

ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ



На правах рукописи



Высотина Алина Евгеньевна

**СОРБЦИОННО-АТОМНО-ЭМИССИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛАТИНЫ И
ПАЛЛАДИЯ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ АФФИНАЖНЫХ
ПРОИЗВОДСТВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ**

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

1.4.2 Аналитическая химия

Томск – 2025

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Научный руководитель:

Слепченко Галина Борисовна

д.х.н., профессор Отделения химической инженерии
Инженерной школы природных ресурсов, профессор
Исследовательской школы химических и биомедицинских
технологий

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский
политехнический университет»

Официальные оппоненты:

Лосев Владимир Николаевич

д.х.н., профессор, ведущий научный сотрудник научной
лаборатории №2 ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный
университет»

Гавриленко Наталия Айратовна

д.х.н., доцент, профессор кафедры аналитической химии
химического факультета ФГАОУ ВО «Национальный
исследовательский Томский государственный
университет»

Защита состоится «29» декабря 2025 года в 12:00 часов на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.08 Национального исследовательского Томского политехнического университета по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 43а.



С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета и на сайте dis.tpu.ru при помощи QR-кода.

Автореферат разослан «__» _____ 2025 года

Ученый секретарь
диссертационного совета ДС.ТПУ.08.

Дорожко Е.В.
к.х.н., доцент

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В текущий период потребление металлов платиновой группы (МПП) превышает объемы их производства и для эффективного обогащения сырья с последующим получением аффинированных металлов и анализа невозвратных потерь требуется обеспечение качественного и количественного анализа не только поступающего сырья, но и образующихся промежуточных продуктов, стоков и прочих отходов, характеризующихся низкими содержаниями МПП на фоне высоких концентраций матричных элементов.

Для анализа жидкой фазы с низкими содержаниями МПП широко применяется метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС), который позволяет обнаружить следовые содержания МПП до 0,001 мг/дм³. Но данный метод обладает такими ограничениями, как матричный эффект и спектральные интерференции, а также требует наличия дорогостоящего оборудования.

Для нивелирования влияния матричных элементов широко используется сорбционное концентрирование, которое применяется для извлечения элементов, находящихся в растворе в концентрациях на пределе обнаружения современных аналитических методик.

Для сорбционного концентрирования МПП в основном используются комплексообразующие и анионообменные сорбенты, которые являются малодоступными из-за их высокой стоимости. Поэтому современные исследования направлены на поиск альтернативных более дешевых и эффективных сорбентов.

Целью работы является изучение физико-химические закономерностей сорбционного концентрирования палладия и платины из модельных и технологических растворов аффинажного производства на углеродный сорбент и разработка методики определения ионов палладия и платины методом сорбционно-атомно-эмиссионной спектрометрии.

В соответствии с поставленной целью были сформулированы следующие **задачи:**

- исследовать физико-химические свойства и подобрать условия сорбции ионов Pt (II, IV) и Pd (II) на углеродный сорбент Lewatit AF5 из модельных растворов для достижения максимального извлечения;
- изучить процесс сорбционного концентрирования Pt (II, IV) и Pd (II) из технологических растворов аффинажного производства в статическом и динамическом режимах, а также провести сравнительный анализ сорбционных свойств Lewatit AF5 и активированных углей;
- выбрать способ элюирования платины и палладия с сорбента для последующего анализа и оценить эффективность их десорбции.
- разработать методику сорбционно-атомно-эмиссионного определения Pt (II, IV) и Pd (II) в технологических растворах с различным составом матричных элементов с применением Lewatit AF5.

Научная новизна работы:

Изучены физико-химические закономерности сорбционного концентрирования ионов Pt (II, IV) и Pd (II). Подтверждена применимость уравнения Ленгмюра для описания процессов сорбционного концентрирования в статических условиях и моделей Томаса и Юэна-Нельсона для описания процесса сорбционного концентрирования в динамических условиях.

На основании экспериментальных исследований впервые подобраны условия сорбционного извлечения платины и палладия с использованием сорбента Lewatit AF5 из технологических растворов с концентрациями данных металлов менее 0,1 мг/дм³ и относительно высокими содержаниями неблагородных элементов, предположен механизм сорбции из солянокислых растворов.

Впервые предложен алгоритм методики сорбционно-атомно-эмиссионного определения платины и палладия в технологических растворах аффинажного производства с различным содержанием матричных элементов с использованием синтетического углеродного сорбента (Lewatit AF5), отличающаяся широтой диапазона определяемых содержаний Pt и Pd, которая позволяет увеличить

чувствительность определения данных элементов в два раза по сравнению с атомно-эмиссионной спектрометрией.

Теоретическая и практическая значимость. Исследованы физико-химические закономерности процесса сорбции ионов Pt (II,IV) и Pd (II) на синтетическом углеродном материале Lewatit AF5. Разработан новый аналитический метод, основанный на комбинации сорбционного концентрирования и атомно-эмиссионной спектрометрии для количественного определения платины и палладия в технологических солянокислых растворах.

Практическая значимость работы состоит в создании аналитической методики, обеспечивающей достоверное количественное определение Pt (II,IV) и Pd (II) в технологических растворах при содержаниях ниже 0,1 мг/дм³, что открывает перспективы для её практического применения в контрольно-аналитических лабораториях предприятий аффинажного комплекса и добывающей отрасли.

Методология и методы исследования. Использовалась методология, заключающаяся в применении большого количества взаимодополняющих экспериментальных методов исследования, а также статистическая обработка результатов.

При проведении исследований применялись экспериментальные методы с использованием современных аналитических приборов, характеризующихся высокой чувствительностью: атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно связанной плазмой Prodigy 7 ICP-OES, квадрупольный масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой iCap RQ.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Результаты исследования физико-химических закономерностей сорбции ионов платины (II, IV), палладия (II) и родия (III) на углеродных сорбентах.
2. Условия сорбционного концентрирования ионов платины (II, IV) и палладия (II) из модельных и технологических растворов на сорбент Lewatit AF5, а также способ их элюирования.

3. Сорбционно-атомно-эмиссионная методика определения ионов платины (II, IV) и палладия (II) в различных технологических растворах аффинажных производств, отличающаяся высокой чувствительностью и диапазоном определяемых концентраций.

Личный вклад автора заключался в сборе, обработке и анализе литературных источников по теме диссертационного исследования, проведение экспериментальных исследований, а также обработке и интерпретации полученных данных, подбор условий сорбционного концентрирования и выбор варьируемых параметров, а также оформление результатов научного исследования.

Достоверность полученных результатов обеспечивается проведением исследований с использованием калиброванных средств измерений и верифицированных методик, а также подтверждается соответствием результатов, полученных при использовании нескольких независимых современных методов исследований с достаточной воспроизводимостью. Полученные результаты исследований соответствуют имеющимся представлениям о сорбционном концентрировании платиновых металлов.

Апробация работы. Основные результаты работы по теме диссертации были представлены автором на следующих конференциях: Международном молодежном научном форуме «ЛОМОНОСОВ-2021» (Москва, 2021), XXII и XXIII Международной научно-практической конференции «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2021 и 2022), V Всероссийская научная конференция (с международным участием) «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов» (Иваново, 2021), IX Всероссийская конференция с международным участием «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах» (Воронеж, 2022), XIX Международный форум-конкурс студентов и молодых ученых «Актуальные проблемы недропользования» (Санкт-Петербург, 2023).

Публикации. Основные результаты исследований опубликованы в 3 статьях в журналах, индексируемых базой данных Scopus и рекомендованных ВАК, а также

в материалах всероссийских и международных конференций опубликованы тезисы 6 докладов.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения и изложена на 109 страницах машинописного текста, содержит 18 рисунков, 30 таблиц, список литературы, состоящий из 121 источника и 1 приложение.

Благодарности. Автор выражает искреннюю признательность научному руководителю д.х.н., профессору ОХИ ИШХБМТ ТПУ Слепченко Г.Б. за всестороннюю поддержку, помощь, полученные знания, ценные советы и наставления в подготовке диссертации. Также автор выражает благодарность руководителю направления альтернативных технологий научно-технологического центра «ОАО Красцветмет», Калинину Р.Г. и ведущему научному сотруднику «АО «Аксион, к.х.н. Парфенову В.А. за помощь и содействие в подготовке диссертации, в частности за предоставление объектов исследования.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Во **введении** приводится обоснование актуальности исследования, сформулированы цель и задачи исследования, а также положения, выносимые на защиту, указана научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов.

В **первой главе** приводится обзор литературных данных, посвященных использованию и технологии получения платиновых металлов, а также их количественных методов определения. Рассматриваются различные аналитические методы, приводятся их преимущества и недостатки. Выделяются современные методы, такие как атомно-эмиссионная спектрометрия, масс спектрометрия и сорбционно-атомно-эмиссионное определение. Также проведен обзор ионитов и сорбентов для извлечения платиновых металлов.

Вторая глава посвящена используемому оборудованию, реактивам, химической посуде, методикам приготовления растворов. Также приведено описание методов исследования объектов.

Третья глава включает в себя исследования закономерностей сорбционного концентрирования ионов платины (II, IV), палладия (II) и родия (III) из модельных растворов на сорбент Lewatit AF5, характеристики которого приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Характеристики сорбента

Насыпная плотность, г/см ³	Объем пор, см ³ /г		Диаметр пор, нм	Размер гранул, мм	Площадь поверхности, м ² /г
	мезопор	микропор			
0,622	0,05	0,49	8	0,4-0,8	1200

На рисунке 1 изображены результаты исследования кинетики сорбционного концентрирования ионов Pt (II, IV), Pd (II) и Rh (III) при температуре 20 °С в статических условиях из хлоридных растворов, характеризующихся значениями свободной кислотности 0,01 моль/дм³.

Исследование влияния свободной кислотности раствора на процессы сорбционного концентрирования ионов Pt (II, IV), Pd (II) и Rh (III) проводилось в интервале от 0,001 моль/дм³ до 6,00 моль/дм³, результаты представлены на рисунке 2.

Так как форма нахождения платиновых металлов в растворе также зависит от значения окислительно-восстановительного потенциала (далее ОВП), было исследовано влияние ОВП раствора в интервале от 600 мВ до 900 мВ на процессы сорбционного концентрирования ионов Pt (II, IV), Pd (II) и Rh (III) на Lewatit AF5, результаты представлены на рисунке 3.

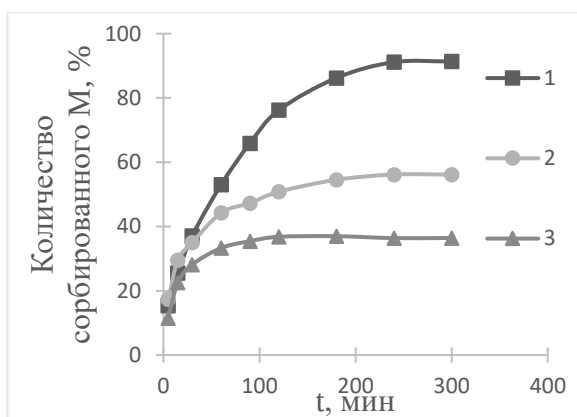


Рисунок 1 – Кинетика сорбции ионов платины (II, IV) (1), палладия (II) (2) и родия (III) (3) из хлоридных растворов

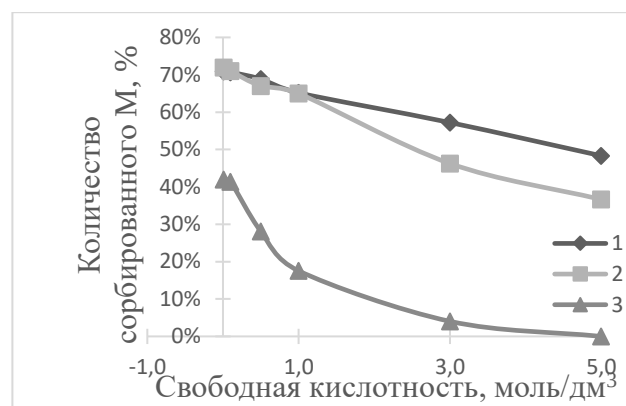


Рисунок 2 – Зависимость количества сорбированных ионов платины (II, IV) (1), палладия (II) (2) и родия (III) (3) от свободной кислотности раствора

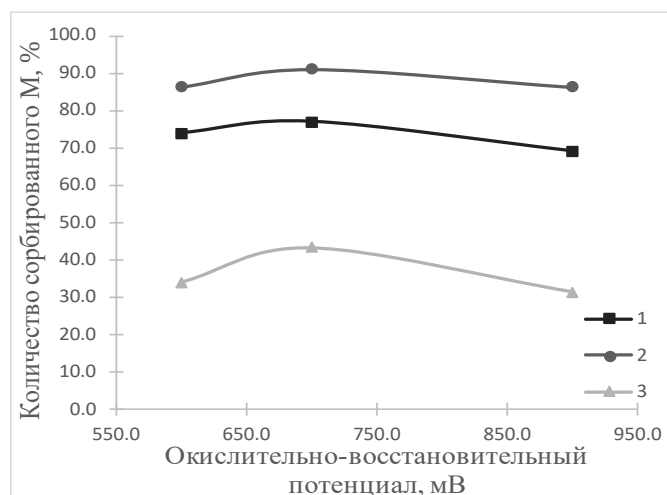


Рисунок 3 – Зависимость количества сорбированных ионов платины (II, IV) (1), палладия (II) (2) и родия (III) (3) от ОВП раствора

Сорбционное концентрирование на Lewatit AF5 показало, что время достижения сорбционного равновесия при температуре растворов 20 °С составляет 4 часа для каждого из исследуемых ионов.

Установлено оптимальное значение свободной кислотности раствора 0,01-1,0 моль/дм³, при котором данные металлы преимущественно находятся в хлоридных и аквакомплексах: $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]^-$, $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^-$, $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]^-$, $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]^0$.

Падение сорбционной активности с увеличением кислотности растворов позволяет сделать вывод о том, что в сорбционном процессе преимущественно участвуют акватированные комплексы платиновых металлов.

Определено оптимальное значение ОБП для сорбции ионов платины (II, IV), палладия (II) и родия (III) на сорбент Lewatit AF5 - ОБП 700 мВ, это утверждение справедливо для каждого из исследуемых ионов металлов.

Также проведены сорбционные опыты в статических условиях для определения типа сорбционной изотермы для описания сорбции хлоридных комплексов исследуемых ионов на синтетический углеродный сорбент. Эксперименты проводились в подобранных оптимальных условиях. Полученные данные были обработаны по уравнениям Ленгмюра (1) и Фрейндлиха (2), которые в линейных координатах имеют вид:

$$\frac{C_p}{A_{\text{эксп}}} = \frac{1}{A_{\infty} \cdot K} + \frac{1}{A_{\infty}} \cdot C_p, (1)$$

где $A_{\text{эксп}}$ – количество сорбированного вещества (ммоль/г); C_p – равновесная концентрации ионов металлов (ммоль/дм³); A_{∞} – предельное значение абсорбции, K – константа Ленгмюра.

$$\ln A_{\text{эксп}} = \ln K_f + \frac{1}{n} \cdot \ln C_p, (2)$$

где $A_{\text{эксп}}$ – количество сорбированного вещества (ммоль/г); C_p – равновесная концентрации ионов металлов (ммоль/дм³); K_f и n – константы.

Результаты обработки данных представлены на рисунках 4, 5.

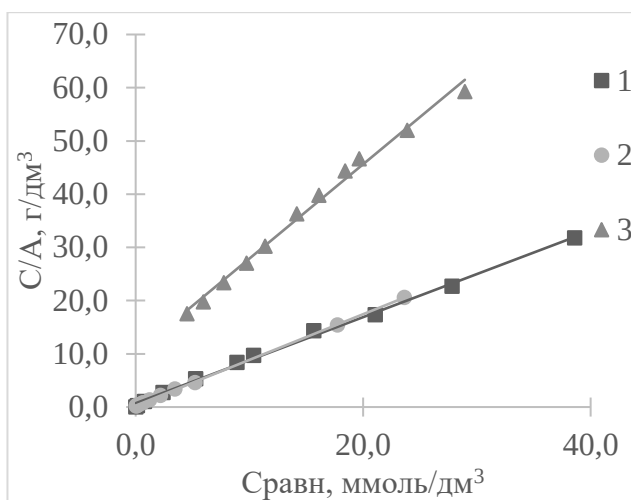


Рисунок 4 – Изотермы Ленгмюра в линейных координатах для ионов Pt (II, IV) (1), Pd (II) (2) Rh(III) (3).

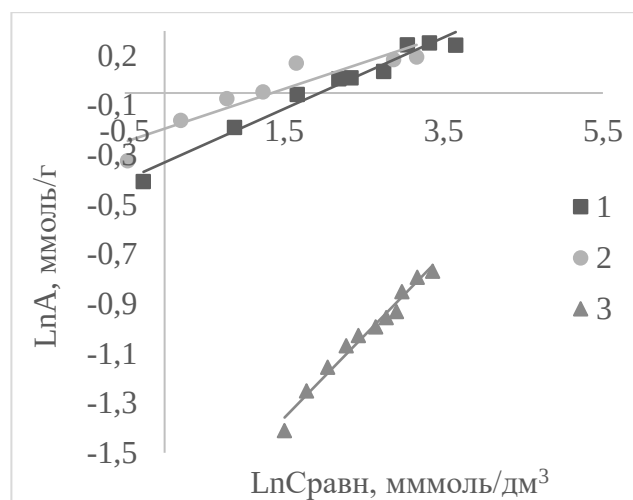


Рисунок 5 – Изотермы Фрейндлиха в линейных координатах для ионов Pt (II, IV) (1), Pd (II) (2) Rh(III) (3).

В результате обработки данных были определены константы уравнения Ленгмюра и Фрейндлиха (таблица 2).

Таблица 2 – Постоянные уравнения Ленгмюра и Фрейндлиха

Металл	Уравнение Ленгмюра			Уравнение Фрейндлиха		
	A_{∞} , мг/г	K_L	R	K_f	n	R
Pt	241,80	1,104	0,997	0,756	6,944	0,969
Pd	122,96	3,926	0,999	0,866	9,346	0,864
Rh	58,71	0,174	0,993	0,164	3,039	0,978

Так как линейное уравнение для изотермы Ленгмюра адекватно описывает экспериментальные данные, то было определено значение предельной адсорбции, которое позволяет провести оценку сорбционной емкости АФ5, которая составила для Pt (II, IV), Pd (II) и Rh (III) 235,95 мг/г; 120,84 мг/г и 50,47 мг/г соответственно. Данная емкость превосходит емкость самого близкого по характеристикам объема пор углеродного сорбента (БАУ), который характеризуется емкостью по ионам Pt (II, IV), Pd (II) равной 50,70 мг/г и 47,81 мг/г соответственно.

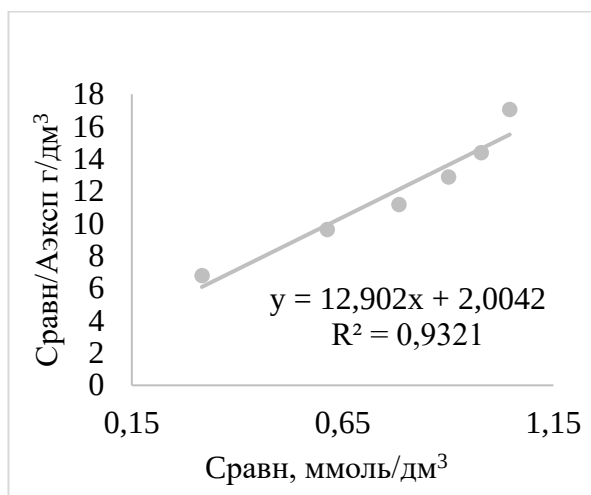
В четвертой главе приводятся исследования сорбционного концентрирования ионов платины (II, IV) и палладия (II) из технологических растворов аффинажного производства с различным матричным составом.

В качестве объектов исследования были выбраны технологические растворы аффинажного производства, характеризующиеся высоким содержанием матричных элементов и низкими концентрациями платиновых металлов. Был проведен анализ данных растворов методом АЭС ИСП, элементный состав приведен в таблице 3.

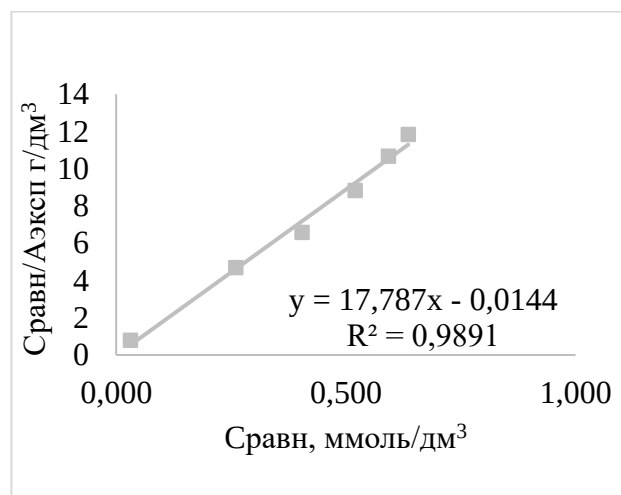
Таблица 3 – Состав технологических растворов

Раствор	С, мг/дм ³					
	Pt	Pd	Rh	Ir	Ru	Au
№1	243,9±8,6	86,4±3,1	109,9±3,9	<0,1	<0,1	<0,5
№2	16,1±0,6	219,3±7,7	23,1±0,8	<0,1	<0,1	<0,5
Элемент	Ag	Cu	Fe	Pb	Ca	S
№1	<0,1	46,9±1,7	2140±80	<0,1	4460±160	1880±70
№2	100,4±3,6	789±28	9500±334	61,4±2,2	<0,1	<0,1

Для проверки воспроизводимости данных о применимости модели Ленгмюра, полученных на модельных растворах, были проведены эксперименты по сорбционному концентрированию в статических условиях. Результаты обработки экспериментальных данных по модели Ленгмюра представлены на рисунках 6,7.



а



б

Рисунок 6 - Изотермы Ленгмюра в линейных координатах для ионов Pt (II, IV) (а), Pd (II) (б) при концентрировании из раствора №1

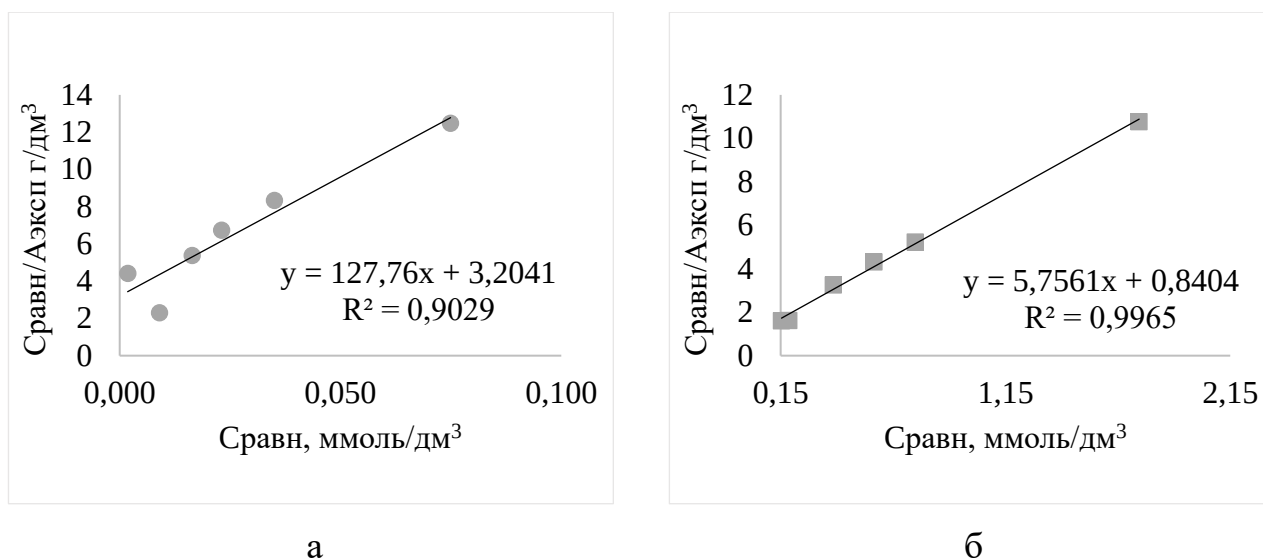


Рисунок 7 - Изотермы Ленгмюра в линейных координатах для ионов Pt (II, IV) (а), Pd (II) (б) при концентрировании из раствора №2

Обработка экспериментальных данных неблагородных элементов, содержащихся в растворе, по уравнениям Ленгмюра и Фрейндлиха не позволила установить применимость данных уравнений для описания процесса сорбционного концентрирования в виду низких значений коэффициентов корреляции.

Для ионов $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]^-$, $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^-$ и $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]^-$ были определены значения предельной абсорбции, которые при концентрировании из раствора №1 составили 0,078 и 0,056 ммоль/г (5,21 и 5,94 мг/г) соответственно.

При концентрировании из раствора №2 значения предельной абсорбции для ионов $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]^-$, $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^-$ и $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]^-$ составили 0,008 и 0,174 ммоль/г (1,56 и 18,44 мг/г) соответственно.

Низкие значение предельной адсорбции (относительно данных по модельным растворам) связано с низким содержанием платины и палладия в исследуемых растворах.

Наиболее эффективным способом сорбционного концентрирования является динамический режим, поэтому были проведены исследования по сорбционному концентрированию платиновых металлов из технологических растворов в динамических условиях в колонне с фиксированным слоем сорбента. Все выходящие из колонны растворы собирались в фракции по 2-5 объемам колонны

сорбента (К.О.) и анализировались на содержание элементов методом АЭС ИСП. Результаты сорбционного концентрирования представлены на рисунках 8, 9.

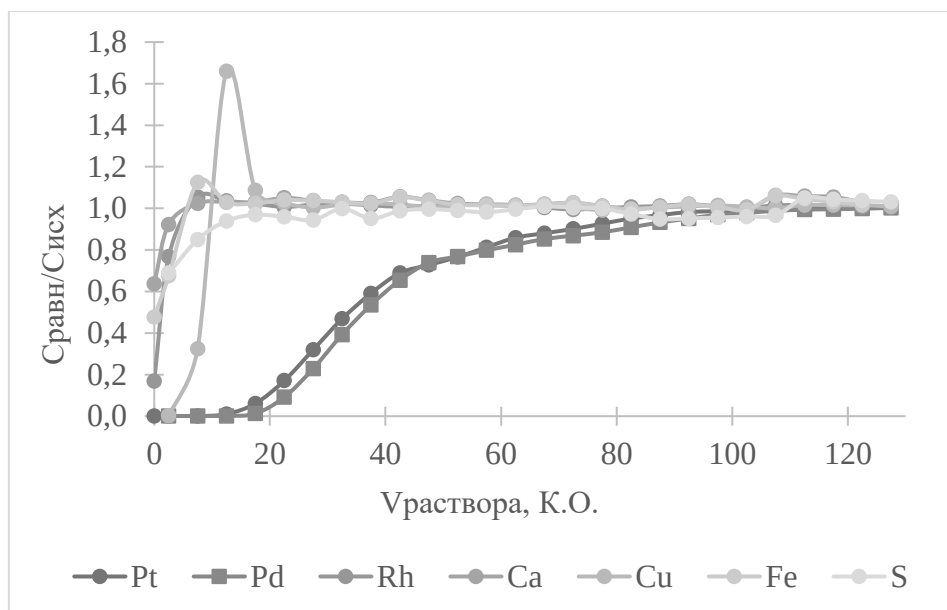


Рисунок 8 – выходные кривые сорбции при концентрировании из раствора №1

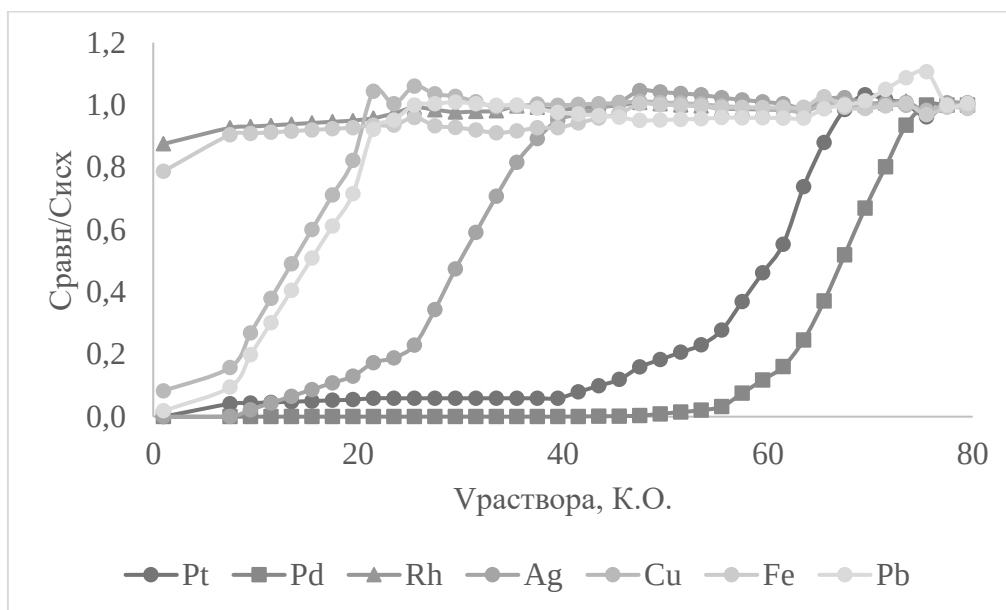


Рисунок 9 – выходные кривые сорбции при концентрировании из раствора №2

Анализ выходных кривых сорбции позволяет сделать вывод о низкой сорбционной активности сорбента к железу.

В отличие от сорбционного концентрирования из технологического раствора №1 при сорбции из раствора №2 наблюдается большая активность к меди, свинцу

и серебру, что обусловлено более высоким значением свободной кислотности раствора №2, при которой данные металлы способны образовывать комплексные анионы $[\text{CuCl}_4]^{2-}$, $[\text{PbCl}_4]^{2-}$, $[\text{AgCl}_2]^-$.

Однако медь и свинец в рафинатах достигают своей исходной концентрации к 25 К.О., а серебро к 45 К.О. в то время, как платина к 68 К.О., а палладий к 75 К.О., что свидетельствует о наибольшей активности сорбента к платине и палладию.

Для концентрирования ионов из каждого раствора были рассчитаны динамическая и полная динамическая обменные емкости по формулам 3 и 4.

$$\text{ДОЕ} = \frac{C_{\text{исх}} \cdot V_{\text{рафината}}}{m_c}, \quad (3)$$

$$\text{ПДОЕ} = \frac{\Sigma(C_{\text{исх}} - C_{\text{равн}}) \cdot V_{\text{ф}}}{m_c}, \quad (4)$$

где ДОЕ – динамическая обменная емкость (мг/г), $C_{\text{исх}}$ – концентрация металла в исходном растворе (мг/дм³), $V_{\text{рафината}}$ – объем раствора пропущенного через сорбент до проскока поглощаемого металла (дм³), m_c – масса сорбента (г), ПДОЕ – полная динамическая обменная емкость (мг/г), $C_{\text{равн}}$ – концентрация металла до момента выравнивания концентраций (мг/дм³), $V_{\text{ф}}$ – объем фракции выходящего раствора (дм³).

При концентрировании ионов платины (II, IV) и палладия (II) из раствора №1 ДОЕ и ПДОЕ для платины составили 0,030 ммоль/г и 0,112 ммоль/г (5,85 и 21,84 мг/г), а для палладия 0,026 и 0,070 ммоль/г (2,76 и 7,42 мг/г). При концентрировании из раствора №2 ДОЕ и ПДОЕ для платины составили 0,001 ммоль/г и 0,008 ммоль/г (0,20 и 1,56 мг/г) и для палладия 0,133 ммоль/г и 0,220 ммоль/г (14,10 и 23,32 мг/г) соответственно.

Для определения динамических характеристик сорбции платины и палладия использовали модели Томаса и Юна-Нельсона. Линеаризованная форма модели Томаса описывается уравнением (5):

$$\ln \left(\frac{C_0}{C} - 1 \right) = \frac{K_T q_0 m}{Q} - K_T C_0 t \quad (5)$$

где: C_0 – концентрация в исходном растворе (ммоль/дм³); C – концентрация в рафинате (ммоль/дм³) в момент времени t (мин); K_T – константа скорости Томаса (дм³/(мин·ммоль)), q_0 – сорбционная емкость по извлекаемому компоненту (ммоль/г), Q – скорость подачи раствора (дм³/мин), а m – масса сорбента (г).

Модель Юна-Нельсона учитывает вероятность проскока извлекаемого компонента и описывается уравнением (6):

$$\ln \frac{C}{C_0 - C} = K_{YN}t - \tau K_{YN} \quad (6)$$

где t – время (мин), K_{YN} – величина константы (1/мин), τ – время, требуемое для проскока 50 % извлекаемого компонента (мин).

Результаты обработки экспериментальных данных по моделям Томаса и Юна-Нельсона представлены на рисунках 10, 11.

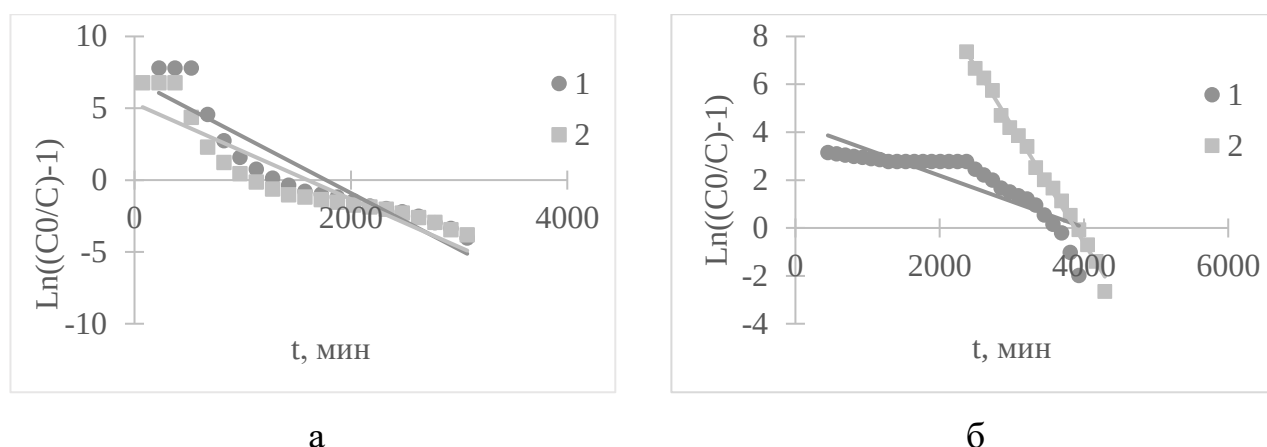


Рисунок 10 - Линеаризация данных выходных кривых сорбции для ионов Pt (II, IV) (1), Pd (II) (2) по модели Томаса для раствора №1 (а) и раствора №2 (б)

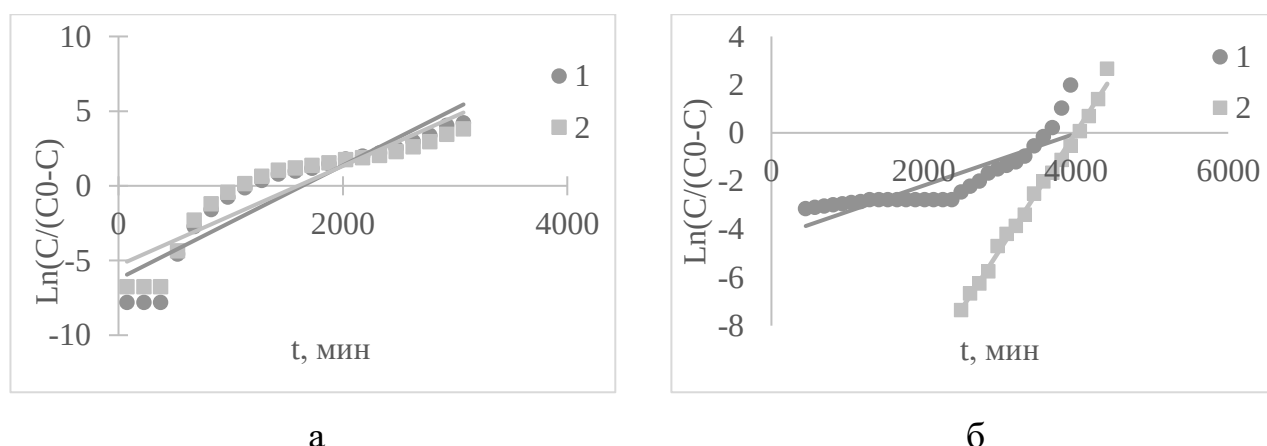


Рисунок 11 - Линеаризация данных выходных кривых сорбции для ионов Pt (II, IV) (1), Pd (II) (2) по модели Юна-Нельсона для раствора №1 (а) и раствора №2 (б)

В таблице 4 приведены результаты обработки экспериментальных данных сорбции платины и палладия в динамических условиях по представленным моделям.

Таблица 4 – Математическое моделирование динамики сорбции платины и палладия сорбентом Lewatit AF5

Элемент	Модель Томаса			Модель Юна-Нельсона		
	$K_T, \text{дм}^3/(\text{мин} \cdot \text{мг})$	$q_0, \text{мг/г}$	R^2	$K_{YN}, 1/\text{мин} \cdot 10^2$	$\tau_{0,5}, \text{ч}$	R^2
Раствор №1						
Pt	0,5	21	0,84	0,3	26,9	0,84
Pd	0,5	8,2	0,86	0,4	27,3	0,86
Раствор №2						
Pt	2,5	1,8	0,74	0,1	65,9	0,74
Pd	0,3	23	0,99	0,5	66,3	0,99

Показатели сорбционной емкости, полученные при обработке экспериментальных данных по модели Томаса, имеют достаточно близкие значения к экспериментально рассчитанным значениям ПДООЕ и отличаются на 3,85-12,21 % для платины и на 2,72-9,51 % для палладия.

Среднее значение времени необходимого для проскока 50 % ионов Pt (II, IV) и Pd (II) составляет 27,1 час для сорбции из раствора №1 и 66,2 часа для сорбции из раствора №2.

Для сравнения сорбционных характеристик исследуемого сорбента с существующими аналогами были проведены эксперименты по сорбционному концентрированию металлов из технологического раствора №2 на сорбент ВСК и углеродный композит, модифицированный фторопластом (далее У.К.), результаты сравнительных экспериментов представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Сравнение сорбционных характеристик

Параметр	Раствор №1		Раствор №2					
Сорбент	Lewatit AF5		Lewatit AF5		ВСК		У.К.	
Элемент	Pt	Pd	Pt	Pd	Pt	Pd	Pt	Pd
СОЕ, мг/г	13,65	6,57	1,17	17,17	-	-	-	-
A_∞ , мг/г	15,21	5,94	1,56	18,44	-	-	-	-

Параметр	Раствор №1		Раствор №2					
ДОЕ, мг/г	5,85	2,76	0,20	14,10	0,20	1,27	1,34	1,59
ПДОЕ, мг/г	21,84	7,42	1,56	23,32	1,56	26,71	1,56	25,76
q_0 , мг/г	21,06	8,16	1,76	22,68	1,65	26,73	1,65	25,65
$\tau_{0,5}$, ч	26,90	27,31	65,97	66,34	65,84	52,17	73,96	58,57

При сравнении исследуемого карбонизированного сорбента с другими углеродными сорбентами (ВСК и У.К.) установлено, что микропористый сорбент Lewatit AF5 обладает более высоким значением ДОЕ при концентрировании палладия из технологического раствора №2, что делает его предпочтительным для дальнейшего исследования, так как он обеспечивает более глубокое извлечение палладия, не допуская раннего «проскока» в рафинат.

Технологические растворы характеризуются непостоянством состава и содержаний МПГ, поэтому для установления чувствительности показателя емкости сорбента к исходной концентрации аналита в исследуемом растворе были проведены сорбционные эксперименты в динамических условиях с использованием растворов с различным содержанием палладия.

Зависимость ДОЕ от исходной концентрации ионов металлов представлена на рисунке 12.

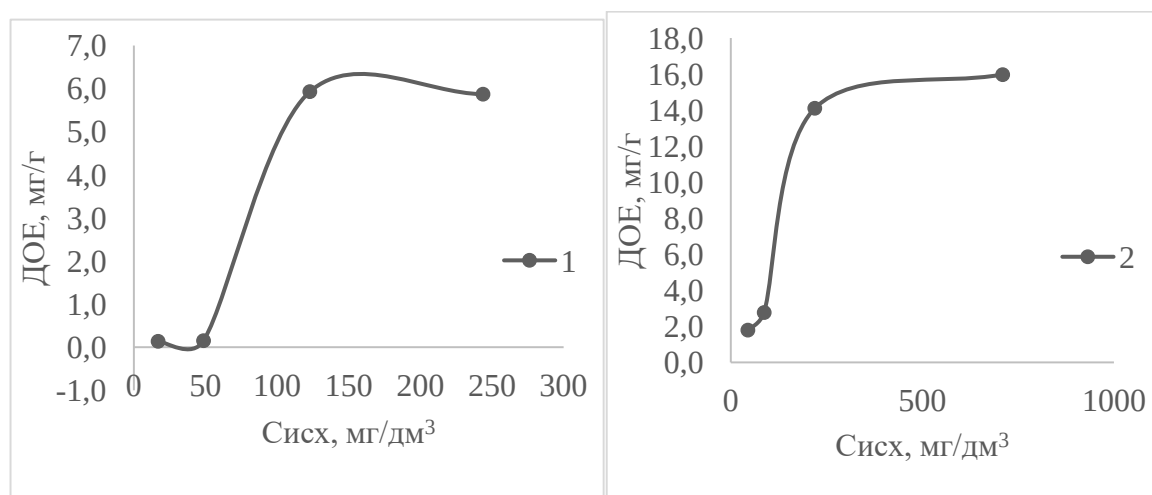


Рисунок 12 – Зависимость ДОЕ от исходной концентрации Pt (1), Pd (2)

На графиках наблюдается снижение ДОЕ сорбента при снижении концентрации ионов платины и палладия на фоне высоких концентрация матричных элементов.

Данный факт требует установления значения ДОЕ при сорбционном концентрировании из растворов с низким содержанием платины и палладия. Для определения ДОЕ были проведены эксперименты по сорбционному концентрированию из технологических растворов с концентрацией ионов платины (II, IV) и палладия (II) ниже предела обнаружения метода АЭС ИСП с последующим определением содержания ионов в рафинатах методом ИСП-МС. Результаты представлены в таблице 6.

Таблица 6 – Сорбционные характеристики

Параметр	Раствор №5		Раствор №6	
	Pt	Pd	Pt	Pd
ДОЕ, мг/г·10 ³	0,75±0,12	0,91±0,14	1,61±0,19	0,71±0,10
Извлечено, мг	0,14±0,02	0,26±0,04	0,22±0,03	0,13±0,02
Извлечено, %	97±16	96±13	98±15	96±15
Потери в фракции с проскоком, %	1,27±0,21	3,63±0,49	1,02±0,15	3,19±0,52

Исходя из значений ДОЕ, приведенных в таблице 6, по формуле 7 была рассчитана эффективная навеска сорбента для количественного сорбционного извлечения платины и палладия из 1,0 дм³ технологического раствора, содержащего менее 0,1 мг/дм³ ионов платины (II, IV) и палладия (II).

$$m_{\text{lewatit AF5}} = \frac{\text{м.о.}}{\text{ДОЕ} \cdot V} \cdot 1,1,$$

(7)

где: $m_{\text{lewatit AF5}}$ – эффективная навеска сорбента (г), м.о. – минимально определяемая концентрация АЭС ИСП (мг/дм³), ДОЕ – динамическая обменная емкость (мг/г), 1,1 – коэффициент запаса сорбента 10 %.

Таким образом минимальная масса сорбента для количественного извлечения ионов платины (II, IV) и палладия (II) из 1 дм³ из исследуемого раствора с содержанием данных ионов менее 0,1 мг/дм³ составила 155,9 г или 250,4 см³.

Эффективность извлечения ионов платины (II, IV) и палладия (II) можно повысить посредством сокращения объема прокачиваемого раствора, что снизит вероятность проскока аналитов в выходящий рафинат. Данные меры позволят

увеличить извлечение аналитов до 98,73-99,28 % для платины и до 98,88-99,68 % для палладия.

В пятой главе содержатся результаты разработки методики количественного определения ионов платины (II, IV) и палладия (II) из технологических растворов аффинажного производства, характеризующихся содержанием ионов платиновых металлов менее 0,1 мг/дм³.

Важным этапом в методике САЭС определения важным этапом является элюирование аналитов с сорбента, поэтому были проведены исследования по подбору условий элюирования.

В качестве реагентов для элюирования платиновых металлов широко используются растворы тиомочевина с добавкой неорганических кислот, а также смесь азотной и соляной кислот (далее царская водка). Результаты элюирования аналитов с использованием данных реагентов приведены в таблице 7.

Таблица 7 – Результаты элюирования

Элемент	Концентрация элементов в элюате, мг/дм ³ при использовании элюентов состава:	
	5 % тиомочевина в 0,5 М НСl	Царская водка
V раствора, дм ³	0,2	0,1
Раствор №1		
Pt	189±7	1470±50
Pd	8,2±0,3	918±32
Раствор №2		
Pt	8,0±0,3	105±4
Pd	49,7±1,8	2890±100

По полученным данным была рассчитана степень элюирования по формуле 8:

$$E = \frac{C_M \cdot V_{\text{э}}}{\text{ПДОЕ}_M \cdot m_c} \cdot 100 \%, \quad (8)$$

где E – степень элюирования (%), C_M – концентрация металла в элюате (мг/дм³), V_э – объем элюата, ПДОЕ_M – полная динамическая емкость сорбента для металла M (мг/г), m_c – масса сорбента (г).

Результаты расчеты представлены в таблице 8.

Таблица 8 – Степень элюирования

Элемент	Степень элюирования, %
---------	------------------------

	при использовании элюентов состава:	
	5 % тиомочевины в 0,5 М НСl	Царская водка
Раствор №1		
Pt	13,87±0,49	99,3±3,5
Pd	0,96±0,04	99,4±3,5
Раствор №2		
Pt	8,23±0,32	99,3±3,5
Pd	1,86±0,07	99,4±3,5

Данные, представленные в таблице 8, свидетельствуют, о том что элюирование с использованием раствора тиомочевины протекает с крайне низкой эффективностью, в отличии от элюирования царсководочным раствором, которое протекает почти количественно.

Предлагаемая методика САЭС определения ионов платины и палладия предполагает следующий алгоритм действий:

- 1) Загрузка сорбента массой 155,9 г (250,4 см³) в сорбционную колонну.
- 2) Промывка раствором соляной кислоты концентрацией 3 моль/дм³ со скоростью 3 К.О./ч.
- 3) Пропускание исследуемого раствора через колонну, заполненную сорбентом, со скоростью 1 К.О./ч в течении 4 часов.
- 4) Выгрузка сорбента из колонны и проведение элюирования царсководочным раствором в соотношении твердого и жидкого 1:4,5 при 100 °С в течении 2 часов при постоянном перемешивании.
- 5) Разделение элюата и сорбента с промывкой сорбента свежим раствором царской водки в фильтрат.
- 6) Упаривание элюата до объема не более 25 см³, с последующим доведением до метки в мерной колбе на 25 см³ и доводят до метки деионизированной водой.
- 7) Определение содержания платины и палладия в концентрате методом АЭС ИСП.
- 8) Расчет концентрации ионов Pt (II, IV) и Pd (II) в исследуемом растворе по формуле 9:

$$C_M = \frac{C_{АЭС} \cdot V_2}{V_1}, \quad (9)$$

где C_M – концентрация металла в исследуемом растворе (мг/дм³), $C_{АЭС}$ – концентрация металла определенная АЭС ИСП в элюате (мг/дм³), V_2 – объем упаренного элюата (дм³), V_1 – объем исследуемого раствора (дм³).

Метрологические характеристики были рассчитаны согласно РМГ 61-2010 «Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки».

При определении платины и палладия сорбционно-атомно-эмиссионным методом показатель точности не превышает 14 %, показатели повторяемости и внутрилабораторной прецизионности 4,5 % и 5,0 %, соответственно.

Для оценки правильности сорбционно-атомноэмиссионного определения платины и палладия в технологических растворах проводилось сравнение разработанной методики с определением аналитов методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой.

Результаты количественного определения платины и палладия в технологическом растворе представлены в таблице 9.

Таблица 9 – Результаты определения платины и палладия в технологическом растворе сорбционно-атомно эмиссионным (САЭ) методом и методом ИСП-МС

Аналит	Концентрация, мг/дм ³				Среднее взвешенное двух дисперсий, $\bar{S}^2$	Рассчитанное значение критерия Стюдента, $t_{\text{эксп.}}$ ($t_{\text{крит}} = 2,78$ при $P = 0,95$ и $f = n_1 + n_2 - 2 = 4$)
	В растворе №1	Введено	Найдено			
			САЭ	ИСП-МС		
Pt	Менее 0,001	0,100	0,097±0,013	0,096±0,013	0,000396	0,12
		0,070	0,068±0,009	0,067±0,010	0,000277	0,15
		0,050	0,049±0,007	0,049±0,008	0,000219	0,10
Pd	Менее 0,001	0,100	0,098±0,013	0,096±0,013	0,000398	0,25
		0,070	0,069±0,009	0,068±0,010	0,000281	0,15
		0,050	0,049±0,007	0,051±0,008	0,000204	0,34

При сравнении разработанной САЭС методики и референтной ИСП-МС можно сделать вывод, что результаты разработанной методики соотносятся с результатами ИСП-МС.

В заключении обобщены результаты работы и сформулированы выводы:

1. Подобраны условия сорбционного концентрирования ионов Pt (II, IV), Pd (II) и Rh (III): время концентрирования – 4 часа, кислотность раствора – 0,01-0,1 моль/дм³, ОВП раствора – 700 мВ. Установлено, что сорбционное концентрирование данных ионов описывается уравнением Ленгмюра. Определены значения сорбционной емкости по ионам Pt (II, IV), Pd (II) и Rh (III) равной 235,95 мг/г; 120,84 мг/г и 50,47 мг/г соответственно.

2. Подтверждена применимость уравнения Ленгмюра для описания процессов сорбционного концентрирования ионов Pt (II, IV), Pd (II) из технологических растворов в статических условиях. Показана низкая сорбционная активность к неблагородным элементам при концентрировании в динамическом режиме, рассчитаны значения ДОЕ и ПДОЕ для ионов Pt (II, IV) 0,20-5,85 ммоль/г и 1,56-21,84 мг/г, а для ионов Pd (II) 2,76-14,10 и 7,42-23,32 мг/г соответственно. Рассчитано время, требуемое для проскока 50 % извлекаемого компонента, которое составило 26,9-65,9 ч для ионов Pt (II, IV) и 27,3-66,3 ч для ионов Pd (II).

По модели Томаса рассчитаны показатели сорбционной емкости, которые имеют достаточно близкие значения к экспериментально рассчитанным значениям ПДОЕ и отличаются на 3,85-12,21 % для ионов Pt (II, IV) и на 2,72-9,51 % для ионов Pd (II).

3. Проведено сравнение исследуемого карбонизированного сорбента Lewatit AF5 с другими углеродными сорбентами (ВСК и углеродный композит) установлено, что микропористый сорбент Lewatit AF5 обладает более высоким значением ДОЕ при концентрировании платины и палладия из технологического раствора, что делает его предпочтительным для дальнейшего исследования, так как он обеспечивает более глубокое извлечение платины и палладия, не допуская раннего «проскока» исследуемых металлов в рафинат.

4. Установлена ДОЕ ионов Pt (II, IV), Pd (II) при сорбционном концентрировании платины и палладия из технологических растворов со следовыми концентрациями исследуемых элементов на фоне высокого содержания

неблагородных элементов. ДОЕ ионов Pt (II, IV), Pd (II) составила 0,78-0,98 и 0,64-0,74 мг/г соответственно. Рассчитана эффективная навеска сорбента для количественного сорбционного извлечения платины и палладия из 1,0 дм³ технологического раствора, которая составила 155,86 г или 250,41 см³.

5. Подобраны условия элюирования платины и палладия с сорбента Lewatit AF5 – элюирование в растворе царской водки в статических условиях при температуре 100 °С при соотношении твердой и жидкой фаз 1:4,5 в течении 3,5 часов. Данный режим элюирования позволяет добиться степени элюирования платины и палладия не менее 98,7 %.

6. Предложена методика сорбционно-атомно-эмиссионного определения ионов Pt (II, IV), Pd (II) в технологических растворах аффинажного производства. Проведена оценка основных метрологических показателей разработанной методики.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в журналах, рекомендуемых ВАК РФ и в изданиях, входящих в международную систему Scopus:

1. **Высотина А.Е.** Слепченко Г.Б. Изучение сорбции ионов платины, палладия и родия на углеродном сорбенте // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2023. – Т. 23, № 5. – С. 848-857. DOI: 10.17308/sorpchrom.2023.23/11719

2. Бардыш, А.В., **Высотина, А.Е.**, Калинин, Р.Г., Трошкина, И.Д. Сорбция платиновых элементов углеродным композитом из солянокислого раствора аффинажного производства. // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2024. – Т. 24, № 4. – С. 520-529. DOI: <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12408>.

3. **Высотина А.Е.**, Слепченко Г.Б. Сорбционно-атомно-эмиссионное определение платины и палладия в технологических растворах с использованием сорбента Lewatit AF5 // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. - 2025—Т. 91, № 5. – С. 13-18. DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2025-91-5-13-18>