрического определения висмута // Вестник Красноярского государственного университета. 2004. №. 2. С.83-86.
26. Трофимчук А.К., Дьяченко Н.А., Легенчук А.В., Лосев В.Н. Сорбция благородных металлов на силикагеле с ковалентно связанными с поверхностью дипропилдисульфидными группами // Украинский химический журнал. 2004. Т.70. № 1. С.34-37.
27. Лосев В.Н., Буйко Е.В., Мазняк Н.В. Сорбция платины(II) и платины(IV) силикагелями, химически модифицированными меркаптогруппами и первичными аминогруппами // Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий: Материалы III всероссийской конференции. -Томск. 2004. С.202-203.
28. Лосев В.Н., Буйко Е.В., Мазняк Н.В. Применение силикагеля, химически модифицированного меркаптогруппами для выделения и сорбционно-фотометрического определения висмута // Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий: Материалы III всероссийской конференции. -Томск. 2004. С.201-202.
29. Trokhimchuk A.K., Andrianova E.B., Losev V.N. Peculiarities of interaction of gold (III) with silica gels simultaneously activated by amino- and mercaptogroups // Adsorption Science & Technology. 2004. V.22. № 10. P.837 - 848.
30. Трофимчук А.К., Кузовенко В.А., Козак Н.В., Лосев В.Н. Комплексообразование ионов меди на поверхности силикагеля, активированного одновременно меркапто- и аминопропильными группами // Украинский химический журнал. 2004. Т.70. № 11. С.36-41.
31. Лосев В.Н., Буйко Е.В., Елсуфьев Е.В., Белоусов О.В., Трофимчук А.К. Определение платины и рения в катализаторе на основе оксида алюминия с использованием кремнезема, химически модифицированного N-аллил-N'-пропилтиомочевинной // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2005. Т.71. №. 2. С.16-18.
32. Трофимчук А.К., Кузовенко В.А., Козак Н.В., Лосев В.Н. особенности комплексообразования Cu(II) на поверхности силикагеля, активированного одновременно амино- и меркаптопропильными группами // Журнал неорганической химии. 2005. Т.50. № 3. С.424-430.
33. Лосев В.Н., Кудрина Ю.В., Трофимчук А.К., Комозин П.Н. Сорбция рутения(III) и рутения(IV) силикагелями, химически модифицированными меркапто- и дисульфидными группами // Журнал неорганической химии. 2005. Т.55. № 4. С.640-644.
34. Лосев В.Н., Елсуфьев Е.В., Трофимчук А.К. Низкотемпературное сорбционно-люминесцентное определение серебра с использованием силикагеля, химически модифицированного меркаптопропильными группами // Журнал аналитической химии. 2005. Т.60. № 4. С.390-393.
35. Лосев В.Н., Бахтина М.П., Кудрина Ю.В., Трофимчук А.К., Комозин П.Н. Сорбция осмия и рутения в различных степенях окисления кремнеземом, химически модифицированным N-(2,6-диметил-4-метилен-трифенилфосфонийхлорид)-N'-пропил-



- тиомочевинными группами // Журнал неорганической химии. 2005. Т.50. № 5. С.779-785.
36. Лосев В.Н., Кудрина Ю.В., Трофимчук А.К. Особенности взаимодействия хлоридных и оловохлоридных комплексов родия и иридия с N-(2,6-диметил-4-метилентрифенилфосфонийхлорид)-N'-пропилтиомочевинными группами, ковалентно закрепленными на поверхности кремнезема // Журнал неорганической химии. 2005. Т.50. № 6. С.961-966.
37. Лосев В.Н., Мазняк Н.В., Буйко Е.В., Трофимчук А.К. Сорбционно-атомно-абсорбционное и сорбционно-атомно-эмиссионное (с индуктивно связанной плазмой) определение металлов в природных водах с использованием силикагеля, химически модифицированного меркаптопропильными группами // Аналитика и контроль. 2005. Т.9. № 1. С.81-85.
38. Лосев В.Н., Елсуфьев Е.В. Люминесцентное определение платины N-аллил-N'-пропилтиомочевинной, в том числе ковалентно закрепленной на поверхности силикагеля // Вестник Красноярского государственного университета. 2005. № 2. С.47-51.
39. Лосев В.Н., Буйко Е.В. Применение силикагеля, химически модифицированного меркаптопропильными и дипропилдисульфидными группами для сорбционного концентрирования и сорбционно-фотометрического определения рения // Вестник Красноярского государственного университета. 2005. № 2. С.34-38.
40. Лосев В.Н., Бахтина М.П., Трофимчук А.К. Сорбционно-фотометрическое определение рутения с использованием кремнеземов, химически модифицированных производными тиомочевинной // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2006. Т. 49. № 2. С.33-37.
41. Лосев В.Н., Буйко Е.В., Елсуфьев Е.В., Мазняк Н.В., Трофимчук А.К. Особенности сорбционного выделения серебра(I) силикагелями, химически модифицированными меркаптопропильными и дипропилдисульфидными группами // Журнал неорганической химии. 2006. Т.51. № 4. С.617-620.
42. Лосев В.Н., Волкова Г.В., Мазняк Н.В., Метелица С.И., Максимова Е.В. Сорбционное извлечение рутения и осмия из хлоридных и нитритных сред кремнеземом, химически модифицированным дитиокарбаматными группами // Вестник Красноярского государственного университета. 2006. № 2. С.4-7.
43. Лосев В.Н., Елсуфьев Е.В. Люминесценция комплексов золота с производными тиомочевинной и ее аналитическое использование // Вестник Красноярского государственного университета. 2006. № 2. С.7-12.
44. Лосев В.Н., Елсуфьев Е.В., Метелица С.А. Сорбционно-люминесцентное определение золота и серебра с использованием силикагеля, химически модифицированного тиодиазолтиольными группами // Химия, химическая технология и биотехнология: Сборник материалов международной конференции. Т.2. –Томск, 2006. С.86-88.
45. Лосев В.Н., Буйко Е.В., Мазняк Н.В. Сорбционно-фотометрическое определение ртути с использованием силикагеля, химически модифицированного дипропилдисульфидными группами, и тиокетона Михлера // Химия, химическая технология и биотехнология: Сборник материалов международной конференции. Т.2. –Томск, 2006. С.88-89.
46. Лосев В.Н., Буйко Е.В., Мазняк Н.В. Закономерности сорбционного концентрирования меди(II) силикагелями, химически модифицированными одновременно меркапто- и этилендиаминовыми группами // Химия, химическая технология и био-

технология: Сборник материалов международной конференции. Т.2. –Томск, 2006. С.90-91.

**Патентах:**

47. Патент № 2074390 (РФ) Способ определения золота / И.П. Бахвалова, В.Н. Лосев, Д.С. Мищенко, А.К. Трофимчук // Бюл. 1997. №6.
48. Патент № 2088915 (РФ) Способ определения рутения / И.П. Бахвалова, М.П. Бахтина, Г.В. Волкова, В.Н. Лосев, А.К. Трофимчук // Бюл. 1997. № 23.
49. Патент № 2101693 (РФ) Способ определения палладия / И.П. Бахвалова, М.П. Бахтина, Г.В. Волкова, В.Н. Лосев, А.К. Трофимчук // Бюл. 1998. № 1.
50. Патент № 2103394 (РФ) Способ извлечения платины и палладия из промышленных продуктов, содержащих платиновые металлы / И.П. Бахвалова, М.П. Бахтина, Г.В. Волкова, В.Н. Лосев, А.К. Трофимчук // Бюл. 1998. № 3.
51. Патент № 2112057 (РФ) Способ извлечения осмия / И.П. Бахвалова, М.П. Бахтина, Г.В. Волкова, В.Н. Лосев, А.К. Трофимчук // Бюл. 1998. № 15.
52. Патент № 2112237 (РФ) Способ определения осмия(VIII) в сернокислых растворах / И.П. Бахвалова, М.П. Бахтина, В.Н. Лосев // Бюл. 1998. № 15.
53. Патент № 2112238 (РФ) Способ выделения и отдельного определения осмия(VI) и осмия(IV) / И.П. Бахвалова, М.П. Бахтина, В.Н. Лосев // Бюл. 1998. № 15.
54. Патент № 2112588 (РФ) Способ выделения микроколичеств осмия из газовой фазы / И.П. Бахвалова, М.П. Бахтина, Г.В. Волкова, В.Н. Лосев, А.К. Трофимчук // Бюл. 1998. № 16.
55. Патент № 2150689 (РФ) Способ определения золота / В.Н. Лосев, В.Н. Барцев, А.К. Трофимчук // Бюл. 2000. № 16.
56. Патент № 2157524 (РФ) Способ определения золота / В.Н. Лосев, В.Н. Барцев, Е.В. Елсуфьев // Бюл. 2000. № 28.
57. Патент № 2163718 (РФ) Способ определения платины / В.Н. Лосев, В.Н. Барцев, И.А. Кравцов // Бюл. 2001. № 6.
58. Патент № 2187566 (РФ) Способ определения палладия / В.Н. Лосев, Ю.В. Кудрина, А.К. Трофимчук // Бюл. 2002. № 23.
59. Патент № 2201592 (РФ) Способ определения меди / В.Н. Лосев, Ю.В. Аленникова, Е.В. Елсуфьев, А.К. Трофимчук // Бюл. 2003. № 9.
60. Патент № 2221750 (РФ) Способ определения осмия / В.Н. Лосев, Ю.В. Кудрина, А.К. Трофимчук // Бюл. 2004. № 2.
61. Патент № 2227290 (РФ) Способ выделения и отдельного определения осмия(VI) и осмия(IV) / В.Н. Лосев, Ю.В. Кудрина, А.К. Трофимчук // Бюл. 2004. № 11.
62. Патент № 2230316 (РФ) Способ выделения и определения осмия(VIII) в газовой фазе / В.Н. Лосев, Ю.В. Кудрина, А.К. Трофимчук, И.П. Бахвалова // Бюл. 2004. № 16.
63. Патент № 2253618 (РФ) Способ определения серебра / В.Н. Лосев, Е.В. Елсуфьев, А.К. Трофимчук // Бюл. 2005. № 16.
64. Патент № 2255334 (РФ) Способ определения висмута / В.Н. Лосев, Е.В. Буйко // Бюл. 2005. № 18.
65. Патент № 2254565 (РФ) Способ определения рения / В.Н. Лосев, Е.В. Буйко // Бюл. 2005. № 17.
66. Патент № 2279060 (РФ) Способ определения золота / В.Н. Лосев, Е.В. Буйко, А.К. Трофимчук // Бюл. 2006. № 18.
67. Патент № 2287155 (РФ) Способ определения рутения / В.Н. Лосев, Ю.В. Кудрина // Бюл. 2006. № 31.

68. Патент № 2287156 (РФ) Способ определения палладия / В.Н. Лосев, Ю.В. Кудрина, Е.В. Буйко, А.К. Трофимчук // Бюл. 2006. № 31.
69. Патент № 2287157 (РФ) Способ определения серебра / В.Н. Лосев, Е.В. Буйко, А.К. Трофимчук // Бюл. 2006. № 31.
70. Решение о выдаче патента по заявке № 2005134748/04(038854) Способ определения меди / В.Н. Лосев, Е.В. Буйко // от 18.09.2006.