

Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«Сибирский федеральный университет»

На правах рукописи

Парфенова Виктория Валерьевна

**КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ И СОРБЦИОННО-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ
ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И РЕНИЯ С
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИЛИКАГЕЛЯ, ХИМИЧЕСКИ
МОДИФИЦИРОВАННОГО СЕРОСОДЕРЖАЩИМИ ГРУППАМИ**

02.00.02 – аналитическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, профессор
Лосев Владимир Николаевич

Красноярск – 2018

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	6
Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	11
1.1 Сорбенты на основе органической матрицы.....	11
1.1.1 Сорбенты на основе целлюлозы.....	11
1.1.2 Синтетические смолы.....	13
1.1.3 Пенополиуретаны.....	21
1.1.4 Гетероцепные сорбенты.....	23
1.1.5 Биосорбенты.....	26
1.2 Сорбенты на основе неорганической матрицы.....	28
1.2.1 Углеродные сорбенты.....	28
1.2.2 Наночастицы и магнитные сорбенты.....	31
1.2.3 Оксиды алюминия, титана, циркония.....	36
1.2.4 Кремнезёмы.....	36
1.3 Сорбционно-спектроскопическое определение платиновых металлов, золота, серебра и рения.....	50
Заключение.....	60
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	63
Глава 2. Исходные вещества, аппаратура и техника эксперимента.....	63
2.1 Исходные вещества.....	63
2.2 Приборы и оборудование.....	64
2.3 Методика эксперимента.....	69
2.4 Исследование термической устойчивости сорбентов ДТКС, ТДТС, МФС и АБТС методами дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа.....	72
2.5 Исследование гидролитической устойчивости сорбентов ДТКС, ТДТС, МФС и АБТС.....	75
2.6 ИК-спектроскопическое исследование сорбентов ДТКС, ТДТС, МФС и АБТС.....	76

Глава 3. Закономерности сорбционного концентрирования платиновых металлов, Au(III), Ag(I) и Re(VII) силикагелем, химически модифицированным дитиокарбаматными, тиодиазолтиольными, меркаптофенилпропилмочевинными и аминобензтиазолпропильными группами.....	79
3.1 Сорбция Au(III), Pd(II), Pt(II) и Pt(IV) сорбентами ДТКС, ТДТС, МФС и АБТС из растворов хлороводородной кислоты, Ag(I) из растворов хлороводородной и азотной кислот.....	79
3.2 Сорбция Rh(III), Ir(IV), Ru(IV) и Os(IV) сорбентами ДТКС, ТДТС, МФС и АБТС из растворов хлороводородной кислоты.....	85
3.3 Сорбция Os(VIII) сорбентами ДТКС, ТДТС, МФС и АБТС из растворов серной и хлороводородной кислот.....	95
3.4 Сорбция Os(VIII) сорбентами ДТКС, ТДТС, МФС и АБТС из газовой фазы.....	97
3.5 Сорбция Re(VII) сорбентами ДТКС, ТДТС, МФС и АБТС.....	99
3.6 Групповое извлечение металлов платиновой группы, Au(III), Ag(I) и их десорбция с поверхности сорбентов ДТКС, ТДТС, МФС, АБТС в статическом и динамическом режимах.....	101
3.7 Сорбция цветных металлов сорбентами ДТКС, ТДТС, МФС и АБТС из растворов хлороводородной кислоты.....	109
Глава 4. Спектроскопические характеристики комплексов благородных металлов и Re на поверхности сорбентов ДТКС, ТДТС, МФС и АБТС...	111
4.1 ЭПР поверхностных комплексов осмия, рутения, рения с функциональными группами сорбентов ДТКС, ТДТС, МФС и АБТС.....	111
4.2 Спектрально-люминесцентные характеристики поверхностных комплексов платины, золота, серебра.....	117
4.3 Спектры диффузного отражения (СДО) поверхностных комплексов благородных металлов и рения.....	119
4.3.1 СДО комплексных соединений Ag(I), Au(I), Pd(II), Pt(II), Rh(III),	

Ir(III) на поверхности химически модифицированных кремнезёмов.....	119
4.3.2 СДО комплексных соединений рутения на поверхности сорбентов ДТКС, ТДТС, МФС и АБТС.....	121
4.3.3 СДО комплексных соединений осмия на поверхности сорбентов ДТКС, ТДТС, МФС и АБТС.....	126
4.3.4 СДО комплексных соединений, образовавшихся на поверхности сорбентов ДТКС, ТДТС, МФС и АБТС в результате сорбции Re(VII)....	139
4.3.5 СДО разнолигандных комплексов Ag(I), Pd(II) и Pt(II) с серосодержащими функциональными группами сорбентов и тиокетоном Михлера и Os(III) с привитыми группами и тиомочевиной..	144
Глава 5. Сорбционно-спектроскопическое определение металлов платиновой группы, золота, серебра и рения с использованием химически модифицированного силикагеля.....	148
5.1 Сорбционно-люминесцентное определение серебра, золота и платины с использованием силикагеля, химически модифицированного серосодержащими группами.....	149
5.1.1 Низкотемпературное сорбционно-люминесцентное определение серебра и золота с использованием сорбента МФС.....	149
5.1.2 Сорбционно-люминесцентное определение платины с использованием сорбентов ДТКС, ТДТС, МФС.....	152
5.2 Сорбционно-фотометрическое определение платины, осмия, рутения и рения с использованием кремнезёмов, химически модифицированных серосодержащими группами.....	155
5.2.1 Сорбционно-фотометрическое определение платины в виде разнолигандного комплекса с аминобензтиазольными группами, ковалентно закреплёнными на поверхности силикагеля, и тиокетоном Михлера.....	155
5.2.2 Сорбционно-фотометрическое и тест-определение осмия с использованием сорбентов ДТКС, ТДТС, МФС и АБТС в водных	

растворах и газовой фазе.....	158
5.2.3 Сорбционно-фотометрическое и тест-определение рутения с использованием сорбентов ДТКС, ТДТС, МФС и АБТС.....	168
5.2.4 Сорбционно-фотометрическое и тест-определение Re(VII) с использованием ДТКС, ТДТС, МФС и АБТС.....	172
5.2.5 Влияние количества привитых функциональных групп на чувствительность сорбционно-фотометрического определения осмия, палладия и серебра с использованием сорбента ДТКС.....	177
5.3 Сорбционно-атомно-эмиссионное определение благородных металлов в геологических и промышленных образцах.....	186
5.3.1 Сорбционно-атомно-эмиссионное золота, палладия и платины в геологических образцах с использованием сорбента ДТКС.....	186
5.3.2 Сорбционно-атомно-эмиссионное определение золота, серебра, палладия и платины в образцах шлаков, электронного лома с использованием сорбента ТДТС.....	190
Выводы.....	192
Список литературы.....	194

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Для определения низких содержаний платиновых металлов, золота, серебра и рения в техногенных и природных объектах чувствительности современных методов анализа зачастую бывает недостаточно. Для повышения чувствительности инструментальных методов анализа и устранения влияния матричных компонентов используют концентрирование элементов перед их последующим определением. Среди методов концентрирования элементов сорбционный является наиболее простым и легко реализуемым методом, не требует применения сложного оборудования и позволяет осуществить концентрирование элементов из больших объёмов растворов на относительно небольшой навеске сорбента.

Селективность сорбентов по отношению к выделяемым элементам, в первую очередь, определяется природой функциональных групп. Платиновые металлы, золото, серебро и рений образуют с серосодержащими лигандами прочные комплексы, более устойчивые в кислых средах, чем комплексы других металлов, что широко используется для отделения благородных металлов от цветных. Кинетически лабильные в реакциях замещения лигандов платиновые металлы (палладий и платина), а также золото и серебро, образуют с серосодержащими лигандами комплексы при более мягких условиях, по сравнению с кинетически инертными платиновыми металлами (родием, иридием, рутением, осмием), которые взаимодействуют с серосодержащими лигандами при повышенных температурах и в течение длительного времени.

В этой связи для сорбционного концентрирования благородных металлов, их разделения и отделения от цветных металлов наибольший интерес представляют кремнезёмы, химически модифицированные серосодержащими группами. Матрица данных сорбентов характеризуется высокой механической прочностью, относительно высокой гидролитической устойчивостью, отсутствием набухания и собственной окраски. Поверхностное расположение

функциональных групп обеспечивает высокие скорости установления сорбционного равновесия и лёгкость элюирования сорбированных элементов.

Цель работы. Исследование закономерностей сорбционного концентрирования платиновых металлов, золота, серебра и рения силикагелем, химически модифицированным серосодержащими группами (дитиокарбаматными, тиодиазолтиольными, меркаптофенилпропилмочевинными и аминобензтиазолпропильными) и разработка методик их сорбционно-спектроскопического определения.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- изучение закономерностей сорбционного концентрирования платиновых металлов, Au(III), Ag(I) и Re(VII) из водных растворов, Os(VIII) из газовой фазы, кремнезёмами, химически модифицированными серосодержащими функциональными группами в статическом и динамическом режимах;
- определение спектроскопических характеристик поверхностных комплексов металлов с функциональными группами сорбентов;
- определение условий десорбции сорбированных металлов с поверхности химически модифицированного силикагеля;
- разработка методик сорбционно-атомно-эмиссионного с индуктивно связанной плазмой, сорбционно-люминесцентного, сорбционно-фотометрического и тест-определения платиновых металлов, золота, серебра и рения.

Научная новизна. Впервые систематически исследованы закономерности сорбционного выделения Pt(II,IV), Pd(II), Rh(III), Ir(IV), Ru(IV), Os(IV,VIII), Au(III), Ag(I), Re(VII) кремнезёмами, химически модифицированными дитиокарбаматными, тиодиазолтиольными, меркаптофенилпропилмочевинными и аминобензтиазолпропильными функциональными группами, в зависимости от кислотности среды, времени контакта фаз, температуры, степени окисления и концентрации иона металла, наличия лабилизирующего агента.

Определены условия концентрирования Os(VIII) из газовой фазы силикагелем, химически модифицированным серосодержащими группами, после его отгонки из растворов серной и хлороводородной кислот.

Методами ЭПР на примере осмия, рутения и рения, и люминесценции на примере серебра, золота и платины, показано, что в поверхностных комплексах с серосодержащими лигандами металлы находятся в низших степенях окисления.

Предложено использование окрашенных комплексов осмия, рутения с функциональными группами сорбентов и разнолигандных комплексов палладия, золота и серебра с привитыми группами и тиокетоном Михлера при разработке методик их фотометрического определения в фазе сорбентов.

Показано влияние поверхностной концентрации привитых групп на метрологические характеристики методик сорбционно-фотометрического определения металлов.

Новизна проведённых исследований подтверждена двумя патентами РФ: патент № 2615613 «Способ фотометрического определения рения(VII)», патент № 2592208 «Способ выделения и определения осмия(VIII) в газовой фазе».

Практическая значимость. Определены условия количественного извлечения Pt(II,IV), Pd(II), Rh(III), Ir(IV), Ru(IV), Os(IV), Au(III), Re(VII) из растворов хлороводородной кислоты, Ag(I) из растворов азотной кислоты, Os(VIII) из растворов H_2SO_4 , HCl и газовой фазы с использованием силикагеля, химически модифицированного дитиокарбаматными, тиодиазолтиольными, меркаптофенилпропилмочевинными, аминобензтиазолпропильными группами.

Предложен ряд практических рекомендаций по использованию сорбентов с серосодержащими группами для сорбционного отделения платиновых металлов, золота и серебра от цветных и ряда других металлов, а также по отделению кинетически лабильных в реакциях замещения лигандов хлорокомплексов платиновых металлов от кинетически инертных.

Разработаны методики сорбционно-люминесцентного определения платины, золота и серебра с использованием сорбента с меркаптофенилпропилмочевинными группами, сорбционно-фотометрического

определения Os(VIII) в растворах серной и хлороводородной кислот и газовой фазе, рения и рутения в виде комплексов с привитыми серосодержащими группами, серебра, палладия и платины в виде их разнолигандных комплексов с привитыми серосодержащими группами и тиокетоном Михлера, сорбционно-атомно-эмиссионного с индуктивно связанной плазмой определения серебра, золота, палладия и платины.

Разработанные сорбционно-спектроскопические методики опробованы при определении платиновых металлов, серебра, золота и рения в государственных стандартных образцах состава штейна рудно-термической плавки ШТ-1 (ГСО 2432-83), состава руды сульфидной медно-никелевой ВТ-1 (ГСО 929-86), состава руды золото-кварцевой РЗК-4 (ГСО 4178-87), стандартного образца предприятия ОАО «Красноярский завод цветных металлов имени В.Н. Гулидова» состава шлака отвального СОП 44-15, стандартных образцов предприятия ЗАО «Золотодобывающая компания «Полюс» состава руды золотосодержащей СОП ЗСР-1-99 и состава концентрата золотосодержащего СОП ЗСК-1-99, образцах геологических материалов, техногенных водах аффинажного производства, электронных ломах и алюмоплатинорениевых катализаторах.

Основные положения, выносимые на защиту:

- результаты исследования закономерностей сорбционного концентрирования Pt(II,IV), Pd(II), Rh(III), Ir(IV), Ru(IV), Os(IV,VIII), Au(III), Ag(I), Re(VII) кремнезёмами, химически модифицированными дитиокарбаматными, тиодиазолтиольными, меркаптофенилпропилмочевинными, аминобензтиазолпропильными группами;
- результаты исследования составов и спектроскопических характеристик комплексов платиновых металлов, золота, серебра и рения, степени окисления элемента в комплексах, образующихся на поверхности кремнезёмов, химически модифицированных серосодержащими группами;
- методики сорбционно-атомно-эмиссионного с индуктивно связанной плазмой, сорбционно-фотометрического и тест-определения платиновых металлов, золота, серебра и рения.

Достоверность полученных результатов обеспечена использованием современных физико-химических методов: термическим анализом и ИК-спектроскопией для исследования характеристик синтезированных сорбентов, ЭПР и люминесценции для определения степени окисления металлов в поверхностных комплексах, атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой, спектроскопии диффузного отражения и люминесценции при исследовании спектроскопических характеристик поверхностных комплексов и определения концентрации металлов в водных растворах и на поверхности сорбентов. Правильность полученных результатов подтверждена анализом государственных стандартных образцов состава и стандартных образцов предприятий, а также методом «введено-найдено».

Апробация работы.

Основные результаты диссертационной работы представлены на IX Научной конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока» (Красноярск, 2012), XX Международной Черняевской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов (Красноярск, 2013); XV Международной научно-практической конференции студентов и молодых учёных «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2014); IV Научно-практической конференции «Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды» (Чебоксары, 2014), VII Международного симпозиума «Химия и химическое образование» (Владивосток, 2017).

Публикации. Основное содержание диссертации опубликовано в 3 статьях в рецензируемых научных изданиях, в том числе 2 в журналах рекомендованных ВАК, и 7 тезисах докладов на международных и всероссийских конференциях.

Структура и объём работы.

Диссертация состоит из введения, обзора литературы, четырех глав экспериментальной части, выводов, списка литературы из 176 наименований. Работа изложена на 213 страницах машинописного текста, содержит 88 рисунков и 38 таблиц.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Для сорбционного концентрирования платиновых металлов, золота, серебра и рения применяют сорбенты на органической и неорганической основе. К сорбентам с органической основой относятся природные и синтетические полимерные материалы (целлюлоза, сополимеры стирола с дивинилбензолом, полиуретаны и т.д.). Основой для сорбентов с неорганической матрицей служат оксиды алюминия, титана, кремния. В качестве углеродных сорбентов используют активированные угли, сажу и др.

1.1 Сорбенты на основе органической матрицы

1.1.1 Сорбенты на основе целлюлозы

Сорбционные материалы на основе целлюлозы в виде порошков, волокон, фильтров используют для концентрирования платиновых металлов при анализе объектов окружающей среды, геологических объектов [1]. Способы создания импрегнированных сорбентов на основе целлюлозы рассмотрены в [2].

Для модифицирования поверхности целлюлозы используют как ковалентные, так и нековалентные способы. Достоинством целлюлозных сорбентов с нековалентно иммобилизованными реагентами является высокая скорость установления сорбционного равновесия. Однако в связи с тем, что реагент достаточно слабо связан с носителем, наблюдается частичное вымывание с поверхности фильтра не только реагента, но и образовавшихся комплексов с металлами.

Для концентрирования хлорокомплексов платиновых металлов и Au(III) использовали фильтры, импрегнированные три-*n*-октиламином (ТОА) (содержание азота составило 0,34 ммоль/г фильтра) [3, 4]. Pt(IV) и Au(III) количественно извлекаются данными сорбентами из 0,5-3 М HCl, Pd(II) – из 0,5-1 М HCl. С увеличением концентрации хлороводородной кислоты до 3 М степень извлечения палладия(II) уменьшается до 50 % вследствие конкурирующего

влияния хлорид-ионов. Сорбции Pd(II) не мешают 10^5 -кратные количества Al(III), Cu(II), Fe(III), Ni(II), Ca(II), Na(I). Степень извлечения Pt(IV) и Au(III) уменьшается в присутствии большого количества Fe(III), что объясняется конкурирующим влиянием его анионных хлоридных комплексов.

Синтез сорбентов на основе целлюлозы с ковалентно закреплёнными функциональными группами сложнее, но такие сорбенты можно использовать многократно при извлечении компонентов из больших объёмов растворов [1].

В работе [5] для сорбции Pd(II) и Rh(III) использовали бумагу с химически иммобилизованными кремнийорганическими мономерами N-(3-триэтоксисилилпропил)тиокарбаматом, N-(3-триэтоксисилилпропил)-аммонием и бис-1,3-N,N'-(3-триэтоксисилилпропил)иминогуанидином. Химическая иммобилизация бумаги кремнийорганическими соединениями протекает за счёт конденсации алкоксильных заместителей у атома кремния в исходных модификаторах с поверхностными гидроксильными группами целлюлозы. В зависимости от содержания Pd(II) сорбент окрашивается в цвета от бледно-оранжевого до коричневого, а Rh(III) – в розовый цвет.

Введением тонкодисперсных смол или неорганических оксидов в матрицу целлюлозного волокна получают сорбенты, обладающие ионообменными, комплексообразующими или окислительно-восстановительными свойствами. К недостаткам сорбентов, полученных механической модификацией целлюлозы, относятся невысокая скорость установления сорбционного равновесия, низкая селективность и ёмкость, а также высокая трудоёмкость их получения [6, 7].

Сорбция Au(III) целлюлозными фильтрами, наполненными мелкодисперсным стиролдивинилбензольным сополимером, содержащим аминогруппы, рассмотрена в работе [8].

1.1.2 Синтетические смолы

Одними из самых распространённых в аналитической и производственной практике сорбентов на основе органической матрицы являются синтетические смолы, в основе синтеза полимерных смол лежат реакции полимеризации и поликонденсации.

Полимерные смолы устойчивы к действию минеральных кислот, способны регенерироваться. Свойства сорбентов, например, на основе сополимеров стирола с дивинилбензолом, определяются соотношением количества мономеров, степенью сшивки, а также условиями синтеза. Степень сшивки зависит от содержания дивинилбензола и определяет механическую прочность, химическую устойчивость, набухаемость, скорость установления сорбционного равновесия. Увеличение содержания дивинилбензола до 10-40 % приводит к получению более жёсткой полимерной матрицы с меньшей степенью набухаемости и более развитой удельной поверхностью, при этом наблюдается снижение скорости установления сорбционного равновесия за счёт уменьшения коэффициентов диффузии ионов. Обычно для концентрирования ионов металлов используют полимерные матрицы со степенью сшивки 5-8 % [6, 9].

Полимерные смолы в зависимости от способа введения функциональных групп можно разделить на три вида:

- полимерные ионообменники (синтетические иониты);
- сорбенты с привитыми к матрице комплексообразующими группами;
- сорбенты, импрегнированные комплексообразующими реагентами.

Полимерные ионообменники получают путём прививки ионогенных групп к стирол-дивинилбензольной матрице. Для сорбции платиновых металлов, золота, серебра и рения применяются катиониты, аниониты и амфолиты, выбор ионообменника определяется формой нахождения металла в растворе [6, 10-12].

Катиониты. В зависимости от степени диссоциации катионообменных групп выделяют катиониты с сильно- ($-\text{SO}_3\text{H}$), средне- ($-\text{PO}(\text{OH})_2$) и слабокислотными ($-\text{COOH}$ или $-\text{OH}$) функциональными группами, например, Дауэкс-50, КУ-1, КУ-2, КБ-4, Вофатит С, Амберлит IRC-50 и др. Платиновые

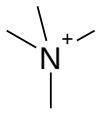
металлы находятся в растворах кислот преимущественно в виде отрицательно заряженных ацидокомплексов и не извлекаются катионитами, в отличие от цветных и тяжёлых металлов.

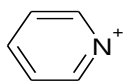
Способность платиновых металлов образовывать катионные и анионные комплексы в различных условиях используется для их разделения. Отделение Rh(III) от Pt(IV), Pd(II) и Ir(IV) на катионите Дауэкс-50×8 достигается обработкой исходного раствора избытком щёлочи и последующим растворением образующейся гидроокиси в 3 М HCl, в результате Rh(III) переходит в катионную форму, а остальные платиновые металлы остаются в анионной форме. Платина и палладий способны образовывать катионные комплексы с аммиаком и пиридином, что используется для их отделения от остальных платиновых металлов с помощью катионитов [13].

Аниониты. Анионообменные смолы применяют для извлечения благородных металлов из растворов хлороводородной кислоты. В данных условиях большинство неблагородных металлов не извлекается, либо извлекается незначительно, что делает возможным проведение ионообменной очистки растворов платиновых металлов от цветных металлов и железа. Сорбция платиновых металлов анионитами зачастую протекает необратимо, что связано с их частичным восстановлением в фазе сорбента.

Помимо ионообменного механизма, реализуемого в результате взаимодействия благородных металлов с анионитами со слабоосновными группами, ряд авторов отмечает протекание сорбции благодаря образованию комплексов ионов благородных металлов с атомом азота в фазе сорбента [14, 15].

Сильноосновные аниониты чаще всего используют для концентрирования БМ. К таким анионитам относятся иониты, содержащие в функциональных

группах четвертичные аммониевые  и/или пиридиновые



основания, такие как Dowex AG 1-X8, Dowex 1-X8, АВ-16 и др. [13, 16-18].

В работе [19] сульфатокomплексы иридия извлекали из сернокислых растворов высокоосновным АВ-16 и слабоосновным ЭДЭ-10П анионитами. Сорбция Ir(III,IV) протекает необратимо вследствие образования в фазе сорбента $\text{IrO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, максимальная степень извлечения иридия при использовании ионита АВ-16 составила 98,2 % из растворов с концентрацией серной кислоты 150 г/л.

Средне- и слабоосновные аниониты, содержащие группы первичных $-\text{NH}_2-$ и вторичных аминов $=\text{NH}-$: АН-31, АН-221, АН-551, АНС-80, Amberlit IRA 93, ЭДЭ-10П, АН-2Ф, АН-2ФГ, Duolite S 37 и др., предложены для извлечения благородных металлов [13, 20-23].

Аниониты – групповой сорбент для извлечения благородных металлов, а их разделение достигается подбором условий десорбции. Амберлит IR-4В в Cl^- форме извлекает Pd(II), Rh(III) и Ir(III,IV) из 0,1 М NaOH, разделение металлов достигается последовательной десорбцией: Rh(III) десорбируют 1 н CH_3COOH , Ir(III,IV) – 1 М NaOH, Pd(II) – аммиачным раствором диацетилоксима [13].

Селективность сорбции благородных металлов анионитами уменьшается в присутствии различных макрокомпонентов. В работе [23] для извлечения Pt(IV) из растворов хлороводородной кислоты использовали анионит Duolite S 37, содержащий вторичные и третичные аминогруппы. Степень извлечения Pt(IV) из растворов HCl анионитом уменьшается с увеличением концентрации кислоты, для 6 М растворов HCl составляет 70 %, вследствие конкурирующей сорбции ионов HCl_2^- . Концентрация HCl также влияет на время установления сорбционного равновесия, в 0,1 М HCl составляет 60 мин, а в 6 М HCl увеличивается до 240 мин. Присутствие больших количеств ионов Zn(II) снижает степень извлечения Pt(IV) до 45 %, вследствие конкурирующего влияния анионов $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$. Ионы Cu(II), Fe(III), Ni(II) и Al(III) оказывают меньшее конкурирующее влияние, степень извлечения Pt(IV) Duolite S 37 в их присутствии составляет 81-

85 %. Маскирующие реагенты, образующие положительно заряженные или нейтральные комплексные соединения с ионами неблагородных металлов, используют для устранения влияния макрокомпонентов на сорбцию благородных металлов. В качестве маскирующих реагентов применяют сульфосалициловую кислоту, ксиленовый оранжевый, ЭДТА и др. [17, 24].

Re(VII) в водных растворах присутствует в виде отрицательно заряженного перренат-иона, поэтому для его извлечения часто применяют анионообменные смолы. Низкоосновные иониты АН-20, АН-21, АН-22, АН-82, АН-251, SX002, ALX220, содержащие функциональные группы первичных и вторичных аминов, используют для извлечения Re(VII) из нейтральных и слабокислых растворов. Растворы аммиака используют для десорбции Re(VII) из низкоосновных анионитов [13, 25, 26]. Сильноосновные аниониты, такие как АВ-17, АВ-18, АВ-27, АМП, АМ, извлекают Re(VII) из сильнощелочных и сильнокислых сред. Минеральные кислоты (HClO_3 , HClO_4 , H_2SO_4 , HNO_3 , HCl), нитрат аммония, роданид аммония применяют для десорбции Re(VII) из сильноосновных анионитов. 3 М HNO_3 количественно десорбирует Re(VII) из высокоосновного анионита Dowex1-x8, в отличие от растворов HCl , H_2SO_4 и NaOH [27].

Анионообменная смола Purolite A172/4635 позволяет отделять Re(VII) от Mo(VI), который в растворе образует отрицательные мономерные и полимерные частицы. Благодаря гелевой структуре сорбента крупные частицы молибдена не проникают в смолу, в то время как перренат-ионы извлекаются из раствора [28].

Амфотерные иониты АНКБ-1 и АНКБ-2, содержащие аминокарбоксильные группы, используют для сорбции отрицательно заряженных комплексов платиновых металлов [13].

Полимерные сорбенты с комплексообразующими группами, иммобилизованными на поверхности посредством физической адсорбции, получать намного проще, чем аналогичные сорбенты с химически связанными с матрицей комплексообразующими группами. Недостатком данного способа модифицирования сорбентов является достаточно слабое закрепление реагентов

на поверхности полимерной матрицы, вследствие чего наблюдается частичное их вымывание при контакте с растворами [29].

Сорбционный материал, полученный иммобилизацией бромида 1-гексадецил-3-метилимидазолия на полистироле [30], предложен для извлечения в динамическом режиме Pt(IV), Pd(II) и Au(III) из 1 М HCl. Десорбцию платиновых металлов проводили растворами тиомочевины (при повышенной температуре) или ацетона. В последнем случае элементы десорбируются вместе с закреплёнными на сорбенте функциональными группами.

Сорбент Амберлит XAD-4, импрегнированный раствором хлорида триоктилметиламмония, предложен для отделения Re(VII) от Rh(III). Сорбционная ёмкость сорбента по отношению к Re(VII) составила 2,01 мг-эквивалент/г при сорбции из 0,5 М HNO₃ раствора, Rh(III) данным сорбентом не извлекается [31].

Импрегнирование синтетических смол IRA-400, IRA-411 и XAD-7 п-сульфонатотиокаликс(6)ареном увеличивает сорбционную ёмкость сорбентов по Pd(II) со 184, 180 и 1,7 до 279, 265 и 135 мг/г соответственно при pH 4 и времени контакта фаз 180 мин. Извлечение Pd(II) импрегнированными сорбентами объясняется образованием координационной связи палладия с атомами кислорода и серы п-сульфонатотиокаликс(6)арена (рисунок 1).

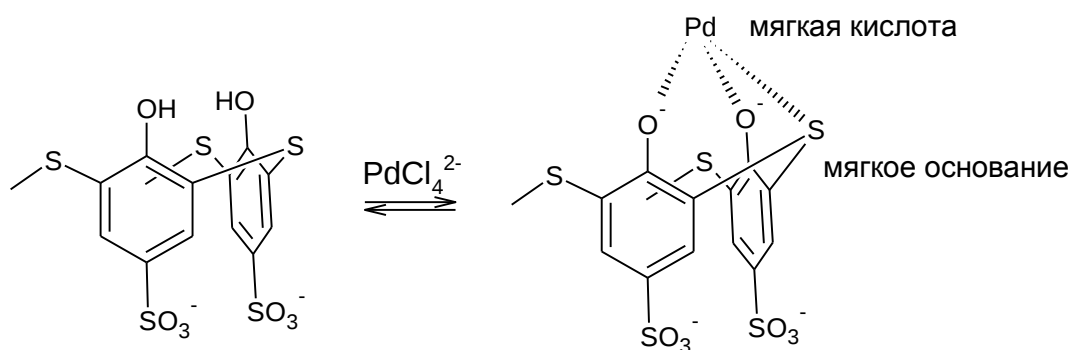


Рисунок 1. Схема взаимодействия палладия(II) с импрегнированными смолами IRA-400 и IRA-411

Сорбционная ёмкость сорбентов IRA-400 и IRA-411 по Pt(IV) составила 188 и 189, а по Rh(III) - 13 и 16 мг/г соответственно. Такие же значения сорбционной ёмкости по Pt(IV) и Rh(III) получены для импрегнированных сорбентов. XAD-7 и импрегнированный XAD-7 не извлекают Pt(IV) и Rh(III) [32].

Комплексообразующие полимерные сорбенты в отличие от ионитов обладают высокой избирательностью, которая определяется природой функциональных групп и условиями сорбции [10, 14, 20, 21, 33-37]. Такие сорбенты получают химическим взаимодействием функциональных групп, предварительно введённых в полимер, с мономерными органическими соединениями, содержащими хелатообразующие группы. Процесс получения комплексообразующих полимерных сорбентов является достаточно сложным и трудоёмким, но данные сорбенты обладают высокой химической и механической устойчивостью.

Широко используют для извлечения благородных металлов сорбенты на органической основе, модифицированные функциональными группами, содержащими атомы серы и азота, например, меркаптогруппами [38], имидазольными, тиамидными [39, 40], 1,3(5)-диметилпиразольными [39, 41], амидоксимными и гидразидиновыми [42], гуанидиновыми и аминогуанидиновыми [43, 44], N-метил-2-тиоимидазольными [45], 2-амино-2-тиазольными [46], меркаптобензтиазольными [47], тиосемикарбазидными группами [48] и др.

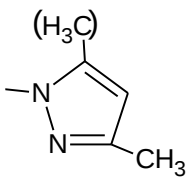
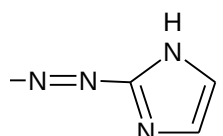
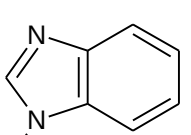
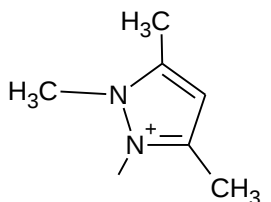
Комплексообразующие органические сорбенты, модифицированные функциональными группами, содержащими атомы N.

Ионы благородных металлов извлекаются из кислых сред селективными обменными смолами с товарным знаком ПОЛИОРГС, полученными введением гетероциклических аминов в полимерные матрицы (таблица 1). Преимуществом данных сорбционных материалов является их высокая химическая и термическая стабильность [20].

Pt(IV), Pd(II) и Au(III) количественно извлекаются смолами ПОЛИОРГС из растворов хлористоводородной и азотной кислот при комнатной температуре.

Степень извлечения кинетически инертных аквахлорокомплексов Rh(III) и Ir(IV) из растворов хлороводородной кислоты сорбентами ПОЛИОРГС при комнатной температуре не превышает 20-40 %, поэтому их концентрируют при повышенной температуре, микроволновом облучении или в присутствии 0,1 М хлорида олова(II) [10, 49, 50].

Таблица 1. Функциональные группы и матрица обменных смол ПОЛИОРГС

Сорбент	Функциональные группы	Матрица
ПОЛИОРГС 4	3(5)-метилпиразол 	Стирол-дивинилбензол
ПОЛИОРГС 6		Поливинилспиртовое волокно
ПОЛИОРГС 15		Глицидилметакрилат- этилендиметакрилат
ПОЛИОРГС 5	Имидазол 	Полистирол
ПОЛИОРГС 11	Бензимидазол 	N-винилбензимидазол- дивинилбензол
ПОЛИОРГС 17	1,3(5)-диметилпиразол 	Стирол-дивинилбензол

На основе смол ПОЛИОРГС изготавливают «наполненные» волокнистые сорбенты, представляющие собой композицию из волокна полиакрилонитрила и ионообменника. Данные сорбционные материалы применяют для динамического

концентрирования благородных металлов из кислых растворов, поскольку они обладают хорошими кинетическими свойствами [39, 51].

Хелатообразующий волокнистый сорбент Фибан АК-22, представляющий собой полиакрилонитрильное волокно, содержащее этилендиаминовые фрагменты и карбоксильные группы, извлекает Pd(II) из растворов хлороводородной кислоты. Сорбционная ёмкость сорбента по отношению к Pd(II) максимальна при концентрации HCl 0,5 М и равна 0,9 ммоль/г, с увеличением концентрации хлороводородной кислоты наблюдается падение сорбционной ёмкости, что авторы связывают с конкурирующим влиянием хлорид-ионов. Время установления сорбционного равновесия составляет 300 мин. Высокий солевой фон (0,2 М NaCl + 0,2 М Na₂SO₄ + 1 М HCl) не мешает сорбции. С поверхности волокон Фибан АК-22 Pd(II) десорбируется 4 М HCl, степень десорбции составляет 72 % [52].

Волокна Фибан АК-22 предложены для извлечения Re(VII), время установления сорбционного равновесия не превышает 100 с, а полная динамическая обменная ёмкость сорбента по рению составляет 21,3 мг/г [53].

Комплексообразующие органические сорбенты, модифицированные функциональными группами, содержащими атомы S и N.

В работе [54] описано получение сорбционных материалов путём модифицирования матрицы на основе сополимера стирола-дивинилбензола дитизоном. Сорбционная ёмкость данных сорбентов по Au(III) составила 1,90 и 1,75 ммоль/г для сорбента в виде геля и сорбента с макропористой структурой соответственно. Взаимодействие платиновых металлов и Au(III) с данными сорбентами происходит за счёт координации атомов металлов с атомом серы функциональных групп (рисунок 2).

Сорбционная ёмкость ионообменной смолы Purolite S920, имеющей в своём составе тиомочевинные функциональные группы, составила по отношению к Pt(IV) и Pd(II) 2,35 и 2,60 ммоль/г соответственно [55]. Методом ИК-спектроскопии установлено, что координация ионов платиновых металлов происходит через атомы серы и азота функциональных групп сорбента.

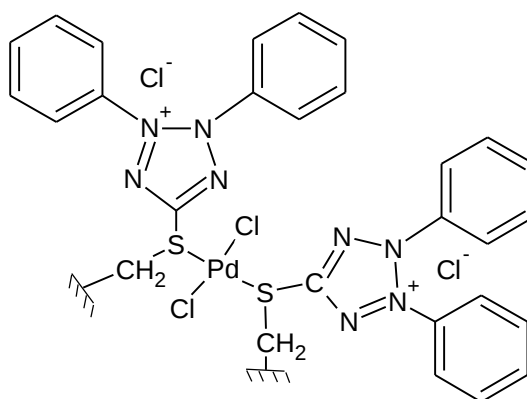


Рисунок 2. Комплексное соединение палладия с функциональными группами полимерного сорбента, модифицированного дитизоном

Авторами работы [40] для сорбции платиновых металлов и Au(III) предложено использовать полиакриловые волокна, модифицированные имидазольными и тиамидными группами. Методами электронной сканирующей микроскопии и рентгенофазового анализа было установлено, что в процессе сорбции Au(III) восстанавливается до Au(I), а затем до элементного золота на поверхности сорбентов.

1.1.3 Пенополиуретаны

Пенополиуретаны (ППУ) представляют собой гетероцепные полимеры, которые содержат уретановые ($-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$), мочевиные ($-\text{NH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{NH}_2-$), амидные ($-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-$), эфирные (простые $-\text{O}-$, сложные $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$) и др. группы. Получают ППУ реакцией поликонденсации полиолов (гликолей, триолов, полиэфиров) и изоцианатов [56]. Пенополиуретаны нашли широкое применение в аналитической химии благодаря химической и механической прочности, устойчивости к органическим растворителям, способности концентрировать компоненты из большого объема раствора, универсальности, высокой эффективности, низкой стоимости и доступности [57-59].

Выделяют три типа ППУ:

- немодифицированные (содержат гидрофобные группы, электронодонорные атомы азота и кислорода);
- модифицированные ионами щелочных металлов и кислотами;
- модифицированные органическими реагентами за счёт нековалентной иммобилизации.

Немодифицированные ППУ концентрируют металлы в виде ацидокомплексов, реже – в виде ионных ассоциатов и хелатов. Данными материалами извлекаются хлоридные отрицательно заряженные комплексы Au(III) [60], оловохлоридные комплексы Pt(II) и Rh(III/I) [61, 62], тиоцианатные комплексы Rh(III) [63], Os(III) [64], Pd(II) [65], Ru(III) [66], Pt(II,IV) [67]. Природа ацидокомплекса влияет на время установления сорбционного равновесия, и варьируется от 10-30 мин для тиоцианатных комплексов до нескольких часов для хлоридных комплексов. Десорбцию ацидокомплексов металлов с поверхности ППУ проводят ацетоном, либо растворами галогеноводородных кислот.

Разработаны методики разделения платиновых металлов с использованием немодифицированных ППУ, основанные на различии в скоростях образования тиоцианатных комплексов. При комнатной температуре образование кинетически инертных комплексов $\text{Pt}(\text{SCN})_6^{2-}$ происходит медленно, в то время как кинетически лабильные комплексы $\text{Pd}(\text{SCN})_4^{2-}$ образуются сразу после добавления раствора тиоцианата калия к раствору Pd(II), что позволяет отделять Pd(II) с помощью ППУ от 20-кратного избытка Pt(IV) в 0,002-0,006 М растворе KSCN и 2 М KCl [67]. Разделение Ru(III) и Rh(III) основано на быстром образовании при нагревании до 90 °С комплексов $\text{Ru}(\text{SCN})_6^{3-}$, которые извлекаются ППУ на основе простых эфиров из 0,3-0,4 М раствора KSCN и 2 М NaCl, степень извлечения Rh(III) в данных условиях не превышает 5 % [66].

ППУ на основе простых эфиров извлекают Re(VII) из смеси растворов 0,1 М HF и 1 М NH_4F . Re(VII) количественно десорбируется 1 М HNO_3 . В данных условиях Mo(VI) не извлекается, что позволяет провести разделение Mo(VI) и Re(VII) [68].

Нековалентно модифицированные ППУ отличаются простотой синтеза, однако, обработка сорбента большим количеством воды (до 1 л) приводит к десорбции реагента не более чем на 15 %. Органические растворители (ацетон, этанол и т.д.) полностью удаляют реагент и образовавшийся комплекс с ППУ [1].

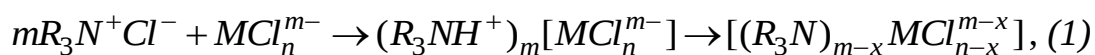
Пенополиуретан, модифицированный трибутилфосфатом, использовали для извлечения тиомочевинных комплексов Pd(II) и Au(III) [69, 70]. В качестве элюента Pd(II) с поверхности ППУ использовали дистиллированную воду.

ППУ, модифицированные дитизоном, извлекают Ag(I) из растворов азотной кислоты в диапазоне pH от 1 до 6. Сорбции в динамическом режиме не мешают ионы Ba^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Li^+ , HPO_4^{2-} , NO_2^- , NO_3^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, тартрат-, цитрат-, ацетат- и оксалат-ионы [71].

1.1.4 Гетероцепные сорбенты

Гетероцепные сорбенты представляют собой полимерные цепи, в которых комплексообразующие группы являются компонентами матрицы материала и входят в состав полимерных цепей. Данные сорбционные материалы обладают высокой ёмкостью и селективностью.

Третичный амин $(-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-)_n$ предложен для концентрирования платиновых металлов [72]. Сорбент представляет собой коричнево-красный порошок, нерастворимый в воде и органических растворителях. В растворах хлороводородной кислоты полимер находится в протонированной форме $\text{R}_3\text{NH}^+\text{Cl}^-$. Количественное извлечение платиновых металлов сорбентом достигается из разбавленных растворов хлороводородной и азотной кислот при комнатной температуре. Степень извлечения не снижается в присутствии больших содержаний Fe(III) и Cu(II) [73]. Сорбция платиновых металлов протекает в две стадии [74]. На первой стадии происходит образование ионных ассоциатов, реакция протекает быстро при комнатной температуре. Вторая стадия протекает при повышенной температуре с образованием смешаннолигандных координационных соединений:



где $n=6$ для Ir(IV) и $n=4$ для Pd(II).

Полимерный тиоэфир общей формулы $(-CH_2-S-)_n$ относится к мягким электронодонорным реагентам и извлекает ионы платиновых металлов и Au(III), которые являются мягкими кислотами. Pd(II), Rh(III) и Ru(IV) количественно извлекаются сорбентом из 1-10 М HCl, степень извлечения Pt(IV) составляет 90 %, Ir(IV) – 80 %. Ir(IV) сорбируется полимерным тиоэфиром количественно в присутствии хлорида олова(II). Au(III) количественно извлекается при комнатной температуре и концентрации HCl от 0,1 до 6 М. В процессе сорбции происходит восстановление Au(III) до Au(I). Fe(III), Co(II) и Ni(II) не сорбируются в данных условиях, а степень извлечения Cu(II) не превышает 19 % [75, 76].

Хлорокомплексы Rh(III), Ir(III), Ir(IV), Pt(II) и Pt(IV) извлекаются из растворов хлороводородной кислоты и хлорида натрия сорбентами КПУ-2 («МИТХАТ»), КДП-1, КДМ-2, КДМ-8, представляющими собой низкомолекулярные олигомеры [77-79]. Молекулы сорбента «МИТХАТ» содержат в составе цепи третичные атомы азота, метиленсульфидные и метиленовые группы, КДП-1 – полиметиленсульфидные группы, КДМ-2 и КДМ-8 – монометиленсульфидные группы и третичные атомы азота. $K_2[IrCl_6]$ и $K_3[IrCl_6]$ количественно извлекаются сорбентами из 0,1-4 М растворов HCl при повышенной температуре (76 °C) и в присутствии $SnCl_2$, время установления сорбционного равновесия составляет 1,5 и 3 часа соответственно. Сорбционная ёмкость сорбента по Ir(III,IV) составляет 2,49 ммоль/г. Хлорокомплексы Pt(II) и Pt(IV) количественно извлекаются сорбентом «МИТХАТ» из 0,1-4 М растворов HCl при комнатной температуре. Время установления сорбционного равновесия при извлечении Pt(II,IV) составляет 2,5-3 часа при 20 °C и 1,5 часа при 50 °C. Сорбционная ёмкость сорбента по Pt(II,IV) составляет 6,5 ммоль/г.

Данные ИК-спектроскопии свидетельствуют о координации Ir(III,IV) и Pt(II,IV) через атом серы. Согласно рентгеновским фотоэлектронным (РФЭ) спектрам образцов, полученным после сорбции Ir(III,IV), металл находится в

степени окисления +3 ($E_{\text{св}} \text{Ir}_{7/2}4f$ 62,2 эВ). После сорбции Pt(II, IV) в полученных комплексных соединениях платина находится в степени окисления +2 ($E_{\text{св}} \text{Pt}_{7/2}4f$ 73 эВ). В спектрах также присутствуют полосы, соответствующие сульфидной ($E_{\text{св}} \text{S}2p_{3/2}$ 162,2-162,7 эВ) и элементарной ($E_{\text{св}} \text{S}2p_{3/2}$ 164,0 эВ) сере.

В процессе сорбции на первом этапе в растворе хлороводородной кислоты происходит протонирование третичного атома азота сорбента с образованием ониевого соединения (рисунок 3).

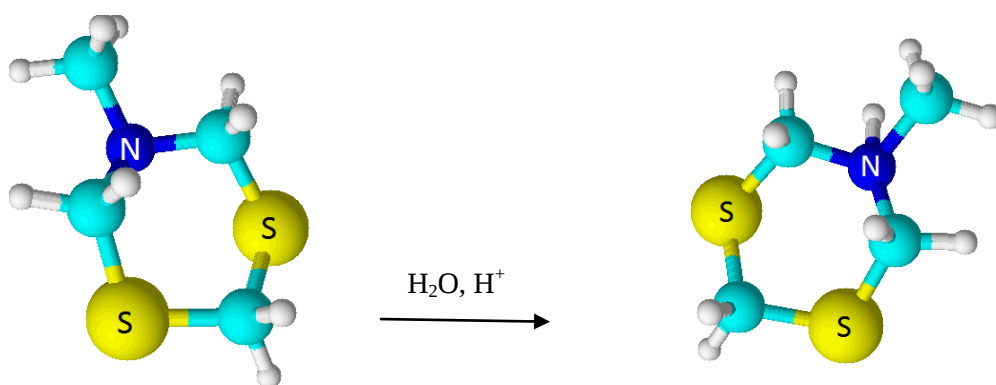


Рисунок 3. Образование ониевого соединения

Затем ониевое соединение разрушается, связи углерод-азот и углерод-сера разрываются по гетеролитическому механизму, происходит внутрисферная координация полимерного лиганда с образованием меркаптотиоэфирных комплексов Ir(III) и Pt(II) (рисунок 4).

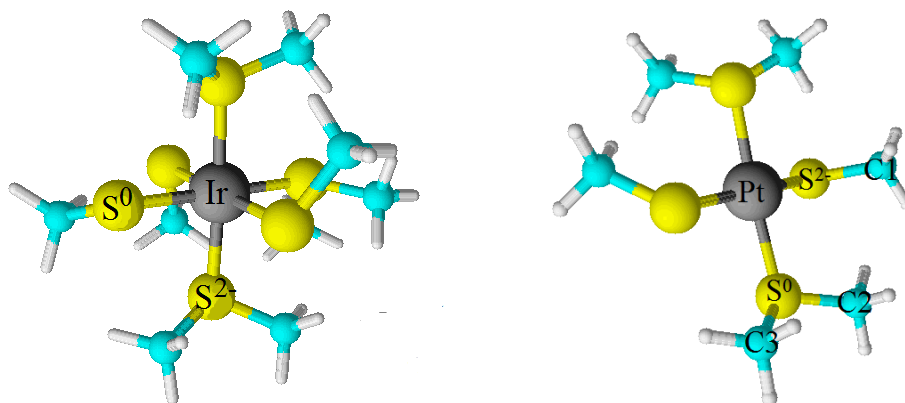
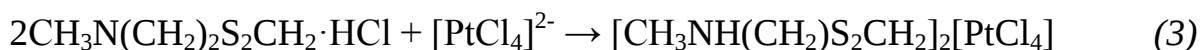
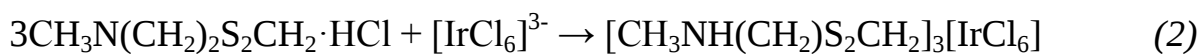


Рисунок 4. Меркаптотиоэфирные комплексы иридия(III) и платины(II)

Гетероцепной сорбент бис-[пергидро-(1,3,5-дитиазин)-5-ил]-этан (ЭДК) предложен для извлечения Pt(IV), Pd(II) и Rh(III) из растворов после кислотного разложения проб катализаторов. Сорбент получен реакцией тиометилирования полиаминов и содержит 35-50 % серы, 7-15 % азота, 25-35 % углерода. Использование ЭДК позволяет отделить платиновые металлы от цветных [80].

1.1.5 Биосорбенты

К биосорбентам относят сорбенты на основе различных материалов растительного и животного происхождения (хитин-хитозана, сорбенты из биомасс микроорганизмов). Биосорбенты являются перспективными вследствие их высокой сорбционной способности и экологической безопасности [81].

Хитозан является биополимером, характеризующимся высокой сорбционной активностью, благодаря содержанию большого количества свободных аминогрупп (рисунок 5). Однако, он растворим в большинстве минеральных и органических кислот, за исключением серной кислоты. В аналитической практике используют сшитый хитозан, который устойчив в кислой среде.

Хитозаны, модифицированные функциональными группами, содержащими атомы серы и азота, предложены для селективного извлечения ионов благородных металлов. N-(2-пиридилметил)хитозан обладает лучшими сорбционными характеристиками по сравнению с немодифицированным хитозаном. Сорбционная ёмкость по отношению к Pd(II) составляет 5,8 ммоль/г при использовании N-(2-пиридилметил)хитозана и 2,1 ммоль/г для немодифицированного хитозана [82].

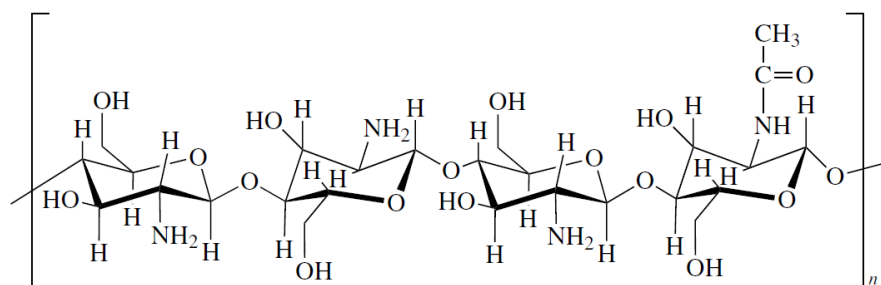


Рисунок 5. Структурная формула хитозана

Извлечение Au(III) и Pt(IV) сшитым хитозаном и хитозаном, модифицированным N-содержащими группами, сопровождается частичным восстановлением ионов металлов, в РФЭ спектрах образцов после сорбции благородных металлов присутствуют сигналы, соответствующие Au(III), Au(0), Pt(IV), Pt(II). Присутствие элементарного золота в фазе сорбента подтверждено методом рентгеновской дифракции. Pd(II) при извлечении хитозаном не изменяет свою степень окисления [83].

Сшитый хитозан, полученный обработкой глутаральдегидом, извлекает Os(IV) и Ir(III,IV) из растворов хлороводородной кислоты при pH 2, сорбционная ёмкость сорбента по осмию и иридию составляет 3,0 и 1,0 ммоль/г соответственно. Модифицирование хитозана полиэтиленимином приводит к увеличению сорбционной ёмкости до 3,4 ммоль/г для Os(IV) и 1,8 ммоль/г для Ir(III,IV). Снижение сорбционной ёмкости по Os(IV) и Ir(III,IV) при использовании хитозана, модифицированного тиомочевинной, авторы связывают с частичным вымыванием тиомочевины с сорбента и связыванием осмия и иридия в прочные тиомочевинные комплексы в растворе [84].

Взаимодействием хитозана с расплавом роданида аммония и тиомочевины получен тиокарбамоилхитозан, ёмкость которого при pH 2 составила 1,25; 3,43 и 3,82 ммоль/г по отношению к ионам Pt(IV), Pd(II) и Au(III) соответственно. Извлечению благородных металлов не мешает 1000-кратный избыток ионов Fe(III) [85].

1.2 Сорбенты на основе неорганической матрицы

Существует большое разнообразие сорбентов на основе неорганической матрицы: активные угли, силикаты (цеолит, вермикулит), кремнезёмы природного (например, опока или кремнистая глина) и искусственного происхождения (силохромы, пористые стёкла, аэросилы, силикагели и др.), оксиды и гидроксиды металлов, соли некоторых элементов.

1.2.1 Углеродные сорбенты

К углеродным сорбентам относятся каменные и бурые угли, графиты, сажи, сибуниты, активированные угли, углеродные волокна и ткани, фуллерены, графены и углеродные нанотрубки и т.д. В зависимости от способа получения они обладают различными физическими параметрами. Углеродные сорбенты используют в виде гранул, порошка, различных по форме и величине блоков, плёнок, волокон [86-88].

Углеродные материалы проявляют окислительно-восстановительные, ионообменные, каталитические и адсорбционные свойства. Относительно механизма сорбции благородных металлов углеродными сорбентами нет единого мнения. Многие авторы считают, что реализуются сразу несколько механизмов: физическая сорбция за счёт ван-дер-ваальсовых сил; электростатическая сорбция; комплексообразование за счёт донорно-акцепторных взаимодействий *d*-орбиталей платиновых металлов и валентноненасыщенных атомов углерода; ионный обмен либо комплексообразование с функциональными группами, появившимися на поверхности углей в процессе активации, взаимодействия с влагой и кислородом воздуха, либо прививки; восстановление ионов платиновых металлов на угольном сорбенте в процессе сорбции; радикальный механизм химической сорбции, реализуемый благодаря радикалам, стабилизированным полисопряжённой системой ароматических фрагментов углеродного материала [86, 89, 90].

Углеродные сорбенты селективно извлекают комплексы $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ и $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ из цианидных растворов. В данных условиях не извлекаются ионы $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Fe}(\text{III})$, $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Mn}(\text{II})$ и $\text{Zn}(\text{II})$. В процессе извлечения $\text{Au}(\text{III})$ и $\text{Ag}(\text{I})$ углями из цианидных растворов образуются связи ионов металлов с π -системами ароматических колец на поверхности угля. Золото с поверхности углеродных сорбентов десорбируется раствором сульфита натрия, серебро – растворами нитрата ртути или азотной кислоты [91, 92].

Оксид графена предложен для извлечения $\text{Au}(\text{III})$ и $\text{Pt}(\text{IV})$ в виде комплексных соединений с 2-амино-5-меркапто-1,3,4-тиодиазолом. Извлечение комплексов металлов с органическими лигандами сорбентом объясняется образованием водородных связей и электростатическим взаимодействием с кислородсодержащими функциональными группами (эпокси-, карбоксильные, карбонильные, гидроксильные группы), расположенными на поверхности графена. Сорбционная ёмкость оксида графена по $\text{Au}(\text{III})$ и $\text{Pt}(\text{IV})$ составила 115 и 169 мкг/мг соответственно [93].

Активированный уголь марки БАУ-А извлекает $\text{Re}(\text{VII})$ в виде перренат-иона при pH 1,5-2,5 со временем контакта фаз, равным 90 мин. Время установления сорбционного равновесия уменьшается до 10 мин при воздействии на систему УФ-излучения [94].

Сорбент ULK-3 представляет собой активированный древесный уголь и позволяет отделять $\text{Pt}(\text{II,IV})$ от $\text{Rh}(\text{III})$. $\text{Rh}(\text{III})$ десорбируется с поверхности сорбента 10 %-ым раствором тиомочевины, при этом $\text{Pt}(\text{II,IV})$ остаётся на угольном сорбенте [95].

Модифицирование поверхности углеродных материалов окислением или импрегнированием увеличивает сорбционную способность углей. В процессе окисления увеличивается удельная поверхность материала, изменяется пористость, электрическая проводимость и восстановительная способность, увеличивается количество кислородсодержащих поверхностных функциональных групп [96].

Спиртовой раствор йода и органические экстрагенты (три-*n*-октиламин и октиланилин) использовали для импрегнирования углеродного материала марки «Техносорб». Время установления сорбционного равновесия в процессе извлечения $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ окисленными углеродными материалами составляет 15-30 мин. Использование материалов, импрегнированных органическими экстрагентами приводит к увеличению времени установления сорбционного равновесия до 40 мин, за счёт уменьшения удельной поверхности и гидрофобности выбранных экстрагентов. Сорбционная ёмкость немодифицированного сорбента по отношению к Pt(IV) составляет 42 мг/г, для образца, импрегнированного раствором йода, – 100 мг/г, для импрегнированного три-*n*-октиламином и октиланилином – 60 и 50 мг/г соответственно, для окисленных образцов – 88-94 мг/г [89].

Сорбент MWCNT, представляющий собой углеродные нанотрубки, модифицированные 2-(5-бромо-2-пиридилазо)-5-(диэтиламино)фенолом, извлекает Au(III) из растворов азотной кислоты в диапазоне pH 4,5-8,5. Сорбционная ёмкость сорбента по золоту составила 4,15 мг/г. Раствор тиомочевины в хлороводородной кислоте десорбирует золото с поверхности MWCNT [97].

Сорбенты на основе шунгита и глицидилметакрилата, химически модифицированные полиэтиленимином (Sh:PEI:GMA) и полиметилвинилпиридином (Sh:PMVP), извлекают Pd(II) в виде хлоридных комплексов [98]. Извлечение Pd(II) происходит благодаря образованию хелатного комплекса с функциональными группами сорбентов (рисунок 6). Сорбции палладия(II) не мешают 10-100-кратные избытки Cu(II), Ni(II) и Co(II). Максимальная степень извлечения Pd(II) из растворов хлористоводородной кислоты наблюдается при pH 3,1 и составляет 74 и 95 % для Sh:PEI:GMA и Sh:PMVP соответственно.

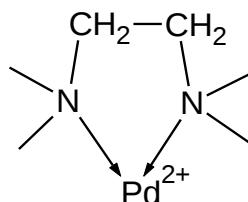


Рисунок 6. Хелатный комплекс палладия с функциональными группами сорбентов Sh:PEI:GMA и Sh:PMVP

Углеродные сорбенты на основе фенолформальдегидных смол характеризуются повышенной прочностью и используются для извлечения тиоцианатных комплексов Au(I) и Ag(I). Сорбционная ёмкость активированного водяным паром сорбента по золоту и серебру составила 11 и 10 мг/г соответственно. Сорбент, активированный диоксидом углерода, обладает высокой селективностью по отношению к золоту, практически не извлекая серебро, что может быть использовано для разделения данных металлов. Сорбционная ёмкость по золоту данного сорбента составила 4,5 мг/г [99].

Углеродные волокнистые материалы, модифицированные хитозаном, предложены для извлечения Re(VII) из водных растворов [100]. Сорбционная ёмкость сорбента по Re(VII) составила 85,6 мг/г. Скорость сорбции Re(VII) ниже при использовании исходного углеродного материала Бусофита (время полупревращения $\tau_{0,5} = 65$ мин), чем для модифицированного материала ($\tau_{0,5} = 3$ мин).

1.2.2 Наночастицы и магнитные сорбенты

Наночастицы представляют собой кластеры атомов или молекул размером от 1 до 100 нм. Они обладают большой площадью поверхности и сорбционной ёмкостью, проявляют высокую химическую активность за счёт того, что большинство атомов расположено на поверхности. Их сорбционные свойства зависят от кристаллической структуры, формы, площади поверхности, наличия гидроксильных групп и включений на поверхности. Получены неорганические

наночастицы, такие как Al_2O_3 , Fe_3O_4 , TiO_2 , SiO_2 , ZrO_2 , CeO_2 , наночастицы на основе углерода, например фуллерены, нанотрубки, органические, представляющие собой молекулярные полимеры, смешанные наночастицы, например, наночастицы золота, модифицированные каликсаренами и т.д. [101].

Широкое распространение получили сорбенты, обладающие магнитными свойствами, преимущественно на основе наночастиц оксидов железа: магнетита Fe_3O_4 , либо маггенита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [102]. К преимуществам таких сорбентов относится, прежде всего, лёгкость и высокая скорость отделения от раствора благодаря магнитной сепарации, а также их дешевизна, относительная простота получения. На рисунке 7 представлена схема использования магнитных сорбентов в общем виде для предварительного выделения и концентрирования элементов.

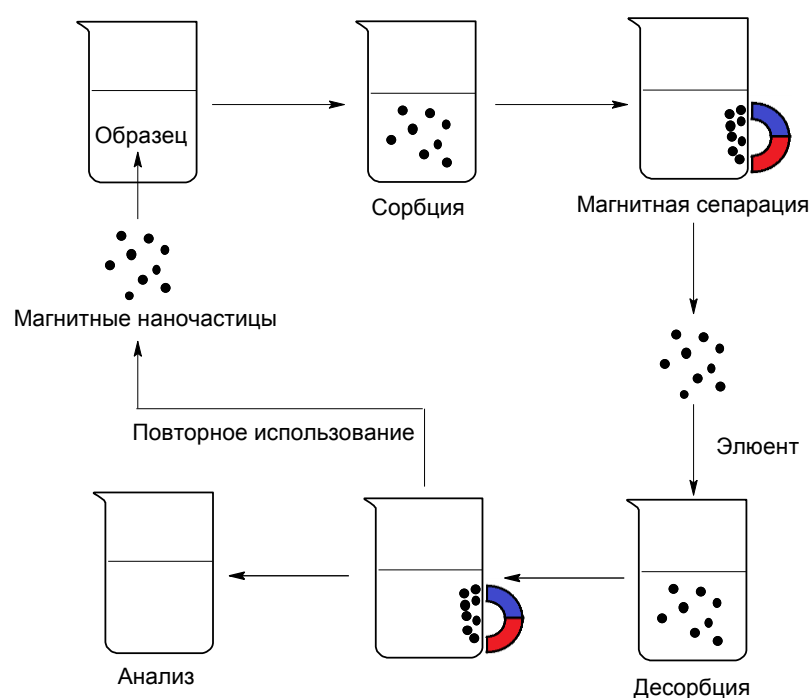
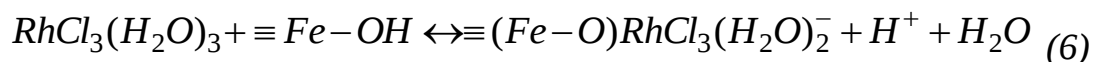
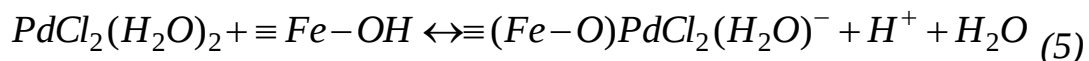
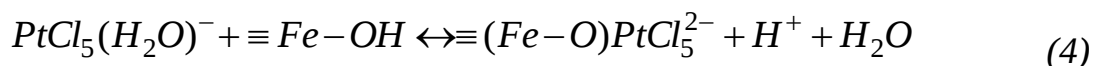


Рисунок 7. Схема применения магнитных сорбентов

Наночастицы Fe_3O_4 извлекают платиновые металлы из разбавленных растворов хлороводородной кислоты. Сорбция Pt(IV) , Pd(II) и Rh(III) объясняется

образованием поверхностных комплексов платиновых металлов с ОН-группами, расположенными на поверхности наночастиц [103]:



Сорбционная ёмкость наночастиц Fe_3O_4 по отношению к Pt(IV), Pd(II), Rh(III) составила 0,068; 0,103; 0,149 ммоль/г соответственно. Время установления сорбционного равновесия не превышает 10 мин в случае сорбции Pt(IV) и 30 мин в случае сорбции Pd(II) и Rh(III). Десорбцию платиновых металлов с поверхности наночастиц осуществляют 0,5 М раствором азотной кислоты, родий селективно десорбируется 1 М раствором $NaHSO_3$, а платина - 0,5 М раствором $NaClO_4$.

Высокая поверхностная энергия наночастиц оксида железа приводит к агрегированию частиц, поэтому их редко используют в чистом виде в качестве магнитных сорбентов. Существует практически неограниченная возможность изменения сорбционных свойств и увеличения агрегативной устойчивости наночастиц оксида железа путём модифицирования их поверхности. Модифицированные магнитные сорбенты можно разделить на две группы. К первой группе относятся сорбенты, полученные по типу «ядро-оболочка» с нековалентной или ковалентной иммобилизацией неорганических и органических соединений на поверхности наночастиц оксидов железа. К сорбентам второй группы относят нанокompозитные углеродные или полимерные материалы, содержащие магнитные наночастицы в своём объёме [104].

Оксид кремния широко используется в качестве материала для покрытия магнитных частиц вследствие его высокой химической, механической и термической устойчивости, а также лёгкости последующего модифицирования поверхности частиц магнитного сорбента. Магнитные сорбенты с оболочкой из оксида кремния получают золь-гель методом (методом Штобера) с использованием алкоксисилана, главным образом, тетраэтоксисилана (ТЭОС)

(рисунок 8). Благодаря наличию гидроксильных групп на поверхности Fe_3O_4 оксид кремния закрепляется на магнитных частицах [104].

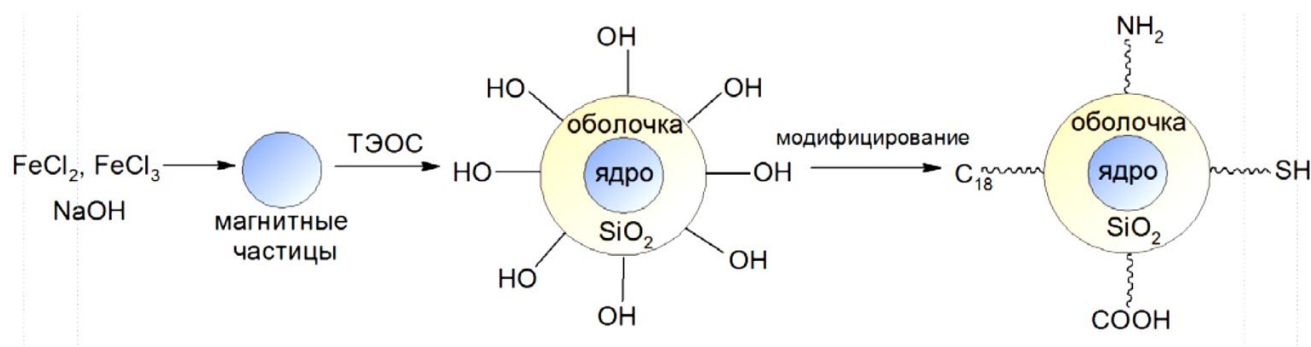


Рисунок 8. Схема синтеза магнитных сорбентов с оболочкой из оксида кремния, модифицированных различными функциональными группами

Магнитная жидкость, представляющая собой суспензию наночастиц Fe_3O_4 , покрытых оксидом кремния, в присутствии натрия тригидрат диэтилдитиокарбамата в качестве хелатирующего агента извлекает Pd(II) при pH 6, сорбция протекает очень быстро, в течение нескольких секунд. Сорбционная ёмкость сорбента по Pd(II) составила 24,6 мг/г. С поверхности сорбента Pd(II) десорбируется ацетилацетоном [105].

Наночастицы Fe_3O_4 , модифицированные пиридином, внедрённые в металло-органическую основу $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ (BTC - бензол-1,3,5-трикарбоксилат) использовали для извлечения Pd(II) (рисунок 9) [106].

Сорбционная ёмкость по Pd(II) данного сорбента составляет 105,1 мг/г, время установления сорбционного равновесия не превышает 6 мин. Извлечению Pd(II) не мешают 1000-кратные избытки щелочных, щелочно-земельных и цветных металлов. В качестве раствора для десорбции использовали 0,01 М раствор NaOH в K_2SO_4 , при использовании растворов HCl и HNO_3 происходит разрушение структуры сорбента.

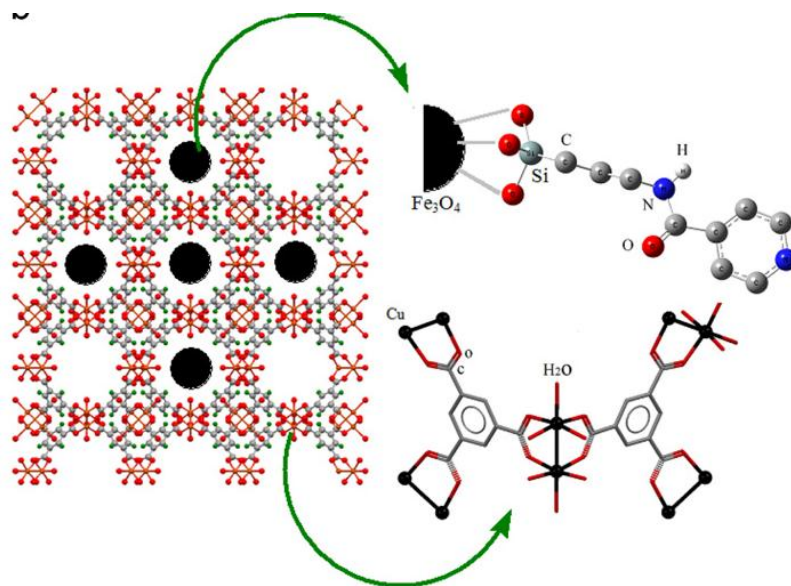
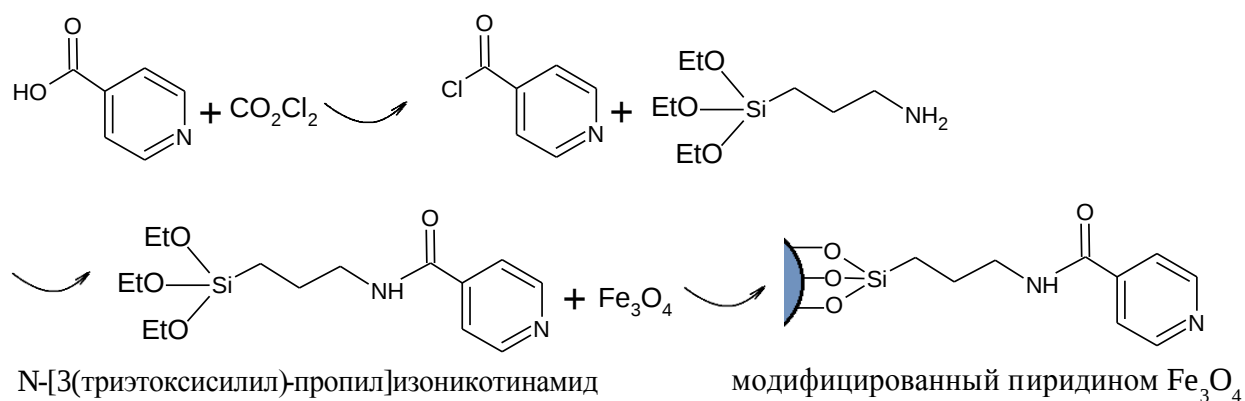


Рисунок 9. Схема синтеза магнитного сорбента Fe_3O_4 -пиридин/ $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$

Сорбционный магнитный материал на основе наночастиц хитозана, содержащих Fe_3O_4 и модифицированный этилендиамином, количественно извлекает Pt(IV) и Pd(II) из водных растворов при pH 2. Сорбционная ёмкость сорбента по платине и палладию составила 171 и 138 мг/г соответственно. Металлы десорбируются с поверхности сорбента 1 М раствором тиомочевины в 0,4 М растворе азотной кислоты [107].

Магнитный углеродный сорбент на основе модифицированной древесины извлекает Pt(IV) , Pd(II) и Au(III) из растворов хлористоводородной кислоты [108]. Сорбционная ёмкость по Au(III) сорбента, полученного при 400 °С, составила 84,2 мг/г, что выше в 1,5 раза, чем сорбента, полученного при 800 °С. Для Pt(IV) и

Pd(II) сорбционная ёмкость выше при использовании сорбента, полученного при 800 °C, и равна 49,2 и 41,4 мг/г соответственно.

1.2.3 Оксиды алюминия, титана, циркония

Использование в качестве сорбционного материала оксидов алюминия, титана и циркония ограничено вследствие относительно небольшой вариабельности размеров пор и наличием на поверхности дополнительных активных центров, которые вызывают неконтролируемые превращения органических модификаторов. Из разновидностей Al_2O_3 для модифицирования чаще используется γ -оксид алюминия, обладающий наиболее развитой поверхностью (200-300 м²/г) [109].

Микроколлонка, заполненная активированным оксидом алюминия, использована для извлечения Pd(II), Pt(IV) и Rh(III) из природных вод. Количественное извлечение Pd(II) и Pt(IV) наблюдается в диапазоне pH 1-2. Максимальная степень извлечения родия составила 85 % при pH 4-5 [110].

1.2.4 Кремнезёмы

В качестве сорбционных материалов используются природные (опока, кремнистая глина) и искусственные кремнезёмы (силикагели, силохромы, аэросилы, пористые стёкла), силикаты (цеолит, вермикулит), мезопористые мезоструктурированные материалы, карбофункциональные кремнийорганические полимеры. Они обладают рядом преимуществ по сравнению со многими органическими и неорганическими сорбентами: широким диапазоном величины удельной поверхности, диаметра и объёма пор, формы и размера частиц, высокой химической и гидролитической стойкостью, механической прочностью. Отсутствие собственной окраски матрицы кремнезёмов используется при разработке спектроскопических методик определения элементов непосредственно в фазе сорбента [1, 109].

Кристаллические формы кремнезёма обладают неразвитой поверхностью, поэтому в качестве сорбционного материала используют аморфный кремнезём. [109, 111].

Мезопористые мезоструктурированные материалы (МММ) являются ещё одной разновидностью сорбционных материалов на основе оксида кремния, их синтезируют путём приведения во взаимодействие гидролизированных форм кремнезёма в щелочных или кислых средах с мицеллами или молекулами ПАВ. МММ силикаты характеризуются высокой степенью упорядочения в нанометровом диапазоне размеров, имеют регулярную пористую структуру, напоминающую структуру пчелиных сот. Поверхность таких материалов достигает 1000-1200 м²/г, они обладают термической стабильностью не ниже 700 °С [109].

Карбофункциональные кремнийорганические полимеры, содержащие в органическом заместителе ионогенные и комплексообразующие группы, получают гидролитической поликонденсацией или сополиконденсацией карбофункциональных кремнийорганических мономеров, имеющих общую формулу $YRSiX_3$ или $Y(RSiX_3)_2$ (Y - ионогенная или комплексообразующая группа; X=Hal, OR' или OC(O)R', NR₂', где R'=Me, Et; R - двухвалентный углеводородный фрагмент) [112]. В процессе синтеза данных материалов одновременно происходит модифицирование и формирование матрицы, поэтому функциональные группы могут располагаться не только на поверхности сорбента, но и внутри пор матрицы.

Присутствие на поверхности кремнезёмов гидроксильных групп делает возможным закрепление как органических, так и неорганических функциональных групп. Получены кремнезёмы, модифицированные соединениями магния, кальция, алюминия, циркония [113]. Модифицирование поверхности кремнезёма возможно также лабильными органическими соединениями, т.к. данный носитель обладает низкой собственной каталитической активностью, в отличие от носителей с высокой кислотностью (например, оксидов титана и циркония) [109, 111].

Силанольные группы, расположенные на поверхности кремнезёмов, являются более реакционноспособными, чем силоксановые, за счёт способности протона силанольной группы вступать в реакции обмена. Концентрация гидроксильных групп (величина силанольного числа) на поверхности предельно гидроксированного аморфного кремнезёма равна 4,6-4,9 ОН-групп/нм² (8 мкмоль ОН-групп/м²). При повышенной температуре силанольные группы конденсируются с образованием силоксановых групп, в то время как вода удаляется в виде пара. Температура, при которой происходит удаление физически сорбированной воды, зависит от структуры кремнезёма и находится в диапазоне от 100 до 350 °С. При 1100 °С поверхность кремнезёма полностью дегидроксيليруется и становится гидрофобной. Процесс превращения силанольных групп в силоксановые является обратимым, при длительном кипячении в воде (60 ч) поверхностная концентрация гидроксильных групп становится равной 4,5 ОН-групп/нм² [109].

Кремнезёмы с нековалентно иммобилизованными реагентами. Синтез основан на гидрофобных, электростатических, водородных взаимодействиях реагентов с поверхностными группами кремнезёмов. Преимуществом данного способа модифицирования является простота синтеза. К недостаткам относится низкая прочность связывания реагента с поверхностью кремнезёма и небольшая сорбционная ёмкость по отношению к ионам металлов.

Для получения кремнезёма с нековалентно иммобилизованными реагентами силикагель предварительно активируют выдерживанием в концентрированной хлороводородной кислоте, обрабатывают органическим соединением, растворённым в подходящем растворителе, промывают этанолом, затем водой [111].

Данный способ модифицирования позволяет получать большое количество сорбентов с разнообразными группами. В работе [112] описаны сорбенты на основе кремнезёма, модифицированного полигексаметиленгуанидином (ПГМГ) и органическими реагентами. ПГМГ использован в качестве промежуточного слоя, в его состав входят гуанидиновые группы, при протонировании которых на атоме

азота возникает положительный заряд. Данные группы электростатически взаимодействуют как с силанольными группами кремнезёма, так и с отрицательно заряженными депротонированными группами органического реагента, что приводит к образованию на поверхности супрамолекулярных ансамблей. Кремнезём, последовательно модифицированный полигексаметиленгуанидином и нитрозо-R-солью, предложен для извлечения Pd(II) из водных растворов [114].

Кремнезём, нековалентно модифицированный дитизоном, предложен для концентрирования Ag(I). Сорбционная ёмкость по отношению к серебру составляет 44 мкмоль/г. На поверхности сорбента образуются комплексы состава Ag(I):дитизон=1:1 [115].

Ковалентно модифицированные кремнезёмы получили широкое распространение благодаря их селективности и высокой химической устойчивости.

В качестве функциональных групп химически модифицированных кремнезёмов (ХМК) могут выступать ионогенные, комплексообразующие группы и их комбинации. При выборе комплексообразующих функциональных групп руководствуются данными об устойчивости образующихся комплексных соединений аналогичных мономерных органических реагентов с интересующими металлами, а также селективности их взаимодействия.

Выделяют следующие способы ковалентного модифицирования ХМК:

1. *Метод иммобилизации* отличается сравнительной простотой, т.к. процесс модифицирования проводится в одну стадию за счёт взаимодействия групп, содержащихся в молекуле модификатора с поверхностью кремнезёма. Полученный модифицированный материал обладает однородностью сорбционных центров, прививается значительное количество целевого вещества.

Молекула модификатора в общем случае состоит из трёх фрагментов:

- функциональной группы, определяющей свойства полученного в результате модифицирования материала;
- якорной группировки, закрепляющей молекулу модификатора на поверхности носителя;

- «ножки», связывающей в одну молекулу функциональную группу и якорь, «ножка» не является обязательным фрагментом, в отдельных случаях возможно присоединение якорной группировки непосредственно к функциональной группе.

Общая схема строения ХМК приведена на рисунке 10.

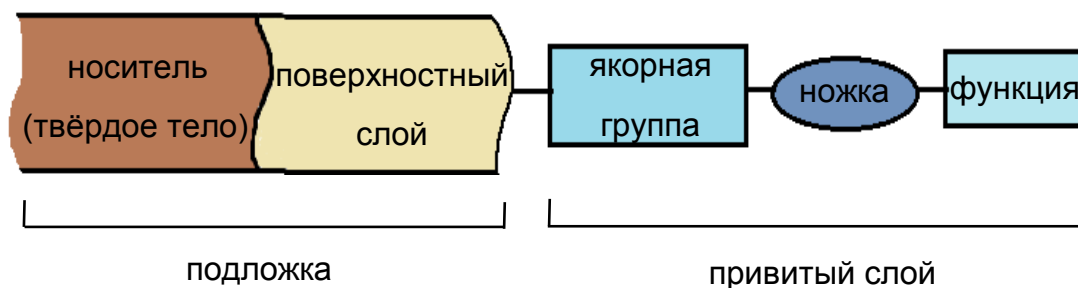
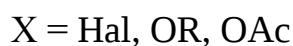
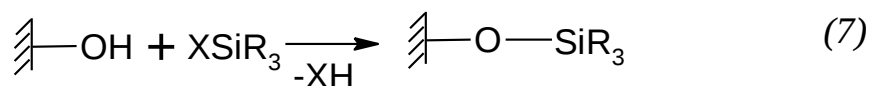


Рисунок 10. Схема строения поверхностно-модифицированного материала

Модификаторы в большинстве случаев имеют формулу X_3SiR , где X – Hal, OR' или $OC(O)R'$, R – карбофункциональный органический заместитель. Реакция модифицирования кремнезёмов кремнийорганическими соединениями протекает по механизму нуклеофильного замещения [109, 116]:

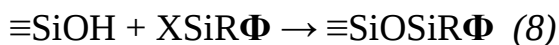


В процессе модифицирования кремнезёма образуются силоксановые связи Si-O-Si, благодаря которым обеспечивается стабильность полученных материалов.

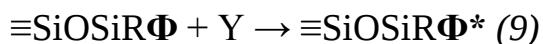
Данный метод неприменим в следующих случаях: когда функциональные группы несовместимы в одной молекуле с якорными группами ($-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$ и др.), либо сами обладают свойствами якорных групп; когда нужное соединение сложнее получить в гомогенной среде, чем на поверхности; а также, когда невозможно подобрать растворитель, в котором бы происходило модифицирование кремнезёма.

2. Метод поверхностной сборки происходит в несколько стадий:

- иммобилизация на поверхности кремнезёма простого соединения, которое содержит реакционноспособный фрагмент Φ , не реагирующий с поверхностью



- преобразование фрагмента Φ до нужного вида в ходе последующих стадий



Метод поверхностной сборки позволяет получать сложные молекулярные структуры на поверхности носителя (рисунок 11) [117].

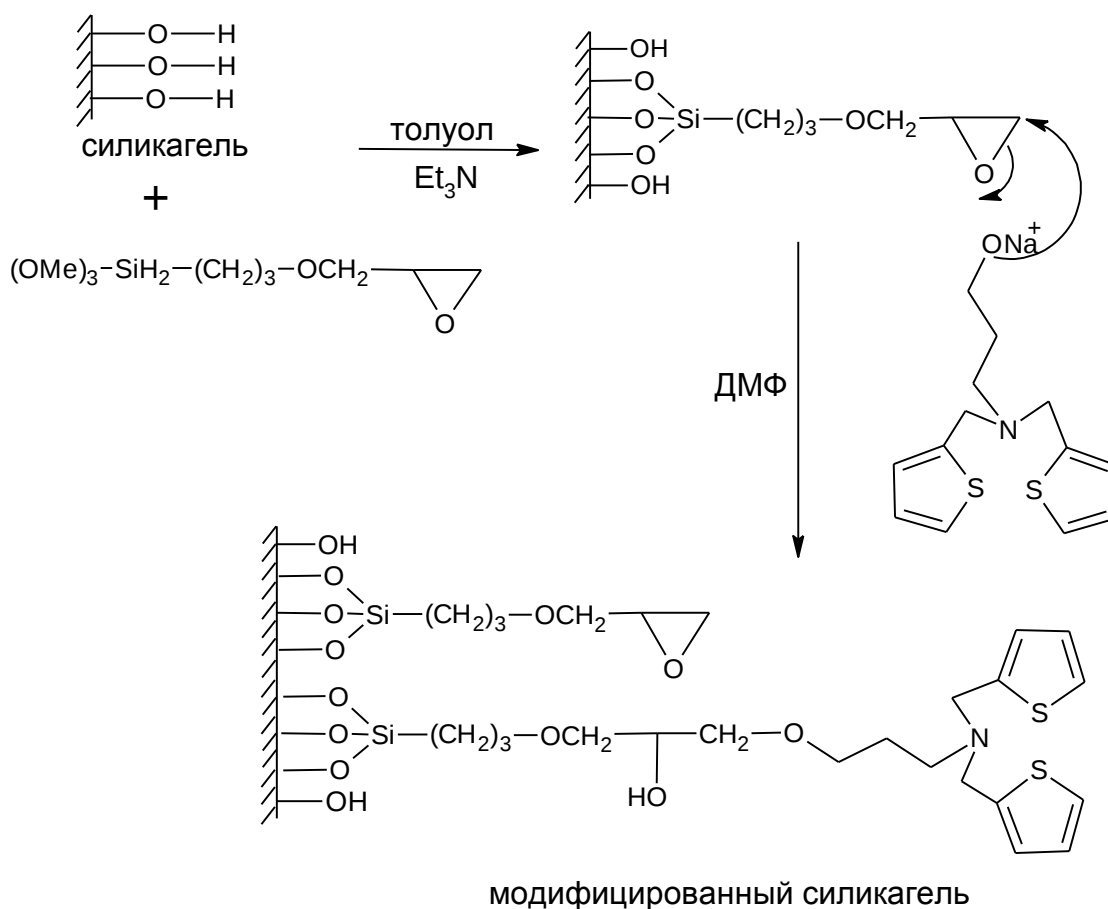


Рисунок 11. Схема получения модифицированного кремнезёма методом поверхностной сборки

Недостатком данного метода является неоднородное модифицирование поверхности, происходит привитие нескольких типов функциональных групп, число которых возрастает пропорционально количеству стадий синтеза. Ограничением метода поверхностной сборки является невозможность

использования поверхностных реакций, протекающих в жёстких условиях, вследствие невысокой стабильности связей, фиксирующих привитое соединение.

Кремнезём с привитыми октадецильными группами C18 широко применяется в хроматографии.

Существует два способа извлечения ионов металлов с помощью кремнезёма C18:

1. Нековалентное модифицирование хелатирующим агентом кремнезёма C18 и извлечение ионов металлов полученным сорбционным материалом. Комплексы ионов металлов с хелатирующим агентом десорбируют этанолом или ацетоном. Использование разбавленной кислоты (хлороводородной или азотной) в качестве элюента приводит к десорбции ионов металлов, при этом хелатирующий агент остаётся на поверхности сорбента.

2. Образование хелатных комплексов металлов в растворе и затем их извлечение кремнезёмом C18 [111].

В работе [118] кремнезём C18, модифицированный ауринкарбоксилатом аммония (алюминоном), использован для извлечения 35 элементов, в том числе Ir(III,IV) и Ru(IV), степень извлечения которых составляет 89,2 и 90,7 % соответственно. В качестве элюента используется 0,5 М раствор HNO_3 , степень десорбции иридия составила 70,1 %, рутения - 78,2 %.

Силикагель C18 использовали для сорбции 2 - 20 мкг Pt(IV) в виде PtCl_6^{2-} в присутствии бромида диметиллаурилбензиламмония, платину с поверхности сорбента элюировали 96 % этанолом [119].

Ионные ассоциаты хлорокомплексов металлов платиновой группы и Au(III) с бромидом N-[1-(этоксикарбонил)пентадецил]-триметиламмония пропускали через колонку, заполненную кремнезёмом C18. Pt(IV), Pd(II) и Au(III) извлекаются данным сорбентом количественно, степень извлечения Ir(IV) и Os(VI) составила 90 %, степень извлечения Rh(III) и Ru(IV) не превысила 8 % [120].

Силикагели, модифицированные функциональными группами, содержащими атомы N и S.

Силикагели, химически модифицированные алифатическими аминами и полиаминами, извлекают ионы Pt(IV), Pd(II), Rh(III), Ir(IV), Ru(IV), Os(VIII) и Au(III) из растворов хлороводородной кислоты. Извлечение благородных металлов протекает по анионообменному механизму при $\text{pH} < 1$, и по комплексообразующему механизму при $\text{pH} > 1$. Сорбционное равновесие при комнатной температуре устанавливается за 1-5 мин в случае сорбции Pt(IV), Pd(II), Rh(III), Ir(IV), Au(III), и 10 мин в случае сорбции Ru(IV) и Os(VIII), коэффициенты распределения ионов платиновых металлов составили $n \cdot 10^3$ [121].

Для извлечения Pt(IV) и Pd(II) предложен кремнезём, химически модифицированный аминопропилбензоилазо-1-(2-пиридилазо)-нафтолом. Сорбент может использоваться в диапазоне кислотности от 6 М HCl до pH 6. Количественное извлечение Pt(IV) и Pd(II) наблюдается из 0,1 М раствора HCl, извлечению не мешает 10-кратный избыток La(III), Cu(II), Ni(II), Hf(IV) и 25-кратный избыток Cr(III) и Zr(IV). С поверхности кремнезёма металлы десорбируются 0,03 М раствором тиомочевина [122].

Кремнезёмы, химически модифицированные азогидразонными (формазановыми) группами, количественно извлекают Au(III) и Pd(II) из растворов с pH от 2,5 до 7,0. Время установления сорбционного равновесия не превышает 10 мин. С поверхности сорбентов Pd(II) и Au(III) десорбируются 5 %-ным раствором тиомочевина в 0,1 М HCl. Pt(IV), Rh(III), Ir(III), Ru(IV) и Os(IV) количественно не извлекаются данными сорбентами даже при длительном времени сорбции [123].

Силикагель, модифицированный 3-(2-аминоэтиламино)пропильными группами, предложен для извлечения палладия, золота и меди. Концентрация поверхностных привитых групп равна 0,98 ммоль/г. С помощью данного сорбента возможно отделение золота и палладия от меди, т.к. Au(III) и Pd(II) количественно извлекаются в диапазоне pH, равном 2-3 и 1-2 соответственно, а медь извлекается в диапазоне pH = 5-6. Степень извлечения золота и палладия

падает в присутствии цветных металлов. Так, при 500-кратном избытке железа или меди она составила 91 %. С поверхности сорбента золото и палладий десорбируются раствором KCN [124].

Тиомочевина является реагентом, широко используемым в аналитической химии для определения ионов благородных металлов [125]. Для извлечения платиновых металлов предложены кремнезёмы, химически модифицированные тиомочевинной и её производными [126-128].

Os(VIII, VI, IV) извлекается кремнезёмами, химически модифицированными производными тиомочевины (N-аллил-N'-пропилтиомочевинной (АТМС), N-фенил-N'-пропилтиомочевинной (ФТМС), N-бензоил-N'-пропилтиомочевинной (БТМС)) (рисунок 12) из растворов серной и хлористоводородной кислот [126, 127].

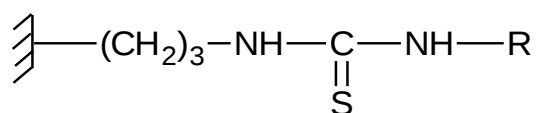


Рисунок 12. Кремнезём, модифицированный производными тиомочевины

Время установления сорбционного равновесия при извлечении АТМС, ФТМС, БТМС Os(VI) не превышает 5 мин, Os(VIII) – 15, 30 и 40 мин соответственно. Количественное извлечение Os(IV) наблюдается при повышенных температурах и в присутствии хлорида олова(II). Предложена методика разделения и определения Os(VI) и Os(IV) с помощью сорбентов АТМС, ФТМС, БТМС, основанная на различии в условиях извлечения данных ионов [126]. Сорбционная ёмкость АТМС, ФТМС, БТМС по Os (VIII) составила 0,098; 0,047; 0,033 ммоль/г соответственно. В процессе сорбции Os(VIII) сорбентами образуется поверхностное комплексное соединение Os(VI) с последующим восстановлением до Os(III). В спектрах ЭПР присутствуют сигналы преимущественно с $g_{\perp} = 2,33$, свидетельствующие о наличии Os(III) на поверхности сорбентов. С поверхности сорбентов осмий не десорбируется

растворами минеральных кислот (HCl , HClO_4 , H_2SO_4 , HNO_3), роданида калия и тиомочевины [127].

Извлечение аквахлорокомплексов Ru(III) АТМС и ФТМС сопровождается замещением воды в координационной сфере рутения с образованием моно- и транс-дизамещённых поверхностных комплексных соединений с функциональными группами сорбентов, что подтверждается спектрами ЭПР. Ru(IV) в процессе сорбции восстанавливается до Ru(III) . В присутствии хлорида олова(II) на поверхности кремнезёма, химически модифицированного производными тиомочевины, образуются оловохлоридные комплексы Ru(II) с функциональными группами сорбентов. О нахождении Ru(II) на поверхности сорбентов свидетельствует отсутствие сигнала в спектрах ЭПР [128].

Кремнезёмы, модифицированные меркапто- и дисульфидными группами, предложены для сорбции ионов благородных металлов и рения [129-136]. Силикагель, модифицированный меркаптогруппами (рисунок 13), получали закреплением на поверхности γ -меркаптопропил(триэтоксисилана).

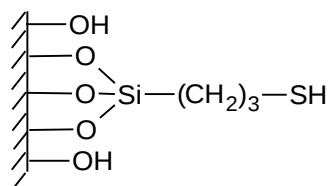


Рисунок 13. Кремнезём, модифицированный меркаптогруппами

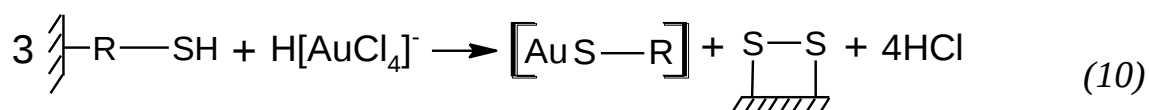
Силикагель, модифицированный дисульфидными группами, получали окислением элементарным йодом сульфанилпропильных групп на поверхности силикагеля $((\text{CH}_2)_3\text{SH})$.

Силикагели с привитыми меркапто- и дисульфидными группами использовали для извлечения Pd(II) из растворов хлористоводородной кислоты в диапазоне кислотности от 6 М HCl до $\text{pH} = 4$ [129, 130]. В отличие от дисульфидных групп, меркаптогруппы на поверхности силикагеля участвуют в побочной реакции восстановления элементов до низших степеней окисления, что определяет повышенную селективность силикагеля с привитыми дисульфидными

группами по отношению к палладию по сравнению с силикагелем, модифицированным меркаптогруппами.

Силикагель, модифицированный меркаптогруппами, количественно извлекает Os(VIII) из 0,1 - 6 М растворов HCl и 0,1 - 4 М растворов H₂SO₄ со временем установления сорбционного равновесия, не превышающим 5 минут [131, 132]. Коэффициент распределения составил $1 \cdot 10^5$ см³/г. Данный сорбент также предложен для извлечения Os(VIII) из газовой фазы [132, 133] и для отдельного определения Os(VI) и Os(IV) [134]. Степень извлечения Os(VIII) из растворов серной кислоты кремнезёмом, химически модифицированным дисульфидными группами, не превышает 30 %, что объясняется меньшей координирующей способностью дисульфидных групп по сравнению с меркаптогруппами [132].

В процессе сорбции кремнезёмом, модифицированным меркаптогруппами, Au(III) восстанавливается до Au(I), о чём свидетельствует наличие люминесценции поверхностных комплексов золота при 77 К и облучении ультрафиолетовым светом [135]:



Кремнезёмы, химически модифицированные меркаптопропильными (МПС) и дипропилдисульфидными (ДПДСС) группами, не извлекают Re(VII) в виде перренат-иона. Взаимодействие Re(VII) с функциональными группами МПС происходит в присутствии лабилизирующего и восстанавливающего агента - хлорида олова(II). Дисульфидные группы обладают более низкой координирующей способностью по сравнению с тиольными группами, количественное извлечение Re(VII) ДПДСС наблюдается при 95 °С в присутствии SnCl₂. В процессе сорбции Re(VII) поверхность МПС окрашивается в розовый цвет, а ДПДСС - в светло-жёлтый, в спектрах диффузного отражения (СДО) МПС присутствует широкая полоса с максимумом при 480 нм, СДО ДПДСС представляют собой ниспадающую кривую без выраженных максимумов. Время

установления сорбционного равновесия при извлечении Re(VII) МПС и ДПДСС в присутствии SnCl_2 (1:500) не превышает 5 и 20 мин соответственно, однако развитие максимально интенсивной окраски поверхности МПС продолжается в течение 20 мин. Данный факт свидетельствует о процессах восстановления Re(VII) до Re(IV) и дальнейшей координации с привитыми меркаптопропильными группами и хлоридом олова(II) [136].

Извлечение Pt(IV), Pd(II), Rh(III), Ir(III), Ru(III), Os(IV), Au(III) и Ag(I) S- и N-содержащими комплексообразующими лигандами, закреплёнными на поверхности силикагелей (таблица 2), происходит в соответствии с теорией жёстких и мягких кислот и оснований Пирсона [137]. Более жёсткие катионы Pt^{4+} , Ir^{3+} , Os^{4+} извлекаются кремнезёмами В и L, модифицированными азотсодержащими группами, выступающими в качестве более жёстких оснований. Извлечение сорбентом В может протекать по двум механизмам: комплексообразующему и ионообменному, ионообменный механизм реализуется в случае извлечения мягких кислот Ag^+ и Pd^{2+} .

Серосодержащие группы сорбентов D и M, выступающие в качестве мягких оснований, извлекают мягкие кислоты, такие как Pd^{2+} , Au^{3+} . Кремнезёмы G, H и K, модифицированные группами, одновременно содержащими атомы S и N в составе своих функциональных групп, проявляют амбивалентный характер, извлекая как мягкие, так и жёсткие ионы Ir^{3+} , Os^{4+} , Pt^{4+} , Ag^+ , Au^{3+} , Pd^{2+} . Рутений(III) практически не извлекается ни одним из изученных в работе [137] сорбентов. Десорбция жёстких ионов с поверхности сорбентов происходит благодаря комплексообразованию с жёсткими атомами десорбентов, таких как аминогруппы тиомочевина и карбоксилатной группы пенициллина. Мягкие ионы преимущественно координируются с атомами серы, входящими в состав молекул тиомочевина. Осмий с поверхности сорбентов не десорбируется.

Авторы [137] отмечают, что только 20-50 % химически связанных с поверхностью кремнезёма лигандов доступно для сорбции металлов, это объясняется расположением комплексообразующих групп в труднодоступных

местах, мелких порах, а также возможностью десорбции групп и образованием комплексов металлов в растворе.

Таблица 2. Химически модифицированные кремнезёмы

Обозначение сорбента	Структурная формула
B	
D	
G	
H	
K	
L	
M	

Силикагель, химически модифицированный дитиокарбаминатными группами, извлекает Pt(IV) и Pt(II) из растворов хлороводородной кислоты в диапазоне кислотности 4 М HCl - pH 5. Время установления сорбционного равновесия при извлечении Pt(IV) и Pt(II) не превышает 20 и 2 мин соответственно. В процессе сорбции платины на поверхности сорбента образуются комплексные соединения платины(II) в соотношении Pt:L = 1:2 (где L - дитиокарбаминатная группа) [138].

Особый интерес представляют сорбенты, модифицированные группами, различающимися по природе взаимодействия с металлами - комплексообразующими и ионообменными. В работах [139, 140] для выделения

платины, палладия, осмия и рутения использовали кремнезём, химически модифицированный N-(2,6-диметил-4-метилентрифенилфосфонийхлорид)-фенил-N'-пропилтиомочевинными группами (P-SC).

Данная функциональная группа имеет два центра сорбции - тиомочевинный, взаимодействующий с ионами платиновых металлов по комплексообразующему механизму, и метилтрифосфониевый, взаимодействующий по анионообменному механизму. В процессе извлечения сорбентом P-SC осмия, рутения, оловохлоридных комплексов платины и палладия на поверхности сорбента наблюдаются перегруппировки, приводящие к изменению механизма взаимодействия с анионообменного на комплексообразующий и сопровождающиеся изменениями спектроскопических характеристик поверхностных соединений платиновых металлов с функциональными группами сорбента.

Спектры ЭПР образцов сорбента после сорбции Os(VIII) и Os(VI) свидетельствуют о нахождении осмия в поверхностных комплексах в виде Os(III). Сигналы в спектрах ЭПР имеют $g_{\perp} = 2,38$ ($g_{\parallel}$ не зафиксирована). Рутений в поверхностных комплексах присутствует в виде Ru(III), что подтверждается сигналами в спектрах ЭПР образцов P-SC после сорбции Ru(III) и Ru(IV).

В процессе сорбции оловохлоридных комплексов Ru(II) сорбентом P-SC наблюдается развитие жёлто-оранжевой окраски на поверхности сорбента, изменяющейся с течением времени до синей. Изменение окраски поверхностных комплексных соединений рутения авторы [140] объясняют окислением Ru(II) до Ru(III) кислородом воздуха.

1.3 Сорбционно-спектроскопическое определение платиновых металлов, золота, серебра и рения

Для увеличения чувствительности инструментальных методов анализа и устранения влияния матрицы на результаты анализа благородные металлы предварительно концентрируют [1].

В зависимости от поставленных задач и выбранного метода определения элементов подбирают наиболее подходящий сорбент. Так, при использовании многоэлементного метода определения, например, атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) или масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП), обычно выбирают сорбент для группового концентрирования. При одноэлементном определении в растворах после сорбционного концентрирования спектроскопическими методами, например спектрофотометрии, ААС, используют сорбенты, позволяющие выделять один определяемый элемент или последовательно несколько элементов.

Фотометрическое определение элементов после сорбционного концентрирования выполняется двумя способами: определение содержания элементов непосредственно в твёрдой фазе сорбента, либо в растворе после десорбции сконцентрированных компонентов.

Макропористую смолу XAD-7 используют для определения благородных металлов в анодном шламе. Pd(II) и Au(III) извлекают сорбентом из раствора, содержащего 0,4 М NaBr, 0,01 М KSCN и 0,05 М HNO₃, затем десорбируют ацетоном, ацетон испаряют и остаток растворяют в 0,4 М NaBr и 0,05 М HNO₃. Измеряют оптическую плотность при $\lambda = 377,4$ нм для определения золота и 332,7 нм для определения содержания палладия. Определению не мешает присутствие Cu, Se, Pb, Ag, Te, As, Sb. Относительное стандартное отклонение составляет 5 % [141].

Сорбционный материал на основе ППУ и нановолокон углерода предложен для сорбционно-фотометрического определения платины в природных водах, фармацевтических препаратах и геологических объектах. Платину извлекают из

растворов в диапазоне pH 4-5 в статическом (время сорбции 18 мин) или динамическом (скорость пропускания раствора 1,3 мл/мин) режимах, десорбируют с поверхности сорбента раствором NH_4OH (1:1). В растворе после десорбции измеряют оптическую плотность при $\lambda = 286$ нм для определения содержания платины. Предел обнаружения составляет 2,4 мкг/л, относительное стандартное отклонение – 3,8 % [142].

Для проведения твёрдофазного фотометрического определения после сорбционного концентрирования операцию десорбции проводить не нужно. Основным требованием, предъявляемым к сорбентам, в фазе которых производится последующее фотометрическое определение элементов, является его малая собственная окраска. Данному требованию удовлетворяют целлюлозы, бесцветные сорбенты на основе органополимерных матриц, пенополиуретаны, оксиды кремния, алюминия, циркония и др. Образование окрашенных соединений на поверхности сорбентов в процессе сорбции определяемых компонентов часто используется для разработки тест-методов.

Получение окрашенного соединения в фазе сорбента осуществляется тремя способами:

- взаимодействие определяемого компонента с реагентом в растворе, сорбция окрашенного соединения подходящим немодифицированным сорбентом;
- извлечение определяемого компонента сорбентом, обработка сорбента после сорбции хромофорным реагентом для получения окрашенного соединения;
- извлечение определяемого компонента сорбентом, модифицированным соответствующим реагентом, с образованием окрашенного соединения в фазе сорбента.

Наиболее часто для фотометрического твёрдофазного определения используют метод спектроскопии диффузного отражения.

Для определения рения в природной воде образец объёмом 500 мл пропускают через диск из поли(акрилонитрила), наполненного ионитом АВ-17. Обработкой диска раствором тиоцианата калия в присутствии хлорида олова(II) получают окрашенные в оранжевый цвет тиоцианатные комплексы рения на

диске. Измеряют коэффициент диффузного отражения при 420 нм. Предел обнаружения рения составляет 0,2 мкг/л, градуировочная зависимость сохраняет линейность в диапазоне 0,01-0,2 мг/л. Определению не мешает 1000-кратный избыток Fe, Cu, Zn, Pb, Cd. Чувствительность методики выше на 2-3 порядка, чем чувствительность спектрофотометрического определения рения в виде тиоцианатных комплексов [143].

Разработана методика определения серебра методом спектроскопии диффузного отражения с использованием силикагеля, модифицированного дитизоном, градуировочный график сохраняет линейность в диапазоне от 5 до 200 мкг/л, предел обнаружения составляет 2,5 мкг/л при сорбции из 50 мл и массе сорбента, равной 0,02 г. Т.к. поверхностные комплексные соединения серебра с дитизоном слабо окрашены, для тест-определения 0-50 мкг серебра поверхность сорбента после сорбции обрабатывают п-диметиламинобензиденероданином при pH 1, сорбент в зависимости от содержания серебра окрашивается в цвета от светло-жёлтого до красно-оранжевого. Методику используют для определения серебра в минеральной воде [115].

Силикагели, химически модифицированные N-аллил-N'-пропилтиомочевинной, меркапто- и дисульфидными группами, используют для определения палладия методом спектроскопии диффузного отражения. Предложенные комбинированные методики позволяют концентрировать и определять палладий на фоне 10^4 - 10^5 -кратного избытка ионов щелочноземельных металлов, Al(III), Co(II), Ni(II), Pb(II). Предел обнаружения палладия составляет 0,1 мкг на 0,1 г сорбента для кремнезёма с привитыми меркапто- и дисульфидными группами и 1 мг на 0,1 г для кремнезёма, модифицированного N-аллил-N'-пропилтиомочевинной [129, 130, 144].

Методику сорбционно-фотометрического определения палладия с помощью кремнезёма, модифицированного полигексаметиленгуанидином и нитрозо-R-солью, используют для определения палладия в промывных водах палладирования печатных плат и растворе после вскрытия автомобильного катализатора. Образующиеся в процессе сорбции поверхностные соединения

Pd(II) и нитрозо-R-соли окрашены в красный цвет, в спектрах диффузного отражения присутствуют максимумы при 440 и 510 нм. Градуировочные графики линейны в диапазоне 0,1-30 мкг Pd(II) на 0,1 г сорбента, предел обнаружения составляет 0,06 мкг/0,1 г. В случае тест-определения минимально определяемое содержание палладия составляет 0,5 мкг/0,1 г [114].

Для определения осмия в газовой фазе предложены кремнезёмы, химически модифицированные меркаптопропильными группами (МПС) и N-аллил-N'-пропилтиомочевинной (АТМС). Сорбент помещают в разборный патрон, подсоединённый к аппарату для отгонки осмия. После отгонки сорбент вынимают из патрона и измеряют коэффициент диффузного отражения образцов при $\lambda = 440$ нм при использовании МПС и при $\lambda = 560$ нм при использовании АТМС. Предел обнаружения по 3s-критерию составляет 0,5 мкг и 1,0 мкг осмия на 0,2 г МПС при отгонке осмия из серной и хлороводородной кислот соответственно. При использовании АТМС предел обнаружения осмия равен 10 мкг/0,2 г сорбента. Градуировочный график линейен до 700 мкг/0,2 г МПС и 1500 мкг/0,2 г АТМС. Относительное стандартное отклонение не превышает 0,06 при содержании осмия 15 мкг/0,2 г МПС и 0,1 при содержании осмия 50 мкг/0,2 г АТМС [132, 145, 146].

Методика сорбционно-фотометрического определения рения с использованием кремнезёма, химически модифицированного меркаптопропильными группами, позволяет определять 2-100 мкг рения / 0,1 г сорбента. Сорбцию Re(VII) проводят в присутствии хлорида олова(II) в течение 10 мин в статическом режиме, затем измеряют коэффициент диффузного отражения при 480 нм. Предел обнаружения составляет 0,4 мкг/0,1 г, относительное стандартное отклонение не превышает 0,06 при определении более 5 мкг рения. Определению рения не мешает присутствие больших количеств Al(III) , Ca(II) , Mg(II) , Sr(II) , Fe(III) , Cu(II) , Ni(II) , Co(II) [136].

Предел обнаружения золота методом спектроскопии диффузного отражения после сорбционного концентрирования составляет 1 мкг/0,1г сорбента. В качестве сорбентов используют кремнезёмы, химически модифицированные N-аллил-, N-

фенил- и N-бензоил-N'-пропилтиомочевиной. Определению золота не мешают 10^4 - 10^5 -кратные количества кобальта, никеля, меди, хрома, цинка, железа [147].

Твёрдофазная люминесценция используется для определения элементов в фазе сорбента после сорбции, обладает высокой чувствительностью и селективностью. В качестве сорбентов применяют пенополиуретаны, органические смолы, кремнезёмы.

Предложена методика сорбционно-люминесцентного определения платины с помощью силикагеля, химически модифицированного дитиокарбаминатными группами, для анализа образцов алюмоплатинового катализатора. Комплексные соединения Pt(II), образующиеся на поверхности сорбента в процессе сорбции Pt(II,IV), люминесцируют при облучении ультрафиолетовым светом в замороженном состоянии (77 К). Спектр люминесценции комплекса платины(II) с дитиокарбаминатными группами сорбента представляет собой широкую полосу с максимумом при 600 нм. Предел обнаружения платины для данной методики равен 0,5 мкг на 0,1 г сорбента, при сорбции из 100 мл раствора относительный предел обнаружения составляет 0,005 мкг/мл. Градуировочный график сохраняет линейность до 25 мкг на 0,1 г сорбента. Относительное стандартное отклонение при определении 5 мкг Pt не превышает 0,07. Методика является селективной, люминесцентному определению платины не мешает присутствие Al(III), Ca(II), Sr(II), Zn(II), Mg(II), Pb(II), Cd(II), Mn(II), Ni(II), Co(II), Cr(VI), Bi(III), Ag(I), Au(III), Ir(IV), Pd(II), Os(VI), Rh(III), Ru(IV), солевой фон до 150 г/л по NaCl. Рений в виде ReO_4^- при комнатной температуре не извлекается силикагелем, модифицированным дитиокарбаминатными группами [138].

Атомно-абсорбционная спектроскопия. Широко распространённым является сочетание сорбционного концентрирования с последующим определением элементов в растворе после десорбции методом пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС). При использовании метода ААС с электротермической атомизацией концентрат вводят непосредственно в атомизатор, данный метод анализа обладает высокой чувствительностью. Пределы обнаружения платиновых металлов при определении методом ААС с

электротермической атомизацией сопоставимы с полученными методом МС-ИСП. Недостатками метода являются относительно небольшой рабочий диапазон, составляющий, как правило, не более двух порядков, работа в одноэлементном режиме, а также спектральные влияния матричных компонентов. Результаты определения благородных металлов в объектах, содержащих железо, никель и медь, могут быть серьёзно искажены вследствие образования интерметаллидов платиновых металлов с мешающими компонентами, уменьшающими атомизацию благородных металлов [10]. Разработано множество методик определения БМ методом ААС после сорбционного концентрирования, позволяющих существенно уменьшить влияние матричных компонентов [77, 78, 83, 106, 124, 148, 149, 150].

Золото, платину и палладий определяют атомно-абсорбционным методом после десорбции 1 М раствором тиомочевины в 0,1 М HCl с колонки, заполненной N-(5-метил-4-имидазолил)метилхитозаном или N-2-(4-пиридил)этилхитозаном. Пределы обнаружения Au, Pt и Pd составляют 2,4; 15 и 1,96 мкг/л соответственно при коэффициенте концентрирования, равном 50. Определению не мешает присутствие железа и щелочных металлов [83].

Платину, палладий и родий извлекают из 1-3 М растворов HCl в виде хелатов с бис(карбоксиметил)дитиокарбаминатом в присутствии SnCl₂ на колонке, заполненной макропористой смолой XAD-4, десорбируют раствором NH₄OH, металлы определяют в растворе методом ААС с электротермической атомизацией. Извлечению мешает присутствие в растворе ионов Cu(II) и Fe(III). Осмий и иридий не извлекаются смолой в данных условиях. В случае определения платины, палладия и родия методом ААС пределы обнаружения металлов составляют 0,03; 0,1 и 0,01 нг соответственно [148].

Сероазотсодержащий гетероцепной сорбент «Митхат» предложен для сорбционно-спектрального метода определения иридия в отходах предприятий цветной металлургии и продуктах их переработки. Сорбцию проводят в присутствии SnCl₂ в течение 1,5 ч при температуре кипящей водяной бани, полученный осадок растворяют в царской водке и определяют содержание иридия после отделения матрицы атомно-абсорбционным методом при $\lambda=264,0$ нм.

Данная методика позволяет определить иридий от 0,1 мкг/мл с $s_r=0,3$ в технологических растворах и от 10^{-4} - 10^{-2} % с $s_r=0,15$ - $0,08$ в твёрдых образцах [77].

Предложена методика определения родия и иридия во вторичном сырье методом ААС с электротермической атомизацией после сорбции полимерным гетероцепным сорбентом «Митхат». Относительное стандартное отклонение при содержании родия и иридия, равном $n \cdot 10^{-4}$ - $n \cdot 10^{-2}$ % масс., не превышает 0,10 [78].

Для предварительного концентрирования и последующего определения палладия и родия в Pt-Ir сплаве и образцах дорожной пыли методом ААС используют магнитные наночастицы Fe_3O_4 . Сорбцию проводят при pH 10-12 в присутствии 10 % NaCl, с помощью внешнего магнитного поля сорбент отделяют от раствора. Палладий и родий десорбируют с поверхности наночастиц 1 М HCl. Полученные градуировочные графики сохраняют линейность от 0,01 до 5,5 мкг/л палладия и от 0,005 до 3,0 мкг/л родия. Предел обнаружения составляет 2,9 и 1,4 нг/л палладия и родия соответственно. Относительное стандартное отклонение при определении 0,5 мкг/л металла равно 1,9 % для палладия и 1,7 % для родия [149].

Для извлечения палладия из природных объектов с целью последующего определения методом ААС используют композитный сорбционный материал на основе наночастиц Fe_3O_4 , модифицированных пиридином. Сорбцию проводят при pH 6,9 в течение 6 мин, палладий с поверхности сорбента десорбируют 0,01 М раствором NaOH в K_2SO_4 . Предел обнаружения палладия равен 0,37 нг/л, стандартное отклонение - 2,1 % [106].

Для извлечения палладия в режиме on-line предложен кремнезём с привитыми октадецильными группами, модифицированный N,N'-диалкил-N'-бензилтиомочевинной. Палладий после десорбции этанолом определяют методом ААС с электротермической атомизацией. Предел обнаружения составляет 13 нг/л. Определению не мешают Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) с концентрацией 10 г/л, Pb(II) до 1 г/л, Hg(II) до 10 мг/л, Ru(III), Rh(III), Os(III), Ir(III), Pt(IV), Ag(I), Au(III) до 10 мг/л [150].

Для сорбционно-атомно-абсорбционного определения золота и палладия используют кремнезём с привитыми 3-(2-аминоэтиламино)пропильными группами. Металлы с поверхности сорбента десорбируют раствором KCN. Предел обнаружения золота составляет 0,032 мкг/мл, палладия - 0,016 мкг/мл. Определению мешает присутствие цветных металлов вследствие уменьшения степени извлечения золота и палладия [124].

Атомно-эмиссионная спектрометрия и масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой являются многоэлементными методами анализа, характеризующимися хорошей воспроизводимостью и экспрессностью. Метод АЭС-ИСП отличается малой подверженностью химическим влияниям, благодаря высокой температуре источника возбуждения. Однако к недостаткам метода АЭС-ИСП относится наличие многочисленных спектральных наложений. Сорбционное концентрирование позволяет устранить спектральные помехи элементов матрицы, имеющих многолинейчатые эмиссионные спектры, влияющие на результат анализа, упростить процедуру градуировки, т.к. определяемые элементы переводятся в новую матрицу известного состава. Метод АЭС-ИСП обычно используют после группового сорбционного концентрирования элементов, обязательным является перевод пробы в жидкую фазу, что реализуется либо растворением сорбента после сорбции определяемых элементов, либо десорбцией.

Метод МС-ИСП также используют для определения содержания элементов после группового концентрирования. Данный метод обладает очень высокой чувствительностью, и его сочетание с сорбционным концентрированием позволяет добиться низких пределов обнаружения и избежать полиатомных влияний на результаты анализа, например, перекрываний линий ^{195}Pt с $^{179}\text{Hf}^{16}\text{O}^+$; линий ^{105}Pd и $^{40}\text{Ar}^{65}\text{Cu}^+$; ^{103}Rh и $^{206}\text{Pb}^{2+}$, $^{87}\text{Sr}^{16}\text{O}^+$.

Платину и палладий в виде PtCl_6^- и PdCl_4^- извлекают из раствора, полученного после растворения дорожной пыли, на колонке, заполненной анионообменной смолой Dowex 1-X10. Платиновые металлы десорбируют 0,1 М раствором тиомочевина в 0,1 М HCl при повышенной температуре (60 °C), в

полученном после десорбции растворе платину и палладий определяют методом АЭС-ИСП. Предел обнаружения составляет 15 нг/г. Определению не мешает присутствие Cd(II) , Cu(II) , Ni(II) , Pb(II) , Zn(II) в растворе. Для предотвращения извлечения анионных хлорокомплексов железа и негативного влияния на определение платины и палладия методом АЭС-ИСП предложено использовать в качестве маскирующего агента ксиленоловый оранжевый [17].

Для определения палладия методом МС-ИСП используют изотоп ^{105}Pd , однако присутствие меди и иттрия в объектах исследования может существенно исказить результаты анализа, благодаря образующимся в плазме частицам $^{40}\text{Ar}^{65}\text{Cu}^+$ и $^{89}\text{Y}^{16}\text{O}^+$. Разработанная методика определения палладия в природных водах позволяет определять палладий методом МС-ИСП в объектах, содержащих мешающие элементы, после пропускания через микроколону, заполненную активированным оксидом алюминия, т.к. степень извлечения меди и иттрия микроколонкой не превышает 30 %. После предварительного концентрирования палладий с микроколони десорбируют раствором KCN . Предел обнаружения Pd при объёме образца, равном 30 мл, составляет 1 нг/л [110].

Кремнезём с привитыми октадецильными группами, модифицированный алюминоном, предложен для концентрирования иридия и рутения и определения содержания данных элементов методом АЭС-ИСП после десорбции 5 мл 0,5 М раствора азотной кислоты. Пределы обнаружения составляют 0,01 мкг/дм³ для иридия и 0,006 мкг/дм³ для рутения [118].

Платину, палладий и золото в воздушной пыли для последующего определения методами АЭС-ИСП и МС-ИСП концентрируют с помощью силикагеля, модифицированного октадецильными группами. Раствор после вскрытия воздушной пыли в присутствии бромида $\text{N-[1-(этоксикарбонил)-пентадецил]-триметиламмония}$ пропускают через колонку, заполненную силикагелем, модифицированным октадецильными группами, благородные металлы элюируют 96 % этанолом, этанол испаряют под инфракрасной лампой, чтобы исключить негативное влияние этанола на индуктивно связанную плазму. Предел обнаружения платины, палладия и золота методом МС-ИСП равен 0,05;

0,09 и 0,1 нг/мл соответственно. Предел обнаружения Pt, Pd и Au методом АЭС-ИСП составляет 5 нг/мл [120].

Для извлечения золота и его 1000-кратного концентрирования используют кремнезём, модифицированный диэтилентриаминными группами. Золото десорбируют с поверхности сорбента раствором пиридина и тиоцианата калия. Предел обнаружения золота методом АЭС-ИСП составляет 0,1 мкг/0,02 г сорбента (0,5 нг/мл при сорбции Au(III) 0,1 г сорбента из 1 л раствора) [121].

Рентгенофлуоресцентный метод. Использование после сорбционного концентрирования рентгенофлуоресцентного метода анализа (РФА) позволяет повысить недостаточную чувствительность данного метода. Для анализа используют твёрдые концентраты. В качестве сорбентов выбирают такие, в составе которых отсутствуют элементы с большими атомными номерами, сорбенты должны быть однородными и легко прессуемыми. Как правило, органические сорбенты лучше удовлетворяют данным требованиям, чем неорганические. Из органических сорбентов используют синтетические иониты, комплексообразующие сорбенты на синтетической или целлюлозной основе, из неорганических - силикагели, стекла с привитыми комплексообразующими группировками.

Кремнезём, химически модифицированный аминопропильными группами, предложен для извлечения иридия и родия с последующим определением методом рентгеновской флуоресценции. Коэффициент концентрирования равен 1000. Предел обнаружения составляет 0,01-0,02 мкг/мл при концентрировании из 1 литра раствора и навеске сорбента, равной 0,3 г [121].

Предварительное концентрирование при определении рения методом рентгеновской флуоресценции позволяет не только снизить предел обнаружения, который обычно составляет 0,05-0,1 %, но и устранить влияние мешающих компонентов, таких как вольфрам, который поглощает флуоресцентное излучение рения и снижает его аналитический сигнал [151]. Разработана методика рентгенофлуоресцентного анализа рения после его сорбционного концентрирования активированным углем из азотнокислых растворов под

воздействием УФ-излучения. Градуировочные зависимости для определения рения сохраняют линейный характер в диапазоне концентраций от 0,5 до 100 мг/л в стандартных растворах и от 0,5 до 5 мг/л в присутствии вольфрама. Методику применяют для определения рения в золоторудном сырье [91].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сорбционные методы широко применяют в сочетании с инструментальными методами анализа. Использование сорбционного концентрирования благородных металлов и рения в качестве стадии пробоподготовки позволяет устранить влияние матричных компонентов, увеличить чувствительность инструментальных методов и повысить надёжность полученных результатов. Для этих целей предложено большое количество сорбентов на основе органических и неорганических матриц с различными функциональными группами, имеющих как преимущества, так недостатки и ограничения в использовании.

Для последующего определения содержания элементов методами, основанными на анализе жидких образцов (спектрофотометрия, ААС, АЭС-ИСП, МС-ИСП) очень важным критерием для выбора сорбента является возможность количественной и быстрой десорбции определяемых компонентов малыми объёмами десорбирующего раствора. К тому же полученный после десорбции раствор должен соответствовать требованиям данных методов анализа, в первую очередь к кислотности растворов.

Методы, основанные на определении элементов непосредственно в фазе сорбента после операции концентрирования (твёрдофазная фотометрия, спектроскопия диффузного отражения, твёрдофазная люминесценция, РФА), имеют преимущества перед методами, требующими перевода определяемых компонентов в раствор, за счёт возможности достижения более высоких коэффициентов концентрирования и отсутствия дополнительной операции - десорбции. Для последующего твёрдофазного определения подходят сорбенты, не

имеющие собственной окраски или люминесценции. Для РФА важным требованием является отсутствие в составе сорбента элементов с большими атомными номерами.

При выборе сорбента необходимо учитывать состав матрицы, метод последующего определения металла, природу аналита, т.к. эффективность извлечения конкретного элемента зависит от того, в какой форме он присутствует в растворе. Используемые для концентрирования сорбенты должны быть механически и химически стойкими, должны обеспечивать избирательность выделения компонентов, обладать достаточной поглотительной способностью.

Сорбционные материалы, представляющие собой линейные полимеры, как правило неустойчивы в кислой и щелочной средах, а также в органических растворителях. Сшитые полимерные сорбенты с гидрофобной матрицей обладают большей химической устойчивостью и механической прочностью. Но вследствие низкой диффузии ионов металлов к функциональным группам, расположенным в объёме сорбента, скорость установления сорбционного равновесия достаточно низкая. К тому же многие органополимерные сорбционные материалы способны восстанавливать ионы благородных металлов до элементарного состояния, что делает количественную десорбцию невозможной. Сорбенты, имеющие макропористую структуру, обладают большими величинами сорбционной ёмкости и лучшими кинетическими свойствами.

Поверхностно модифицированные материалы сочетают в себе химические свойства привитых соединений и физические свойства матрицы. В качестве матрицы для поверхностно модифицированных сорбентов используют как органополимерные материалы, так и неорганические соединения. Сорбенты на основе неорганических оксидов, кремнезёмов в частности, обладают высокой механической прочностью, химической и термической стабильностью, не подвержены набуханию и характеризуются высокой скоростью массопереноса. Синтез химически модифицированных кремнезёмов является сложным и трудоёмким процессом, однако данные сорбенты характеризуются большей устойчивостью по сравнению с нековалентно модифицированными сорбентами,

основным недостатком которых является достаточно слабое закрепление функциональных групп на поверхности, что выражается в вымывании реагента при использовании больших объёмов образцов.

Сорбционные материалы, полученные на основе кремнезёмов, хорошо подходят для предварительного концентрирования с целью последующего спектроскопического определения платиновых металлов, золота, серебра и рения как непосредственно в фазе сорбента, так и в растворах после десорбции. Извлечение ионов металлов химически модифицированными кремнезёмами характеризуется высокими скоростями установления сорбционного равновесия, благодаря поверхностному расположению привитых функциональных групп, а отсутствие собственной окраски и люминесценции делает их пригодными для фотометрического или люминесцентного определения элементов непосредственно в фазе сорбента.

Согласно теории жёстких и мягких кислот и оснований Пирсона, сорбенты, модифицированные функциональными группами, содержащими атомы серы, должны эффективно извлекать ионы благородных металлов, представляющих собой мягкие кислоты. Сорбенты с серосодержащими группами, в отличие от сорбентов с азотсодержащими группами, менее чувствительны к солевому и, в первую очередь, к анионному составу растворов и их кислотности. Наиболее ярко отличие кинетически инертных и кинетически лабильных хлорокомплексов благородных металлов проявляется при их взаимодействии с серосодержащими группами сорбентов, что может использоваться как для их разделения, так и разделения благородных металлов с близкими химическими свойствами.

Поэтому для сорбционного концентрирования и разработки методик сорбционно-фотометрического определения платины, палладия, родия, иридия, рутения, осмия, золота, серебра и рения выбран силикагель, химически модифицированный серосодержащими группами различной природы: дитиокарбаматными, тиодиазолтиольными, меркаптофенилпропилмочевинными и аминобензтиазолпропильными группами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Глава 2. Исходные вещества, аппаратура и техника эксперимента

2.1 Исходные вещества

Исходный раствор Os(VIII) с концентрацией 1,69 мг/мл в серной и хлороводородной кислотах готовили из препарата OsO₄ квалификации «ч.» растворением в 1 М H₂SO₄ и 2 М HCl.

Для приготовления исходных растворов Pt(II), Ir(IV), Os(IV) и Rh(III) растворяли точные навески препаративно синтезированных по методикам [152] соединений K₂[PtCl₄], H₂[IrCl₆], K₂[OsCl₆] и H₃[RhCl₆].

Исходные растворы Ru(III), Pd(II), Pt(IV) с концентрацией 1 мг/мл и Re(VII) с концентрацией 10 мг/мл готовили растворением в 2 М HCl точных навесок коммерческих препаратов (K₂[Ru(H₂O)Cl₅], PdCl₂, H₂[PtCl₆], NH₄ReO₄) квалификации «х.ч.». Растворы Ru(IV) получали непосредственно перед проведением эксперимента окислением Ru(III) перекисью водорода в 6 М HCl.

Исходный раствор Au(III) с концентрацией 5 мг/мл готовили растворением точной навески металлического золота марки ЗлА-1 (99,99 %) в смеси конц. кислот HCl:HNO₃ (3:1) при нагревании [153], затем переводили в хлоридную форму.

Для приготовления исходного раствора Ag(I) с концентрацией 0,5 мг/мл в 6 М HCl растворяли точную навеску металлического серебра марки Ср 999 [154]. Срок годности разбавленных растворов серебра с концентрацией до 100 мкг/мл в 1 М HCl – один месяц. Исходный азотнокислый раствор Ag(I) готовили растворением точной навески нитрата серебра квалификации «х.ч.» в 1 М HNO₃.

Растворы с меньшими концентрациями металлов готовили разбавлением исходных растворами хлороводородной, серной или азотной кислот соответствующих концентраций.

В работе использовали концентрированные серную, хлороводородную и

азотную кислоты квалификации «ос.ч.». Растворы кислот с меньшей концентрацией готовили разбавлением концентрированных дистиллированной водой.

Растворы тиомочевины (2, 5 и 10 %-ные) готовили растворением навесок препарата квалификации «х.ч.» в дистиллированной воде или 1 М HCl.

Раствор хлорида олова(II) (0,2 М) готовили растворением навески препарата $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ «ч.д.а.» в 1 М HCl.

Растворы $1 \cdot 10^{-5}$ - $5 \cdot 10^{-4}$ М тиокетона Михлера готовили растворением навески препарата квалификации «ч.» в 50 %-ном водном растворе этанола.

В качестве основы для синтеза сорбентов использовали силикагель для хроматографии Silicagel 60 фирмы Merck (фракция – 0,1-0,16 мм, удельная поверхность – $270 \text{ м}^2/\text{г}$, средний диаметр пор $\sim 12 \text{ нм}$).

В качестве модификатора поверхности кремнезёма использовали γ -аминопропилтриэтоксисилан, γ -(триэтоксисилан)пропилизоцианат, 2-аминотиофенол, 4-аминотиофенол, сероуглерод фирмы Aldrich, 2-амино-1,3,4-тиодиазол-2-тиол фирмы Fluka.

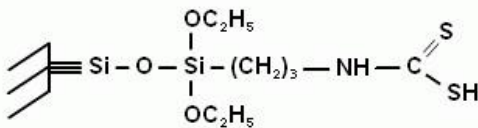
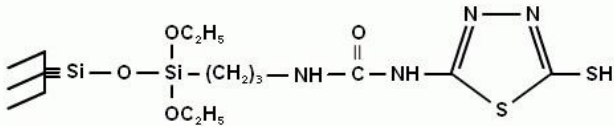
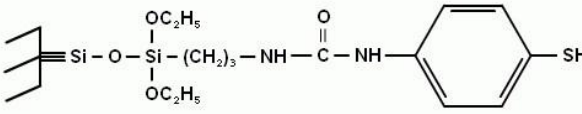
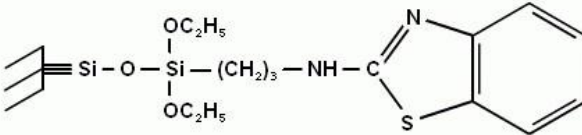
Характеристики кремнезёмов, химически модифицированных дитиокарбаматными (ДТКС), тиодиазолтиольными (ТДТС), меркаптофенилпропилмочевинными (МФС) и аминобензтиазолпропильными (АБТС) группами, приведены в таблице 3.

2.2 Приборы и оборудование

Электронные спектры поглощения растворов регистрировали на спектрофотометре «Cary 100 Scan» (Varian, Австралия).

Для определения содержания металлов в водной фазе использовали атомно-эмиссионный с индуктивно связанной плазмой спектрометр iCAP 6500 Duo (Thermo Scientific, США), операционные параметры работы прибора и условия атомно-эмиссионного определения элементов приведены в таблицах 4 и 5.

Таблица 3. Характеристики химически модифицированных силикагелей

Функциональная группа (обозначение сорбента)	Структура функциональных групп	Концентрация привитых групп, ммоль/г
Дитиокарбаматная (ДТКС)		0,16*
N-(1,3,4 -тиодиазол-2-тиол)-N'-пропилмочевина (ТДТС)		0,13
Меркаптофенилпропилмочевинная (МФС)		0,10
Аминобензтиазолпропильная (АБТС)		0,09

* Для дополнительных исследований был использован сорбент ДТКС с количеством привитых групп, равным 0,08 и 0,20 ммоль/г.

Спектры диффузного отражения в диапазоне 380–720 нм регистрировали на спектрофотокolorиметре «Пульсар» (Химавтоматика, Россия), спектры приведены в координатах $F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R}$ (функция Гуревича-Кубелки-Мунка) – длина волны (нм), где R – коэффициент диффузного отражения.

Таблица 4. Операционные параметры работы атомно-эмиссионного с индуктивно связанной плазмой спектрометра

Мощность радиочастотного генератора	1150 Вт
Охлаждающий поток аргона	12 л/мин
Вспомогательный поток аргона	0,5 л/мин
Распылительный поток аргона	0,7 л/мин
Скорость перистальтического насоса при анализе	60 об/мин
Скорость перистальтического насоса при промывке	100 об/мин
Время промывки	15 с
Время успокоения насоса	5 с
Время интегрирования сигнала	15 с
Режим обзора плазмы	Аксиальный
Число параллельных измерений	3

Спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) регистрировали на ЭПР спектрометре Alexsys 580 (Bruker, Германия).

Термический анализ проводили на синхронном термическом анализаторе STA449 C (Netzsch, Германия), совмещенном с ИК-Фурье спектрометром Nicolet 380 с TGA/FT-IR интерфейсом для анализа газовой фазы. Комплекс позволяет получать данные дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрии (ТГ), а также состав выделяющейся газовой фазы. Из

полученных ИК-спектров строили температурную зависимость оптической плотности для выделяющихся газов. Нагрев образца проводили в платиновом тигле от 30 до 760 °С со скоростью 10 °С/мин, продувку воздухом осуществляли со скоростью 50 мл/мин.

Таблица 5. Условия атомно-эмиссионного определения элементов

Элемент	Определение методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой	
	Длина волны, нм	Предел обнаружения, мкг/л
Pt	214,4	0,68
Pd	340,4	0,53
Rh	343,4	0,80
Ir	224,2	0,57
Ru	267,8	0,34
Au	242,7	0,30
Ag	328,0	0,10
Os	228,2	0,68

ИК-спектры сорбентов регистрировали в диапазоне 400–4000 см⁻¹, с разрешением 4 см⁻¹ на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 6700 (Thermo scientific, США) с приставкой Smart Orbit.

Электронно-микроскопические исследования проводили в обратно-отражённых электронах с помощью низковакуумного сканирующего электронного микроскопа ТМ-3000 (Hitachi, Япония) со встроенным энергодисперсионным спектрометром и системой микрорентгеноспектрального анализа Qantax-70 (Bruker, Германия). SEM изображения получали в обратно-отражённых электронах при ускоряющем напряжении 15 кВ.

Интенсивность люминесценции регистрировали на установке, собранной на базе монохроматора МДР-4, позволяющей проводить измерения при 77 К. В качестве источника возбуждения использовали ртутно-кварцевую лампу СВД-120А со светофильтром УФС-2.

Сорбцию при различных температурах проводили в термостатированных пробирках, укрепленных в ячейках механического встряхивателя WU-4 и соединённых с помощью резинового шланга с термостатом UTU-2 (Horyzont, Польша).

Прокачивание растворов через наполненную сорбентом термостатируемую микроколону высотой 5 см и диаметром 3 мм осуществляли с помощью перистальтического насоса MasterFlexL/S (Cole-Parmer Instruments Company, США).

При исследовании сорбции Os(VIII) из газовой фазы использовали дистилляционный аппарат (рисунок 14), состоящий из дистилляционной колбы (1) с капельной воронкой (2) и термометром (3) и последовательно соединённых с ней приёмников (4), последний из которых присоединяли к водоструйному насосу. При исследовании сорбционного выделения осмия из газовой фазы между дистилляционной колбой и первым приёмником подсоединяли кварцевый патрон (5) с пористыми стеклянными перегородками (6), между которыми помещали сорбент (7). Необходимая герметичность всей системы достигалась применением шлифов. Нагревание осуществляли с помощью колбонагревателя (8). Скорость газового потока через установку в диапазоне 0,04–1,0 л/мин измеряли ротаметром (9).

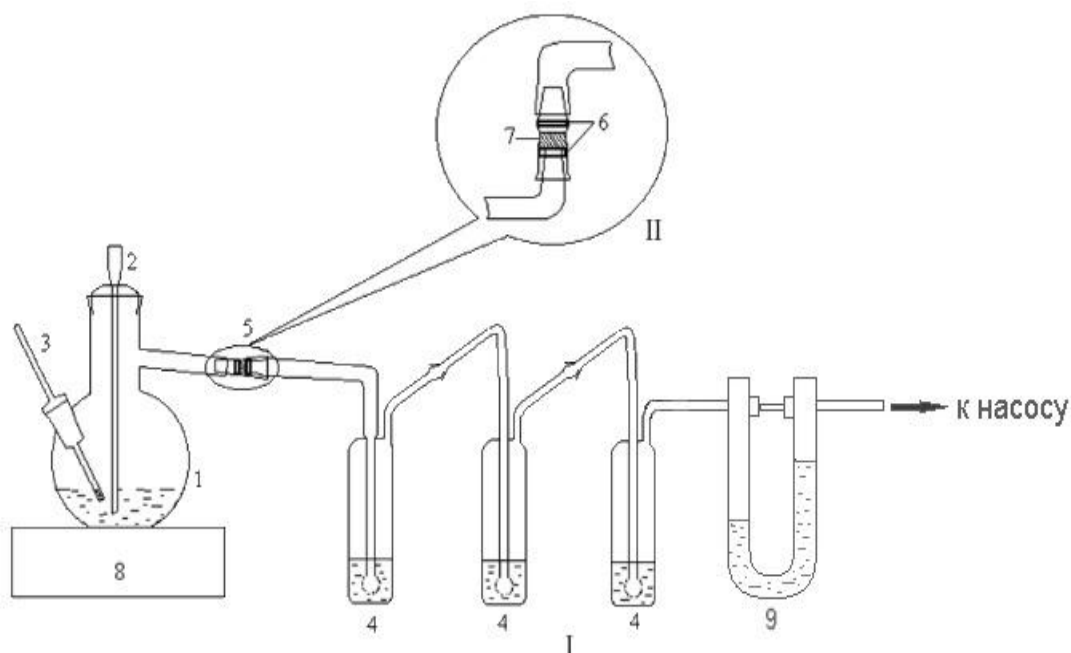


Рисунок 14. Аппарат для дистилляции и улавливания осмия.

2.3 Методика эксперимента

Методики синтеза химически модифицированных кремнезёмов.

Перед синтезом исходный силикагель сушили в течение 6 часов при 200 °С.

Синтез ДТКС осуществляли в 2 стадии. На первой стадии проводили химическое модифицирование силикагеля аминопропильными группами взаимодействием силикагеля с γ -аминопропилтриэтоксисиланом по методике [155]. Затем 85 г полученного аминопропилсиликагеля переносили в реактор, снабжённый мешалкой, и приливали 200 мл абсолютного этанола. Приливали раствор сероуглерода в абсолютном этиловом спирте (7,1 мл CS_2 в 20 мл $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) и раствор NaOH (3,5 г) в 70 мл этанола. Смесь перемешивали 3 часа при комнатной температуре. Полученный ДТКС отделяли от раствора фильтрованием, промывали тремя порциями по 50 мл этанола, помещали в круглодонную колбу и вакуумировали (15 мм рт.ст.) при комнатной температуре для удаления избытка сероуглерода. После этого ДТКС промывали в течение 24 часов в аппарате Сокслета абсолютным этанолом и сушили при 60-70 °С под вакуумом (15 мм.рт.ст.) [156].

ТДТС получали в реакторе объёмом 500 см³ с мешалкой и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой. Синтез ТДТС проводили закреплением на поверхности силикагеля модификатора, полученного взаимодействием γ -(триэтоксисилан)пропилизоцианата с 2-амино-1,3,4-тиодиазол-2-тиолом [157]. Силикагель массой 20 г помещали в реактор и добавляли к нему 100 см³ толуола, при постоянном перемешивании приливали 0,03 моля γ -(триэтоксисилил)пропилизоцианата и 0,0315 моля 2-амино-1,3,4-тиодиазол-2-тиола, растворённого в горячем толуоле. Смесь кипятили в течение 12 часов при постоянном перемешивании.

МФС и АБТС синтезировали по методике, аналогичной методике получения ТДТС, но для взаимодействия с γ -(триэтоксисилан)-пропилизоцианатом использовали 4-аминотиофенол и 2-аминотиофенол соответственно.

Сорбция в статическом режиме. При комнатной и повышенной температурах необходимое количество металла в виде раствора в хлороводородной, серной или азотной кислоте вводили в пробирку с притёртой пробкой объёмом 20 мл, добавляли HCl, H₂SO₄ или HNO₃ для создания необходимой кислотности, воду до общего объёма 10 мл, вносили 0,1 г сорбента, сосуд плотно закрывали и встряхивали в течение 3 – 80 мин.

После сорбции сорбенты отделяли декантацией, помещали во фторопластовую кювету и регистрировали спектры диффузного отражения поверхностных комплексов металлов.

Количество сорбированного металла находили по разности концентраций до и после сорбции. Содержание Os(VIII) и Re(VII) в растворах определяли фотометрически по реакции с тиомочевинной при 480 [158] и 390 [159] нм соответственно. Содержание платины, палладия, родия, иридия, рутения, золота и серебра, а также осмия в водной фазе при групповом извлечении определяли атомно-эмиссионным методом с индуктивно связанной плазмой.

Сорбция в динамическом режиме. Растворы металлов объёмом от 10 мл до

200 мл пропускали через нагретую до необходимой температуры термостатируемую микроколону, содержащую 0,1 г сорбента, со скоростью потока 0,5-5 мл/мин.

Десорбция в статическом режиме. Раствор после сорбционного концентрирования отделяли от сорбента декантацией, промывали сорбент 1 М HCl, добавляли 5 % или 10 %-ный раствор тиомочевина в 1 М HCl и перемешивали в течение 20 мин при комнатной или повышенной температуре. В отделённом декантацией от сорбента растворе определяли содержание элементов атомно-эмиссионным с индуктивно связанной плазмой методом.

Десорбция элементов в динамическом режиме осуществлялась пропусканием через микроколону с сорбентом 10 мл 5 % или 10 %-ного раствора тиомочевина в 1 М HCl. В десорбирующем растворе содержание металлов определяли атомно-эмиссионным с индуктивно связанной плазмой методом.

Сорбция Os(VIII) из газовой фазы. В дистилляционную колбу вводили необходимое количество раствора OsO₄, концентрированной серной или хлороводородной кислоты для создания необходимой кислотности и воду до 100 мл. В разборный патрон помещали 0,2 г сорбента и собирали аппарат (рисунок 14). Устанавливали скорость газового потока 0,5–3 л/мин и нагревали колбу до 100 °С. Через капельную воронку порциями по 1 мл вводили 4 мл 30 %-ного раствора H₂O₂ и осуществляли дистилляцию осмия в течение 10–80 мин. В процессе улавливания осмия из газовой фазы слой сорбента, расположенный на пути газового потока, окрашивается сильнее, чем последующие слои. Поэтому после окончания отгонки сорбент перемешивали, переносили во фторопластовую кювету и регистрировали спектры диффузного отражения. О количестве отогнанного осмия судили по окрашиванию растворов в приёмниках, которые служили в качестве контрольных и заполнялись 2 %-ным раствором тиомочевина в 1 М H₂SO₄.

Получение разнолигандных комплексов Pt(II), Pd(II) и Ag(I) с тиокетоном Михлера на поверхности химически модифицированного дитиокарбаматными и аминобензтиазолпропильными группами кремнезёма. Образцы сорбента после

сорбции Pt(IV), Pd(II) или Ag(I) промывали 10,0 мл дистиллированной воды. Затем к сорбенту приливали 10,0 мл $1 \cdot 10^{-5}$ - $5 \cdot 10^{-4}$ М раствора тиокетона Михлера (ТКМ) в 50 %-ном растворе этилового спирта, перемешивали в течение 1 минуты. Для удаления адсорбированного ТКМ образцы промывали 10,0 мл 50 %-го этанола.

2.4 Исследование термической устойчивости сорбентов ДТКС, ТДТС, МФС и АБТС методами дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа

При нагревании сорбента ДТКС в диапазоне температур 40-110 °С выделяется вода, что приводит к потере массы на 3,4 %. При дальнейшем нагревании сорбента происходит разложение органических соединений, находящихся на поверхности силикагеля. Выделение сернистого газа происходит при нагревании в диапазоне температур 110-220 °С. При дальнейшем нагревании до 260-360 °С выделяется CNS (COS), при 300-400 °С – вода, аммиак и сернистый газ, при 320-700 °С – углекислый газ. Выделение CO₂ происходит в две стадии: при 320-440 °С – за счёт разложения органической части; при 440-700 °С – за счёт выгорания карбонизированных остатков. При разложении в диапазоне температур 260-460 °С происходит потеря массы 4,2 %. Окисление органической части происходит с выделением тепла, максимум процесса выделения тепла находится при 352,0 °С (рисунок 15).

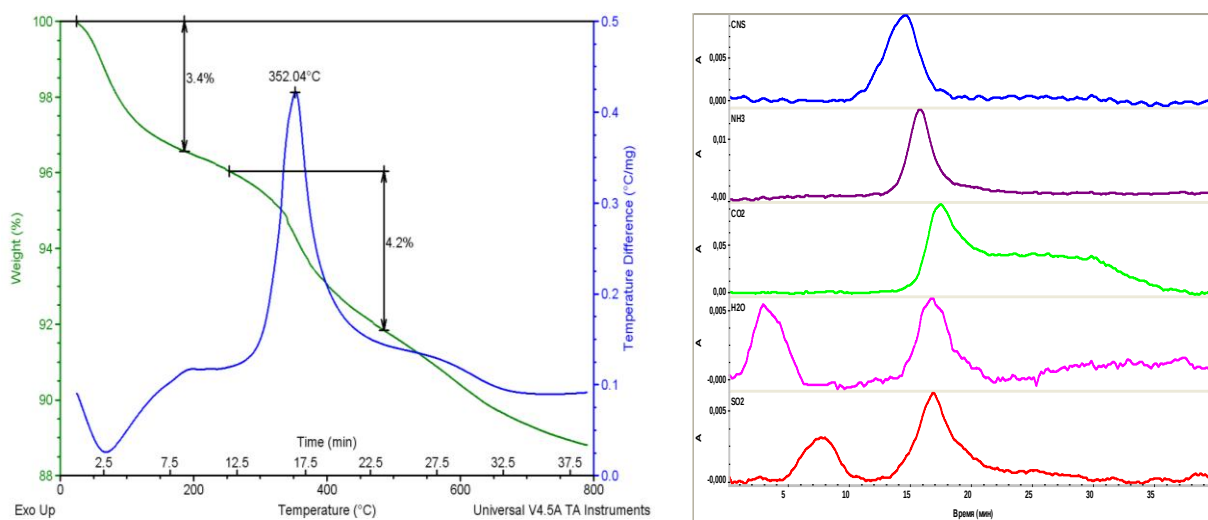


Рисунок 15. ТГА и ДСК сорбента ДТКС

Нагревание сорбента ДТКС в диапазоне температур 40-140 °С приводит к выделению воды и потере массы на 2,6 %. Сернистый газ выделяется при 110-220 °С. При дальнейшем нагревании до 260-360 °С происходит выделение CNS (COS), при 300-400 °С – воды, аммиака, сернистого газа и синильной кислоты. В диапазоне температур 320-670 °С происходит выделение углекислого газа в две стадии: при 320-440 °С – за счёт разложения органической части; при 440-670 °С – за счёт выгорания карбонизированных остатков. При разложении в диапазоне температур 260-460 °С происходит потеря массы 3,5 %. Окисление органической части происходит с выделением тепла, максимум процесса выделения тепла находится при 357,7 °С (рисунок 16).

При нагревании сорбента МФС в диапазоне температур 25-175 °С происходит выделение воды и потеря массы на 3,4 %. В диапазоне температур 200-700 °С происходит выделение углекислого газа, при 280-400°С выделяются вода, анилин и аммиак; при 280-670 °С – сернистый газ. Окисление органической части и карбонизированных остатков происходит с выделением тепла, максимумы процессов выделения тепла находятся при 334,2 °С и 561,8 °С соответственно. Общее содержание органической части составляет 13,9 % (рисунок 17).

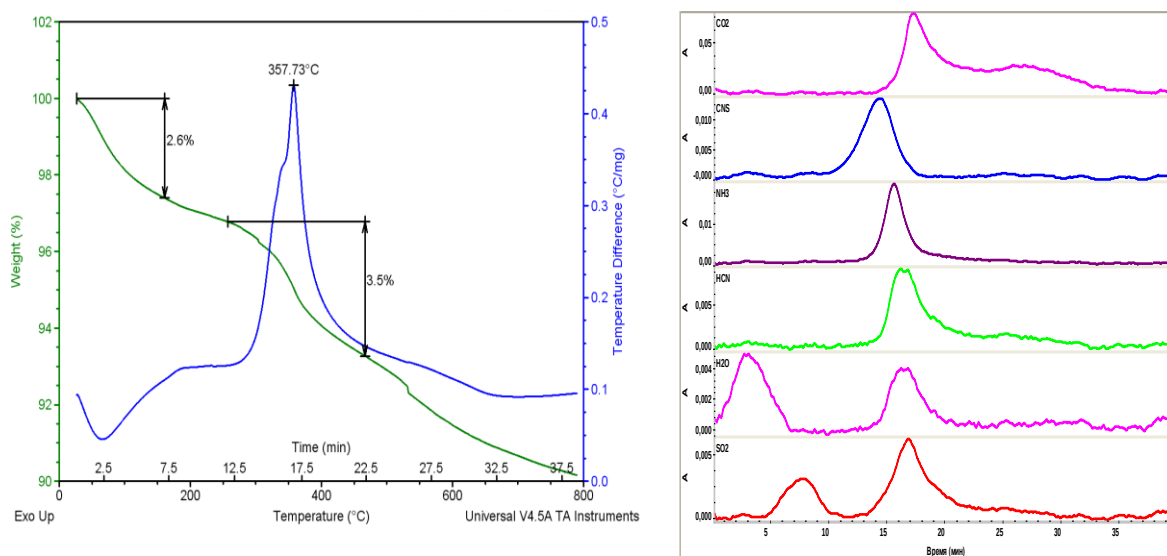


Рисунок 16. ТГА и ДСК сорбента ТДТС

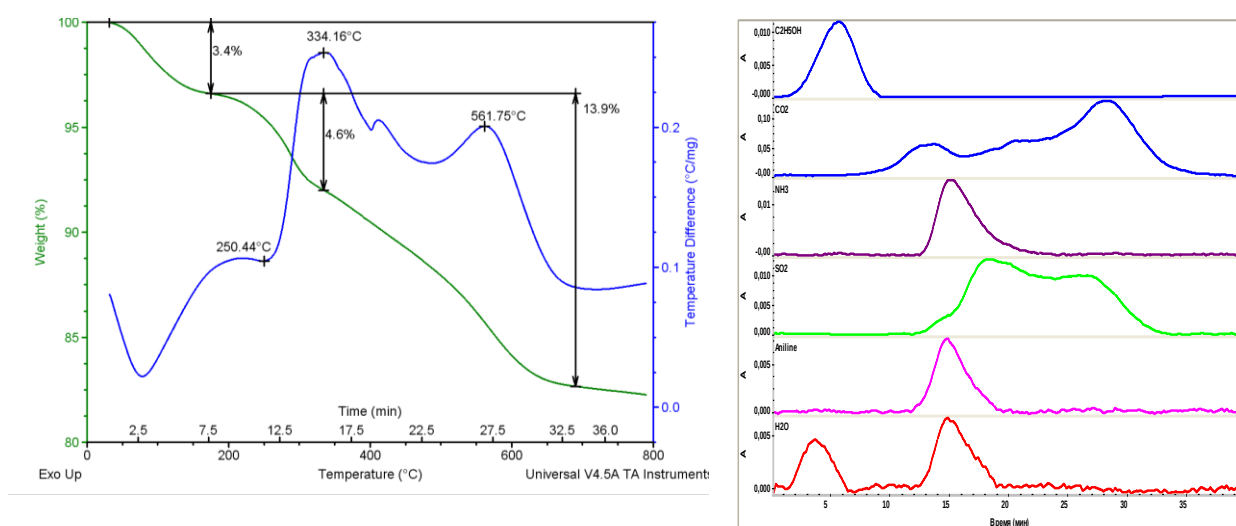


Рисунок 17. ТГА и ДСК сорбента МФС

Нагревание образца АБТС в диапазоне температур 25-180 °С приводит к выделению воды, содержание которой составляет 4,8 %. При 250-660 °С выделяется углекислый газ, при 310-400 °С выделяются вода, ацетальдегид, синильная кислота и аммиак. В диапазоне температур 320-620 °С происходит выделение сернистого газа. Окисление органической составляющей происходит с выделением тепла, максимум процесса находится при 339,9 °С. Общее содержание органической части составляет > 5,9 % (рисунок 18).

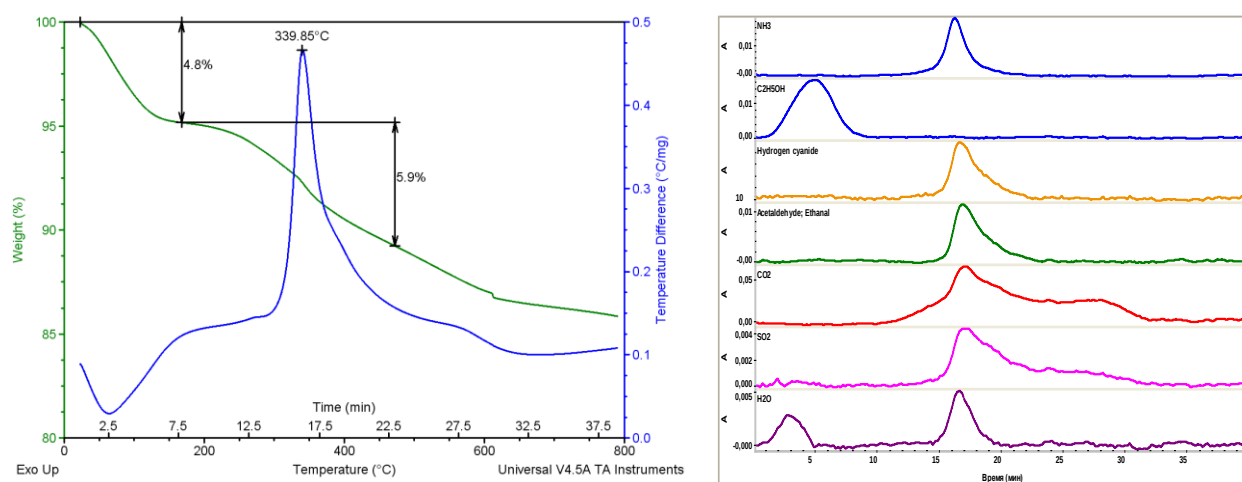


Рисунок 18. ТГА и ДСК сорбента АБТС

2.5 Исследование гидролитической устойчивости сорбентов ДТКС, ТДТС, МФС и АБТС

Сорбция хлорокомплексов кинетически инертных платиновых металлов силикагелями, химически модифицированными меркаптопропильными группами и группами производных тиомочевины, достигается в растворах хлороводородной кислоты (1-3 М) и при повышенной температуре (95 °С) в течение длительного времени контакта фаз (30-40 мин) [128, 140]. Как следует из раздела 2.4, функциональные группы сорбентов термически устойчивы при температурах до 120 °С. Однако, длительное нагревание сорбентов в растворах хлороводородной кислоты может приводить к разрушению привитого поверхностного слоя. Для исследования гидролитической устойчивости (на примере сорбента ДТКС) сорбент помещали в 2 М HCl, нагревали до 95 °С и интенсивно перемешивали в течение 2 часов. Через каждые 0,5 ч отбирали аликвоту раствора и определяли в нём содержание серы методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на длине волны 180,7 нм. Содержание серы в растворе пропорционально количеству групп, перешедших в раствор в результате разрушения привитого поверхностного слоя. Как видно из рисунка 19, нагревание сорбента в 2 М HCl в течение 1,5 ч не приводит к появлению серосодержащих

групп в растворе. На основании данных результатов можно сделать вывод о достаточно высокой гидролитической устойчивости сорбентов в течение времени, необходимого для сорбционного концентрирования платиновых металлов. Увеличение времени контакта сорбента с раствором 2 М HCl до 2 ч приводит к разрушению 30 % поверхностных функциональных групп.

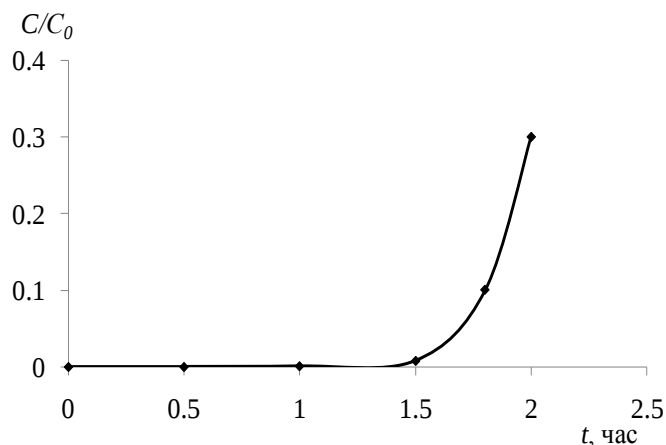


Рисунок 19. Зависимость количества функциональных групп сорбента ДТКС, подвергшихся гидролитическому разрушению от времени контакта фаз; 0,1 сорбента, 2 М HCl, V = 10 мл, 95 °С

2.6 ИК-спектроскопическое исследование сорбентов ДТКС, ТДТС, МФС и АБТС

На изученных образцах сорбентов ДТКС, ТДТС, МФС и АБТС наблюдаются интенсивные полосы 3000 – 3700, 1640, 1080, 510 см⁻¹ и менее интенсивные при 2000, 1870, 950, 850 см⁻¹, которые относятся к колебаниям атомных групп кремнезёма и гидроксильных групп (рисунок 20). Так широкая интенсивная полоса в диапазоне 3000 – 3700 см⁻¹ и полоса 1640 см⁻¹ относится к колебаниям группы –О–Н адсорбированной воды на поверхности кремнезёма, полосы 2000 и 1870 см⁻¹ – относят к обертонам валентных колебаний кремний-кислород кремнезёмной матрицы, полоса 1080 см⁻¹ к колебаниям –Si–O–Si– группы, полоса 510 см⁻¹ к колебаниям –Si–O– группы.

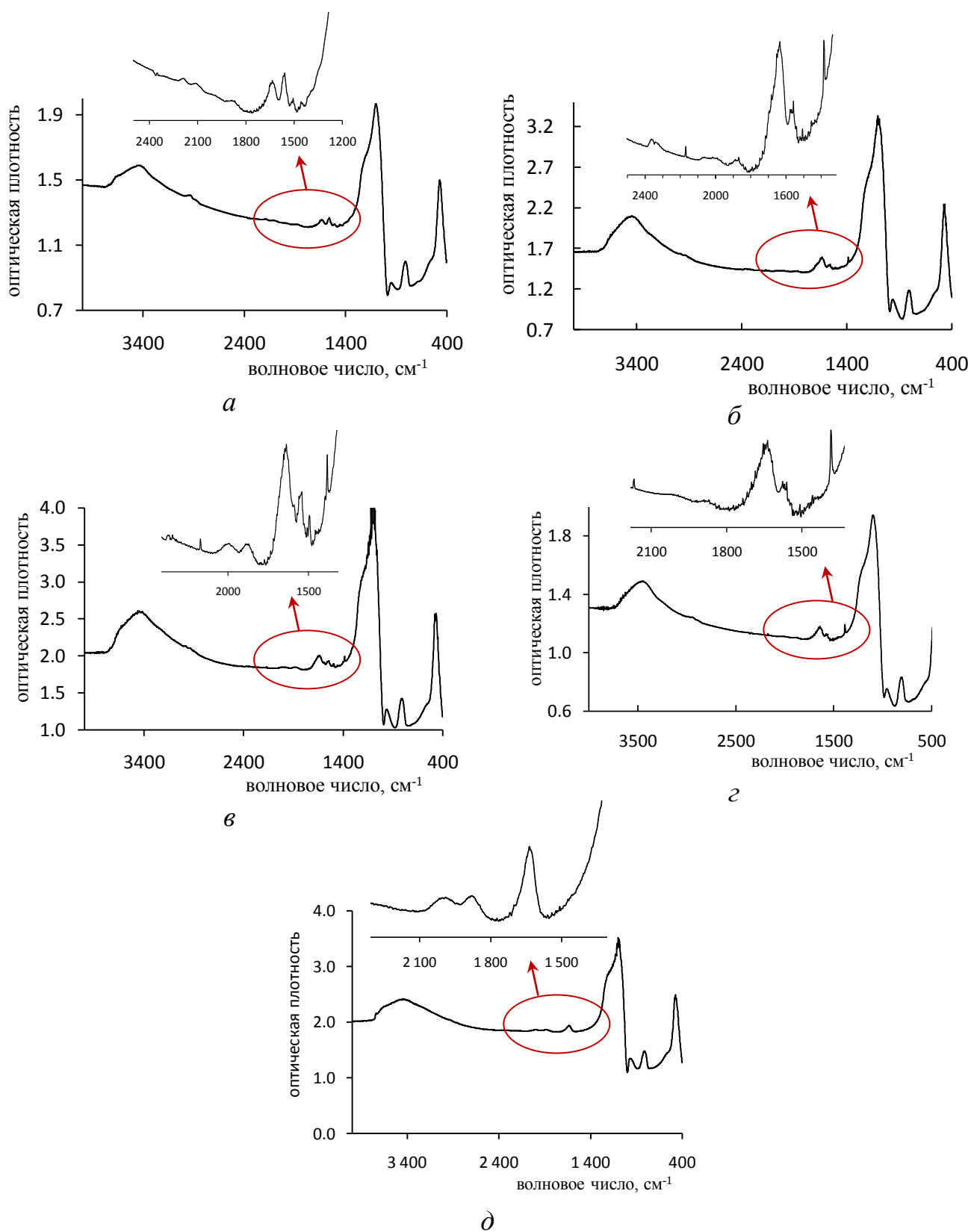


Рисунок 20. ИК-спектры сорбентов ДТКС (*a*), ТДТС (*б*), МФС (*в*), АБТС (*г*), немодифицированного силикагеля (*д*).

В ИК-спектрах сорбентов ДТКС, ТДТС, МФС и АБТС имеются полосы при 2978, 2935, 2890 см^{-1} , относящиеся к валентным колебаниям $-\text{CH}_2$ -групп, полоса при 1380 см^{-1} соответствует перекрёстным деформационным колебаниям $-\text{CH}_2$ -группы, 1540 см^{-1} может быть отнесена к колебаниям вторичного амида $-\text{C}-\text{N}$ и деформационному колебанию $-\text{N}-\text{H}$ группы.

В ИК-спектрах сорбентов ТДТС и МФС полоса 2580 см^{-1} относится к $-\text{S}-\text{H}$ группе. Слабая полоса в виде плеча 1570 см^{-1} в спектрах сорбентов ТДТС, МФС и АБТС относится к колебаниям группы $-\text{C}=\text{C}-$ и $-\text{N}=\text{N}-$ углеродного кольца.

Для сорбента ДТКС полоса 2170 см^{-1} отнесена к колебаниям $-\text{NH}-\text{C}-$ группы, полоса при 620 см^{-1} может быть отнесена к $-\text{C}-\text{S}$ группе, для которой должна быть полоса и 740 см^{-1} , перекрываемая в данном случае полосой 750 см^{-1} .

В ИК-спектрах сорбента ТДТС наблюдается полоса 1690 см^{-1} , относящаяся к карбонильной группе ароматического бензальдегида; 1600, 1580, 1450 см^{-1} – полосы поглощения бензольного кольца, поглощение при 1580 см^{-1} указывает на сопряжение бензольного кольца с ненасыщенной группировкой, интенсивное поглощение в области ниже 900 см^{-1} приписывается деформационным колебаниям $\text{C}-\text{H}$ ароматического кольца.

Глава 3. Закономерности сорбционного концентрирования платиновых металлов, Au(III), Ag(I) и Re(VII) силикагелем, химически модифицированным дитиокарбаматными, тиодиазолтиольными, меркаптофенилпропилмочевинными и аминобензтиазолпропильными группами

Ионы платиновых металлов, золота, серебра и рения обладают сродством к донорным атомам азота и серы, способным образовывать донорно-акцепторные связи. С серосодержащими органическими лигандами платиновые металлы образуют устойчивые комплексные соединения за счёт незаполненных d-орбиталей иона металла и способными образовывать π -дативную связь с атомом серы [158, 159]. Серосодержащие органические реагенты могут содержать в своём составе тионную, тиольную и циклическую серу. Представляет интерес сравнение сорбционных свойств по отношению к благородным металлам сорбентов с функциональными группами, содержащими в своём составе донорные атомы серы различной природы. Функциональные группы сорбентов ДТКС, ТДТС, МФС содержат тиольный атом серы. Второй атом серы дитиокарбаматного сорбента является тионным, в то время как у тиодиазолтиольного сорбента он включён в гетероцикл с диазогруппировкой, в гетероцикл включён единственный атом серы функциональной группы аминобензтиазолпропильного сорбента.

3.1 Сорбция Au(III), Pd(II), Pt(II) и Pt(IV) сорбентами ДТКС, ТДТС, МФС и АБТС из растворов хлороводородной кислоты, Ag(I) из растворов хлороводородной и азотной кислот

Сорбент ДТКС количественно (со степенью извлечения ≥ 98) извлекает Au(III) из 0,5-4 М, Pt(II) из 0,5-3 М, Pt(IV) из 0,5-2 М, Pd(II) из 0,5-1 М растворов HCl со временем установления сорбционного равновесия, не превышающим 5 мин. При увеличении концентрации HCl до 4 М степень извлечения Pt(II,IV)

уменьшается до 95-96 %, Pd(II) до 89 %. Ag(I) не извлекается из 1-4 М растворов HCl (рисунок 21).

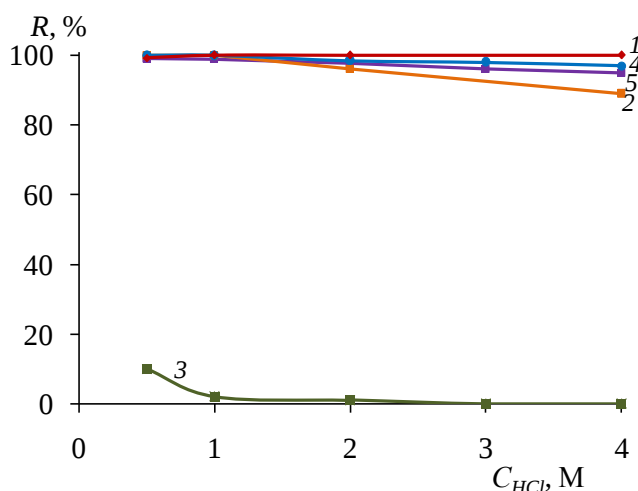


Рисунок 21. Зависимости степени извлечения Au(III) (1), Pd(II) (2), Ag(I) (3), Pt(II) (4), Pt(IV) (5) сорбентом ДТКС от концентрации HCl;

$t=30$ мин; $C_{Me}=2,5$ мкг/мл; $V=10$ мл; 0,1г сорбента

Время установления сорбционного равновесия при извлечении сорбентом ТДТС Au(III), Ag(I), Pd(II) и Pt(II) не превышает 5 мин. Сорбент ТДТС количественно извлекает (степень извлечения ≥ 98) Au(III), Pd(II) и Pt(II) из 0,5-4 М растворов хлороводородной кислоты, Ag(I) из 1-2 М растворов HCl. При увеличении концентрации HCl до 4 М степень извлечения Ag(I) падает до 80 %. Количественное извлечение Pt(IV) достигается при повышенной температуре (95 °C) из 0,5-4 М растворов HCl. При извлечении Pt(IV) при комнатной температуре максимальная степень извлечения, равная 88 %, наблюдается в 1-2 М растворах хлороводородной кислоты, с увеличением концентрации HCl степень извлечения Pt(IV) падает до 75 %. Увеличение температуры до 95 °C приводит к уменьшению времени установления сорбционного равновесия с 30 до 10 минут (рисунки 22, 23).

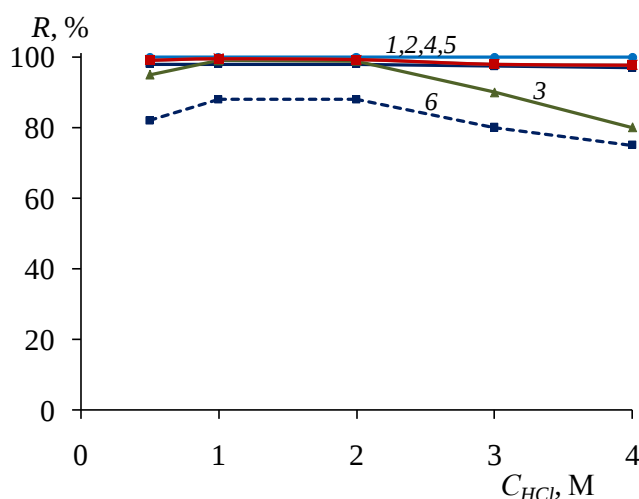


Рисунок 22

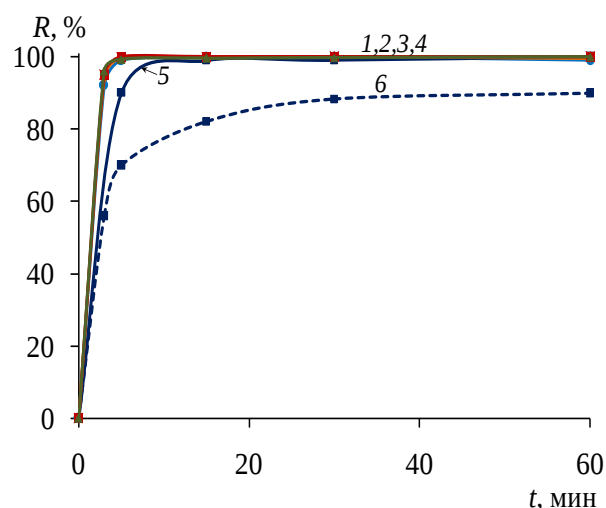


Рисунок 23

Рисунок 22. Зависимости степени извлечения Au(III) (1), Pd(II) (2), Ag(I) (3), Pt(II) (4), Pt(IV) (5,6) сорбентом ТДТС от концентрации HCl;

$t=30$ мин; T , °C: 25 (1-4,6), 95 (5); $C_{Me}=2,5$ мкг/мл; $V=10$ мл; 0,1 г сорбента

Рисунок 23. Зависимости степени извлечения Au(III) (1), Pd(II) (2), Ag(I) (3), Pt(II) (4), Pt(IV) (5,6) сорбентом ТДТС от времени контакта фаз при сорбции из 1 М растворов HCl;

T , °C: 25 (1-4,6), 95 (5); $C_{Me}=2,5$ мкг/мл; $V=10$ мл; 0,1 г сорбента

При комнатной температуре сорбент МФС количественно извлекает Au(III) из 1-4 М растворов HCl и Pd(II) из 0,5-4 М растворов хлороводородной кислоты со временем установления сорбционного равновесия, не превышающим 5 мин. Степень извлечения Pt(II), Pt(IV) и Ag(I) при 25 °C не превышает 92, 41 и 82 % соответственно при времени контакта фаз, равном 60 мин, максимальная степень извлечения наблюдается в 1 М HCl для Pt(II), в 1-2 М HCl для Pt(IV) и в 0,5 М HCl для Ag(I). При повышенной температуре (95 °C) Pt(II) извлекается МФС количественно из 0,5-4 М растворов HCl, Pt(IV) из 0,5-1 М растворов HCl, время установления сорбционного равновесия не превышает 30 мин.

В реакциях замещения лигандов кинетически инертных хлоридных комплексов платиновых металлов в качестве лабилизирующего агента наиболее часто используют хлорид олова(II). С хлоридом олова(II) Pt(IV) образует в

растворах HCl лабильные оловохлоридные комплексы платины(II) $[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_5]^{3-}$, $[\text{PtCl}_2(\text{SnCl}_3)_2]^{2-}$ [158, 160]. Сорбент МФС в присутствии SnCl_2 количественно извлекает Pt(IV) из 0,5-4 М растворов хлороводородной кислоты со временем установления сорбционного равновесия, равным 5 мин (рисунки 24, 25).

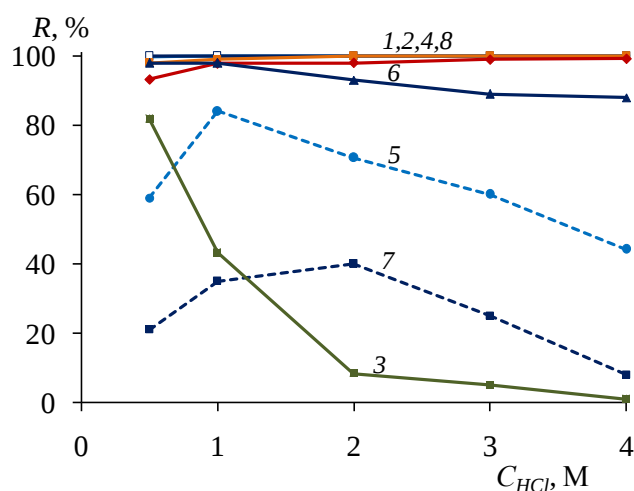


Рисунок 24

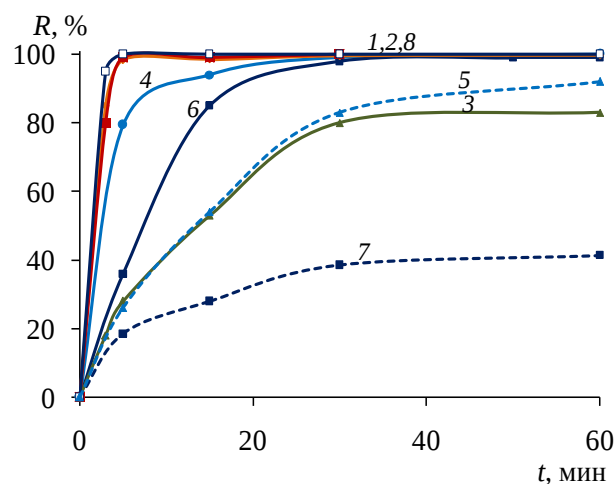


Рисунок 25

Рисунок 24. Зависимости степени извлечения Au(III) (1), Pd(II) (2), Ag(I) (3), Pt(II) (4,5), Pt(IV) (6-8) сорбентом МФС от концентрации HCl;

$t = 30$ мин; $T, ^\circ\text{C}$: 25 (1-3,5,7), 95 (4,6,8); $C_{\text{SnCl}_2} = 0,025$ М (8); $C_{\text{Me}} = 2,5$ мкг/мл; $V = 10$ мл; 0,1 г сорбента

Рисунок 25. Зависимости степени извлечения Au(III) (1), Pd(II) (2), Ag(I) (3), Pt(II) (4,5), Pt(IV) (6-8) сорбентом МФС от времени контакта фаз;

$C_{\text{HCl}}, \text{М}$: 0,5 (3), 1 (1,2,4-8); $T, ^\circ\text{C}$: 25 (1-3,5,7), 95 (4,6,8); $C_{\text{SnCl}_2} = 0,025$ М (8); $C_{\text{Me}} = 2,5$ мкг/мл; $V = 10$ мл; 0,1 г сорбента

При комнатной температуре не наблюдается количественное извлечение Au(III), Ag(I), Pd(II), Pt(II) и Pt(IV) сорбентом АБТС. Максимальная степень извлечения Au(III) составляет 94-96 %, Pd(II) - 90 %, Pt(II), Pt(IV) – 8-13 % при сорбции из 0,5-1 М HCl, Ag(I) – 9 % при сорбции из 0,5 М HCl. При температуре 95 $^\circ\text{C}$ сорбент АБТС количественно извлекает Au(III), Pt(II,IV) из 0,5-1 М HCl со временем установления сорбционного равновесия, равным 15 и 30 мин соответственно, увеличение концентрации HCl до 4 М снижает степень

извлечения Au(III), Pt(II) и Pt(IV) до 44, 57 и 36 % соответственно. При температуре 95 °С наблюдается количественное извлечение Pd(II) сорбентом АБТС при сорбции из 0,5 М HCl, время установления сорбционного равновесия равно 30 мин. В присутствии хлорида олова(II) и при 95 °С Pt(IV) и Pd(II) извлекаются количественно (степень извлечения ≥ 98 %) из 0,5-4 М растворов HCl со временем установления сорбционного равновесия, равным 5 мин (рисунки 26, 27).

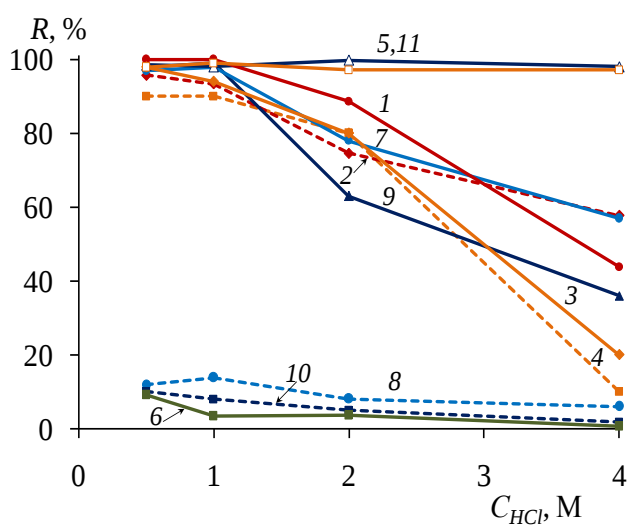


Рисунок 26

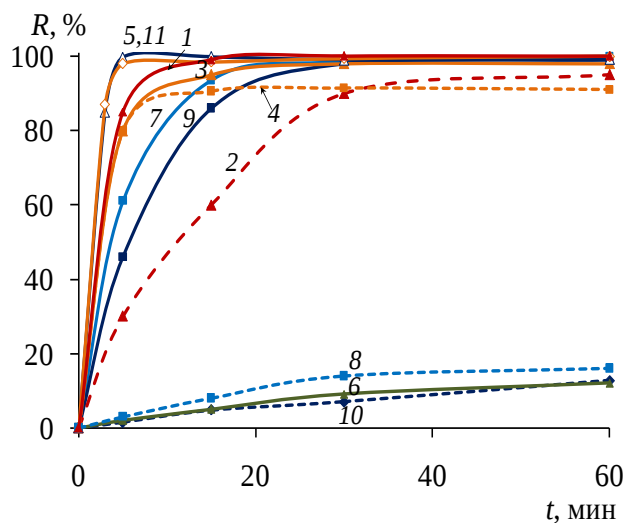


Рисунок 27

Рисунок 26. Зависимости степени извлечения Au(III) (1,2), Pd(II) (3-5), Ag(I) (6), Pt(II) (7,8), Pt(IV) (9-11) сорбентом АБТС от концентрации HCl;

t мин: 30 (1-8,10,11), 60 (9); T , °С: 25 (2,4,6,8,10), 95 (1,3,5,7,9,11); $C_{SnCl_2}=0,025$ М (5,11); $C_{Me}=2,5$ мкг/мл; $V=10$ мл; 0,1 г сорбента

Рисунок 27. Зависимости степени извлечения Au(III) (1,2), Pd(II) (3-5), Ag(I) (6), Pt(II) (7,8), Pt(IV) (9-11) сорбентом АБТС от времени контакта фаз при сорбции из 0,5 М растворов HCl;

T , °С: 25 (2,4,6,8,10), 95 (1,3,5,7,9,11); $C_{SnCl_2}=0,025$ М (5,11); $C_{Me}=2,5$ мкг/мл; $V=10$ мл; 0,1г сорбента

Количественное извлечение Ag(I) ДТКС, ТДТС и МФС наблюдается из 0,5-3 М, АБТС – из 0,5-2 М растворов азотной кислоты. Время установления

сорбционного равновесия не превышает 5 минут в случае извлечения Ag(I) ТДТС, 10 минут для ДТКС и МФС, 20 мин для АБТС (рисунки 28, 29).

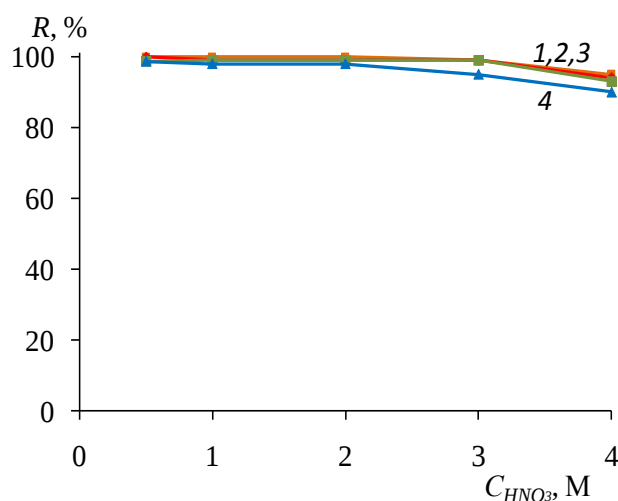


Рисунок 28

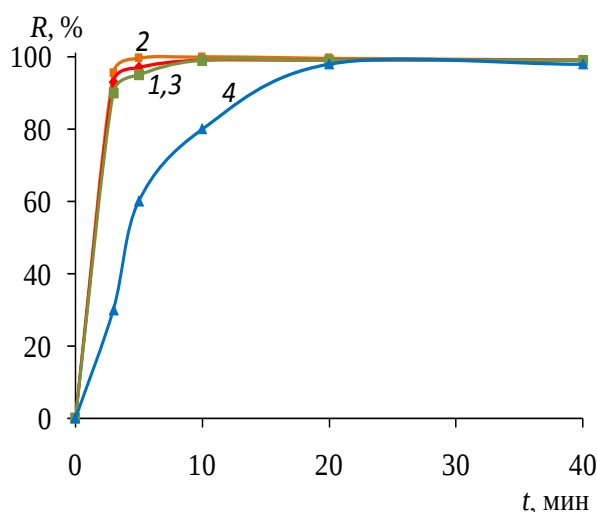


Рисунок 29

Рисунок 28. Зависимости степени извлечения Ag(I) сорбентами ДТКС (1), ТДТС (2), МФС (3), АБТС(4) от концентрации HNO_3 ;

$t=30$ мин; $C_{Ag}=2,5$ мкг/мл; $V=10$ мл; 0,1 г сорбента

Рисунок 29. Зависимости степени извлечения Ag(I) сорбентами ДТКС (1), ТДТС (2), МФС (3), АБТС(4) от времени контакта фаз при сорбции из 1 М растворов HNO_3 ;

$C_{Ag}=2,5$ мкг/мл; $V=10$ мл; 0,1 г сорбента

Из горизонтальных участков изотерм сорбции (рисунок 30) в условиях количественного извлечения металлов была определена сорбционная ёмкость сорбентов ДТКС, ТДТС, МФС и АБТС по отношению к Au(III), Pd(II), Ag(I), Pt(II) и Pt(IV), результаты представлены в таблице 6. Сорбционная ёмкость ДТКС, ТДТС, МФС, АБТС по Pt(II) составляет 0,16; 0,13; 0,10 и 0,11 ммоль/г соответственно, что в два раза больше сорбционной ёмкости, полученной по Pt(IV) для данных сорбентов (0,08; 0,06; 0,06; 0,05 ммоль/г соответственно), это связано с восстановлением Pt(IV) до Pt(II) в процессе взаимодействия с функциональными группами сорбентов.

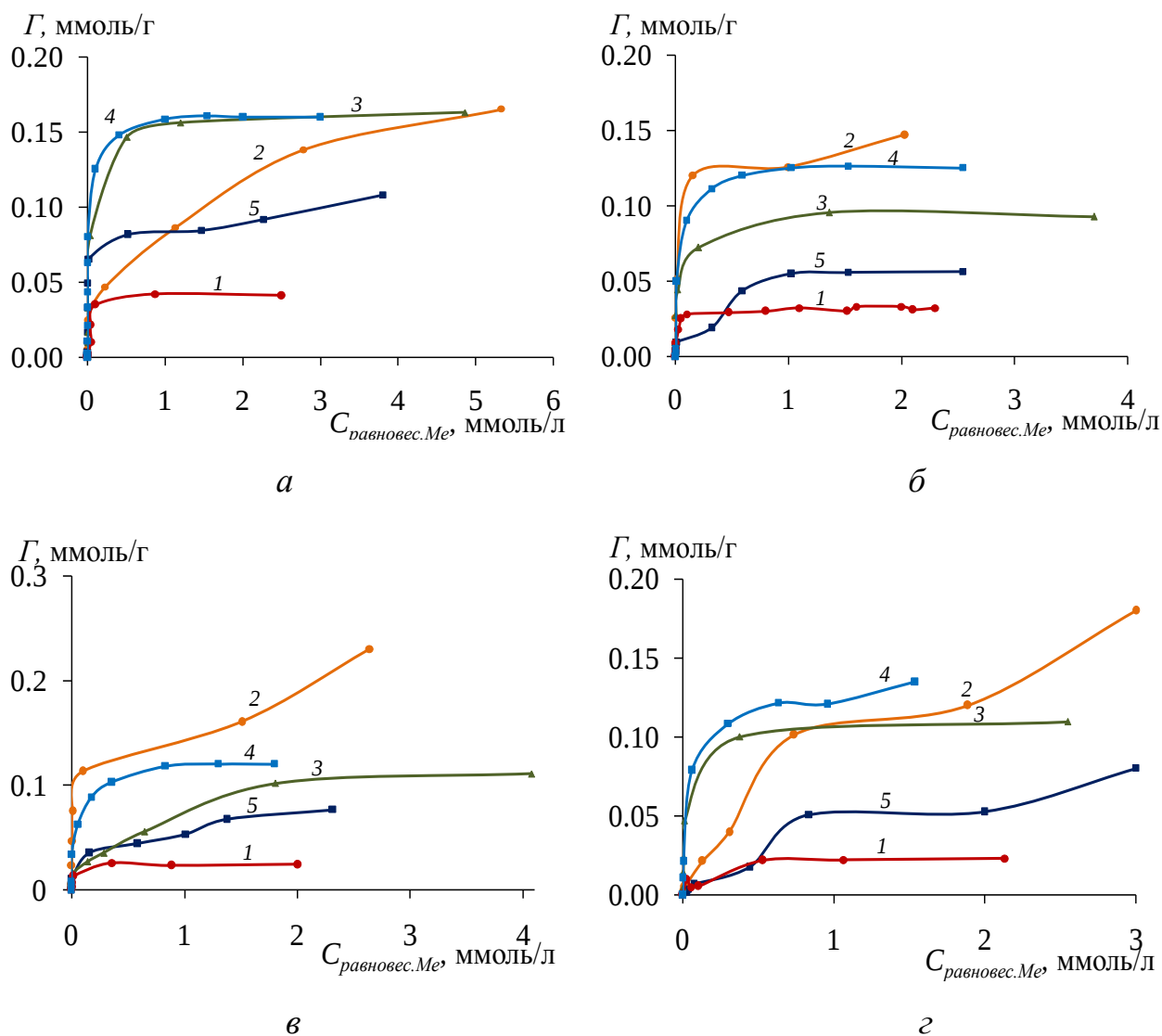


Рисунок 30. Изотермы сорбции Au(III) (1), Pd(II) (2), Ag(I) (3), Pt(II) (4), Pt(IV) (5) сорбентами ДТКС (*a*), ТДТС(*б*), МФС (*в*), АБТС (*г*)

3.2 Сорбция Rh(III), Ir(IV), Ru(IV) и Os(IV) сорбентами ДТКС, ТДТС, МФС и АБТС из растворов хлороводородной кислоты

Хлоридные комплексы Rh(III), Ir(IV), Ru(IV) и Os(IV) обладают кинетической инертностью в реакциях замещения лигандов [158].

Таблица 6. Сорбционная ёмкость (Γ , ммоль/г) сорбентов ДТКС, ТДТС, МФС и АБТС по отношению к Au(III), Pd(II), Ag(I), Pt(II) и Pt(IV), определённая из горизонтальных участков изотерм сорбции и мольное соотношение количества металла к количеству функциональных групп сорбентов

Металл	ДТКС		ТДТС		МФС		АБТС	
	Γ , ммоль /г	Me:L	Γ , ммоль /г	Me:L	Γ , ммоль /г	Me:L	Γ , ммоль /г	Me:L
Au(III)	0,04	1:4	0,03	1:4	0,024	1:4	0,022	1:4,5
Pd(II)	0,16	1:1	0,13	1:1	0,11	1:1	0,10	1:1
Ag(I)	0,16	1:1	0,10	1:1,3	0,10	1:1	0,10	1:1
Pt(II)	0,16	1:1	0,13	1:1	0,10	1:1	0,11	1:1
Pt(IV)	0,08	1:2	0,06	1:2,2	0,06	1:1,7	0,05	1:2

При комнатной температуре сорбент ДТКС не извлекает Rh(III), Ir(IV), Ru(IV) и Os(IV), из растворов хлороводородной кислоты даже при длительном времени контакта фаз (60 мин). При 95 °С степень извлечения Rh(III), Ir(IV), Ru(IV) и Os(IV) составила 50, 15, 96 и 60 % соответственно, максимальная степень извлечения Rh(III), Ir(IV), Ru(IV) наблюдается в 2 М, Os(IV) в 0,5-2 М растворах хлороводородной кислоты (рисунки 31, 32).

При взаимодействии Rh(III), Ir(IV), Ru(IV), Os(IV) с хлоридом олова(II) в растворах HCl образуются оловохлоридные комплексы данных металлов состава $[\text{Rh}(\text{SnCl}_3)_5\text{Cl}]^{3-}$, $[\text{Ir}(\text{SnCl}_3)_5\text{Cl}]^{3-}$, $[\text{RuCl}_2(\text{SnCl}_3)_2]^{2-}$, которые благодаря сильному трансвлиянию лигандов SnCl_3^- проявляют лабильные свойства [125, 158, 160]. Было установлено, что при увеличении мольного соотношения Me:Sn(II) (где Me – Rh(III), Ir(IV), Ru(IV), Os(IV)) с 1:1 до 1:1000 при температуре 95 °С степень извлечения сорбентами ДТКС, ТДТС, МФС и АБТС достигает своего максимального значения и дальнейшее увеличение мольного соотношения

Me:Sn(II) до 1:5000 не приводит к изменению степени извлечения Rh(III), Ir(IV), Ru(IV) и Os(IV).

В присутствии 1000-кратного избытка SnCl_2 и $95\text{ }^\circ\text{C}$ степень извлечения сорбентом ДТКС Rh(III), Ru(IV) и Os(IV) увеличивается с 0 до $\geq 98,0\%$, а в случае сорбции Ir(IV) – до 74% соответственно при времени контакта фаз, равном 60 мин. Максимальная степень извлечения наблюдается для Ir(IV) и Ru(IV) в 0,5-1 М, для Rh(III) в 1-4 М, для Os(IV) в 2-4 М растворах HCl. Время установления сорбционного равновесия при извлечении ДТКС Rh(III) в данных условиях не превышает 5 мин, Ru(IV) – 40 мин, Os(IV) – 60 мин. При извлечении Ir(IV) из растворов HCl в присутствии хлорида олова(II) при $95\text{ }^\circ\text{C}$ сорбционное равновесие не достигается при 60 мин контакта фаз (рисунки 31, 32), т.к. оловохлоридные комплексы Ir(III) не обладают такой лабильностью, как аналогичные комплексы Pt(II), Pd(II) и Rh(III) [158].

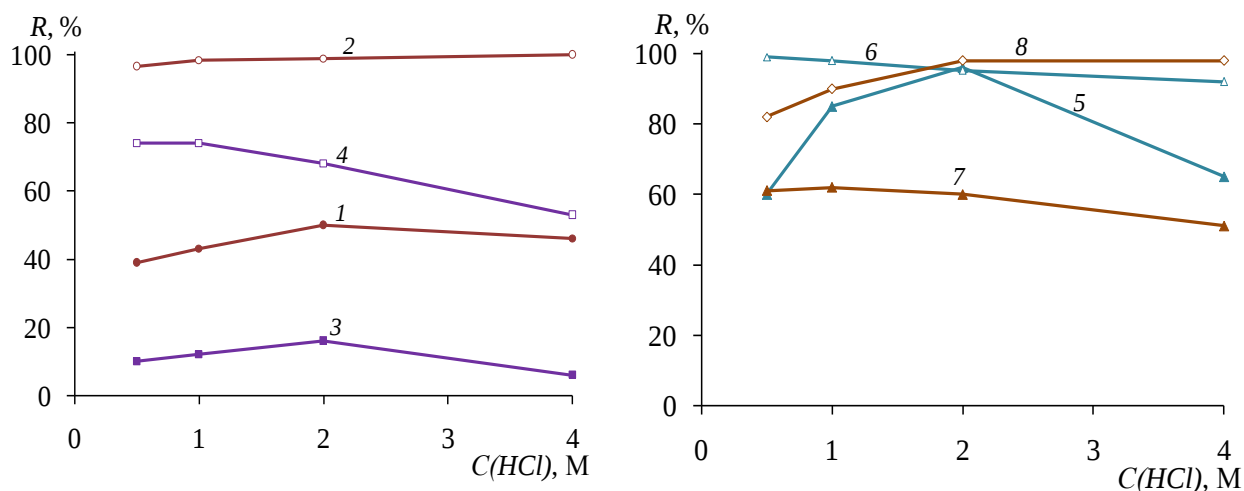


Рисунок 31. Зависимости степени извлечения Rh(III) (1,2), Ir(IV) (3,4), Ru(IV) (5,6), Os(IV) (7,8) сорбентом ДТКС от концентрации HCl;

$t=60$ мин; $T=95\text{ }^\circ\text{C}$; $C_{\text{SnCl}_2}=0,025\text{ М}$ (2,4,6,8); $C_{\text{Me}}=2,5\text{ мкг/мл}$; $V=10\text{ мл}$; $0,1\text{ г}$ сорбента

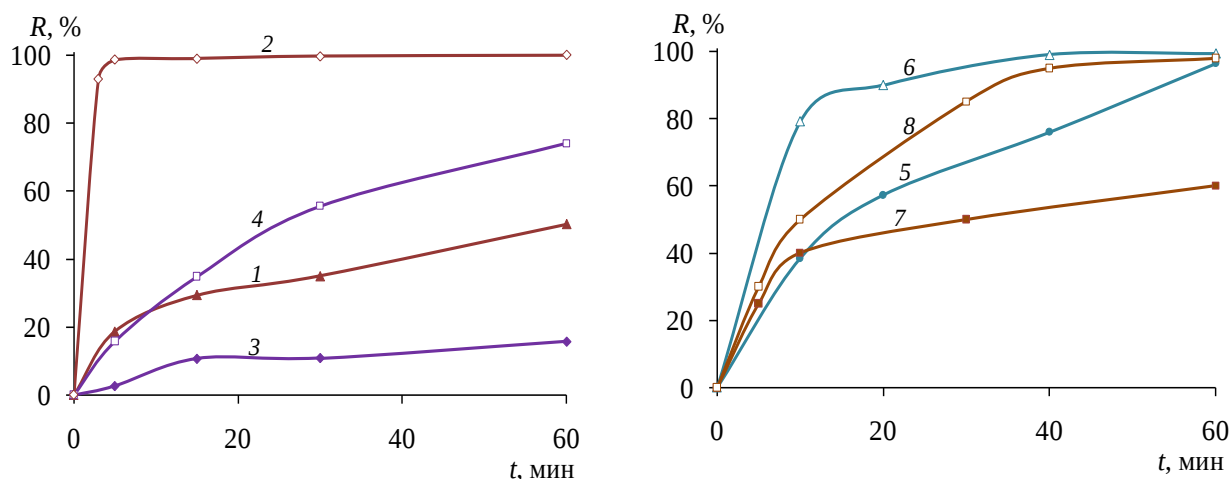


Рисунок 32. Зависимости степени извлечения Rh(III) (1,2), Ir(IV) (3,4), Ru(IV) (5,6), Os(IV) (7,8) сорбентом ДТКС от времени контакта фаз при сорбции из 2 М растворов HCl;

$T=95\text{ }^{\circ}\text{C}$; $C_{\text{SnCl}_2}=0,025\text{ М}$ (2,4,6,8); $C_{\text{Me}}=2,5\text{ мкг/мл}$; $V=10\text{ мл}$; 0,1 г сорбента

При комнатной температуре сорбент ТДТС не извлекает Rh(III), Ir(IV), Ru(IV) и Os(IV) из растворов хлороводородной кислоты даже при длительном времени контакта фаз (60 мин). При температуре $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ степень извлечения Rh(III) из 2-4 М HCl не превышает 50 % при времени контакта фаз 60 мин. С уменьшением концентрации HCl до 0,5 М степень извлечения Rh(III) падает до 34 %. Максимальная степень извлечения Ir(IV) и Ru(IV) при $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ наблюдается в 2 М HCl и при времени контакта фаз 60 мин достигает 12 % и 91 % соответственно. Из 0,5-2 М HCl при $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ сорбент ТДТС извлекает Os(IV) со степенью извлечения, не превышающей 62 %, при времени контакта фаз, равном 60 мин, в 4 М HCl степень извлечения падает до 56 %.

В присутствии SnCl_2 (при мольном соотношении $\text{Me}:\text{Sn}=1:1000$) и температуре $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ сорбент ТДТС количественно извлекает Rh(III) из 0,5-4 М, Ru(IV) из 0,5-2 М и Os(IV) из 1-4 М растворов хлороводородной кислоты со временем установления сорбционного равновесия, равным 5, 40 и 60 мин соответственно. При увеличении концентрации хлороводородной кислоты до 4 М степень извлечения Ru(IV) снижается до 93 %.

При 95 °С и в присутствии хлорида олова(II) степень извлечения Ir(IV) не превышает 48 % при времени контакта фаз 60 мин, сорбционное равновесие за данный отрезок времени не достигается. Максимальная степень извлечения Ir(IV) сорбентом ТДТС в данных условиях наблюдается в 0,5-1 М растворах хлороводородной кислоты, с увеличением концентрации HCl до 4 М степень извлечения падает до 27 % (рисунки 33, 34).

Сорбент МФС при комнатной температуре не извлекает Rh(III), Ir(IV), Ru(IV) и Os(IV) из растворов хлороводородной кислоты даже при времени контакта фаз, равном 60 мин. При температуре 95 °С сорбент МФС извлекает Rh(III), Ir(IV), Ru(IV) и Os(IV) со степенью извлечения, не превышающей 45, 6, 87 и 53 % соответственно при времени контакта фаз 60 мин. Максимальная степень извлечения Rh(III), Ir(IV) и Os(IV) наблюдается в 1-2 М HCl, Ru(IV) – в 2 М HCl (рисунки 35, 36).

Rh(III) и Ru(IV) количественно извлекаются сорбентом МФС из 0,5-4 М растворов HCl в присутствии SnCl₂ и при 95 °С. Время установления сорбционного равновесия при извлечении Rh(III) и Ru(IV) не превышает 5 и 10 мин соответственно. Ir(IV) в данных условиях извлекается на 74 % при времени контакта фаз 60 мин из 0,5-1 М HCl. С увеличением концентрации хлороводородной кислоты до 4 М степень извлечения Ir(IV) падает до 50 %. Степень извлечения Os(IV) в присутствии SnCl₂ и при 95 °С не превышает 94 % при времени контакта фаз, равном 60 мин. Максимальная степень извлечения Os(IV) наблюдается из 2-4 М растворов хлороводородной кислоты (рисунки 35, 36).

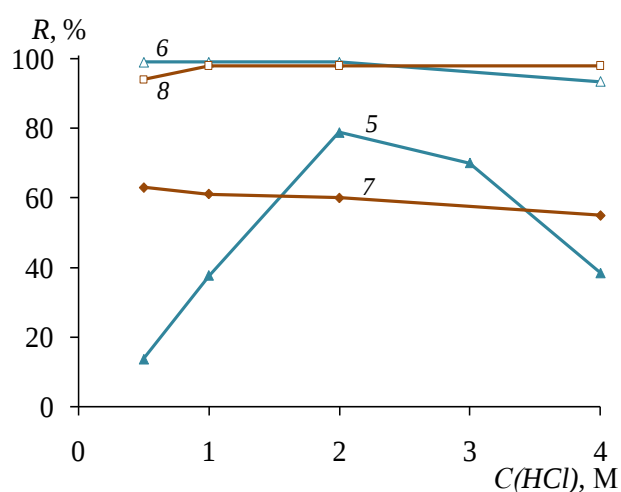
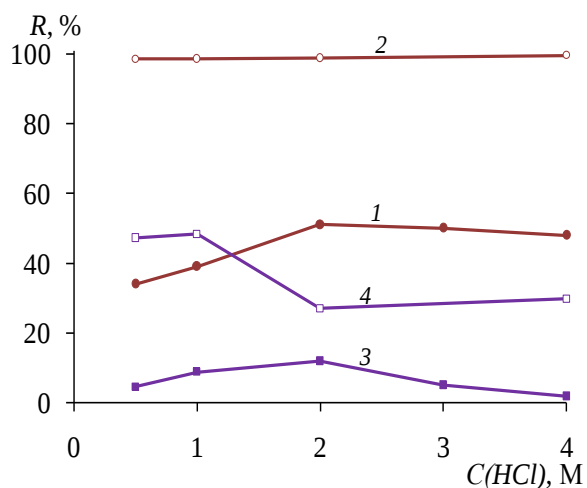


Рисунок 33. Зависимости степени извлечения Rh(III) (1,2), Ir(IV) (3,4), Ru(IV) (5,6), Os(IV) (7,8) сорбентом ТДТС от концентрации HCl;

$t=30$ мин; $T=95$ °C; $C_{SnCl_2}=0,025$ М (2,4,6,8); $C_{Me}=2,5$ мкг/мл; $V=10$ мл; 0,1 г сорбента

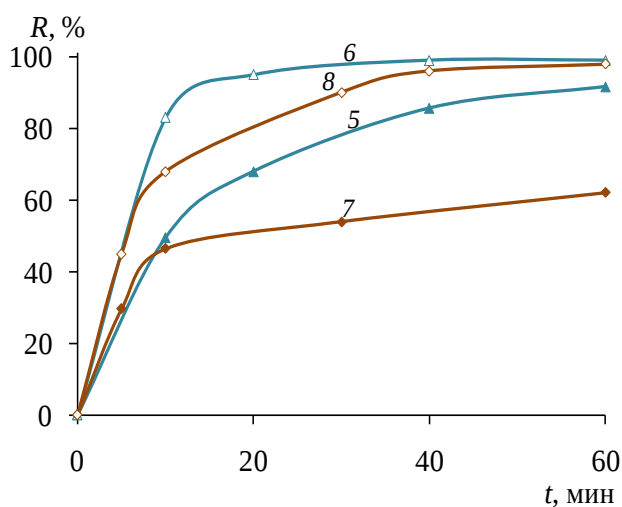
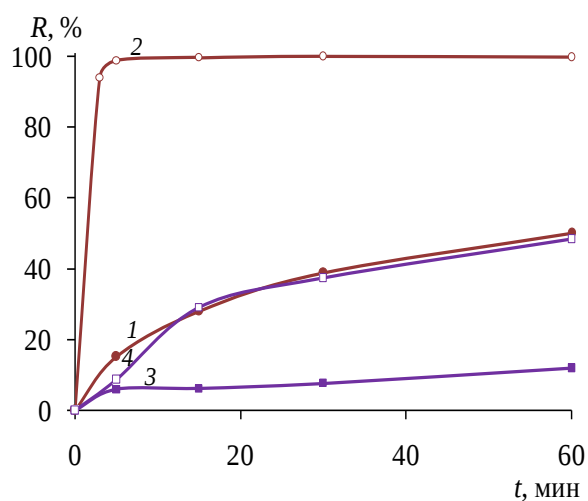


Рисунок 34. Зависимости степени извлечения Rh(III) (1,2), Ir(IV) (3,4), Ru(IV) (5,6), Os(IV) (7,8) сорбентом ТДТС от времени контакта фаз при сорбции из растворов HCl;

C_{HCl}, M : 1 (5,6), 2 (1-4,7,8); $T=95$ °C; $C_{SnCl_2}=0,025$ М (2,4,6,8); $C_{Me}=2,5$ мкг/мл; $V=10$ мл; 0,1 г сорбента

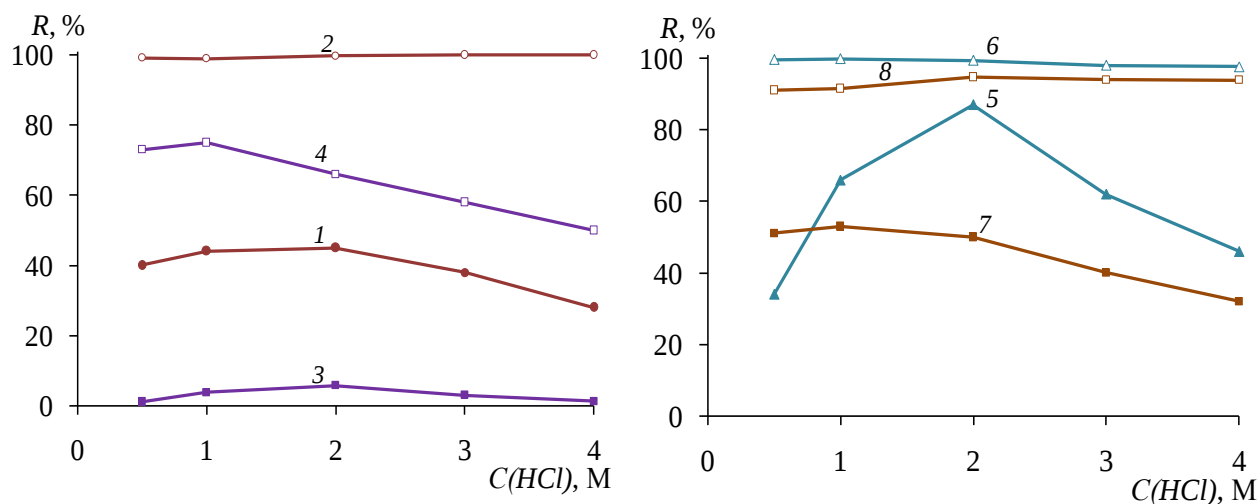


Рисунок 35. Зависимости степени извлечения Rh(III) (1,2), Ir(IV) (3,4), Ru(IV) (5,6), Os(IV) (7,8) сорбентом МФС от концентрации HCl;

$t=30$ мин; $T=95$ °C; $C_{\text{SnCl}_2}=0,025$ М (2,4,6,8); $C_{\text{Me}}=2,5$ мкг/мл; $V=10$ мл; 0,1 г сорбента

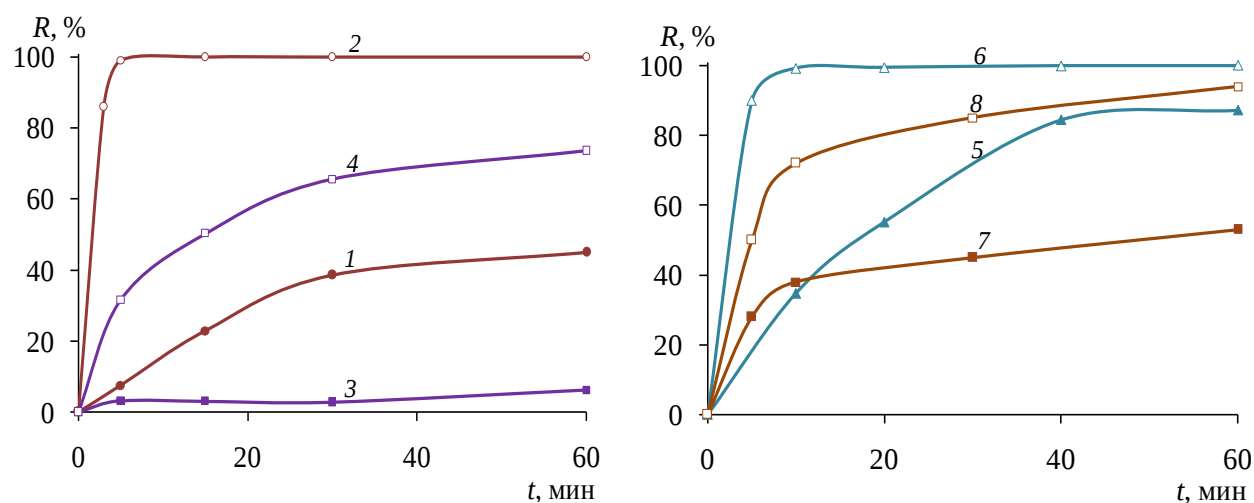


Рисунок 36. Зависимости степени извлечения Rh(III) (1,2), Ir(IV) (3,4), Ru(IV) (5,6), Os(IV) (7,8) сорбентом МФС от времени контакта фаз при сорбции из растворов HCl;

C_{HCl} , М: 1 (4), 2 (1-3,5-7,8); $T=95$ °C; $C_{\text{SnCl}_2}=0,025$ М (2,4,6,8); $C_{\text{Me}}=2,5$ мкг/мл; $V=10$ мл; 0,1 г сорбента

При комнатной температуре сорбент АБТС не извлекает Rh(III), Ir(IV), Ru(IV) и Os(IV) из растворов хлороводородной кислоты. При 95 °C степень

извлечения Rh(III), Ir(IV) и Ru(IV) увеличивается до 22, 4, 34 % соответственно, Os(IV) до 75 %. Максимальная степень извлечения при повышенной температуре наблюдается при сорбции Rh(III) из 0,5-1 М HCl, Ir(IV) из 0,5-4 М HCl, Ru(IV) из 2 М HCl, Os(IV) из 0,5 М HCl (рисунки 37, 38).

В присутствии 1000-кратного избытка хлорида олова(II) и 95 °С сорбент АБТС количественно извлекает Rh(III) из 0,5-4 М растворов HCl, время установления сорбционного равновесия не превышает 15 мин. Максимальная степень извлечения Ir(IV), Ru(IV) и Os(IV) в данных условиях составила 82, 95 и 87 % соответственно. Время установления сорбционного равновесия в процессе сорбции Ru(IV) не превышает 40 мин. За 60 мин времени контакта фаз при извлечении Ir(IV) и Os(IV) сорбентом АБТС в данных условиях сорбционное равновесие не достигается (рисунки 37, 38).

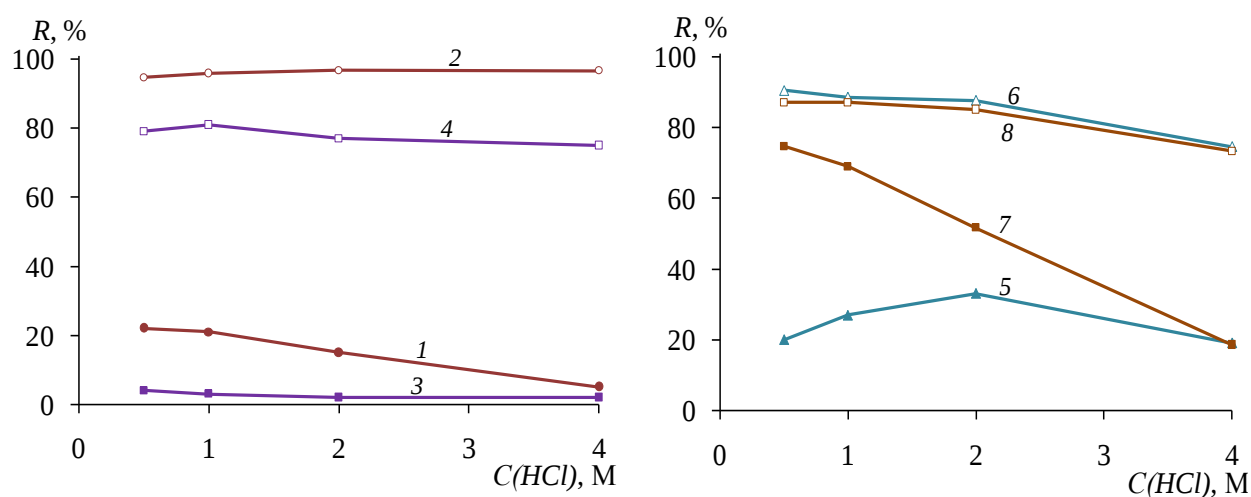


Рисунок 37. Зависимости степени извлечения Rh(III) (1,2), Ir(IV) (3,4), Ru(IV) (5,6), Os(IV) (7,8) сорбентом АБТС от концентрации HCl;

$t=30$ мин; $T=95$ °С; $C_{SnCl_2}=0,025$ М (2,4,6,8); $C_{Me}=2,5$ мкг/мл; $V=10$ мл; 0,1 г сорбента

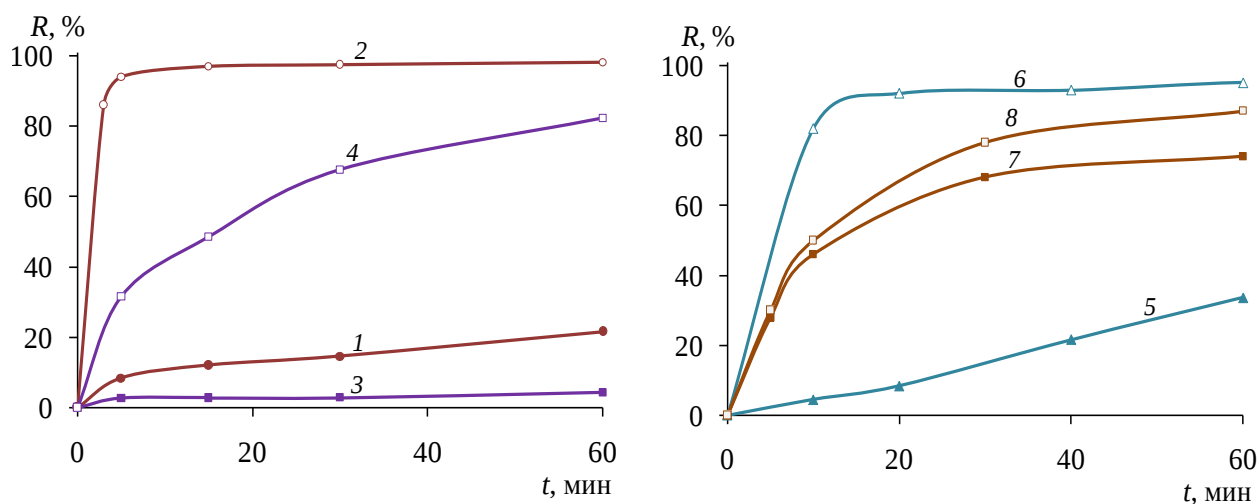


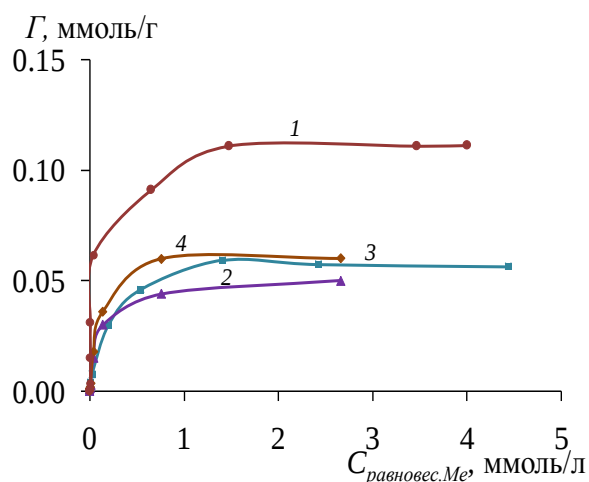
Рисунок 38. Зависимости степени извлечения Rh(III) (1,2), Ir(IV) (3,4), Ru(IV) (5,6), Os(IV) (7,8) сорбентом АБТС от времени контакта фаз при сорбции из растворов HCl;

C_{HCl} , М: 1 (1,7), 2 (2-6,8); $T=95\text{ }^{\circ}\text{C}$; $C_{SnCl_2}=0,025\text{ М}$ (2,4,6,8); $C_{Me}=2,5\text{ мкг/мл}$; $V=10\text{ мл}$; 0,1г сорбента

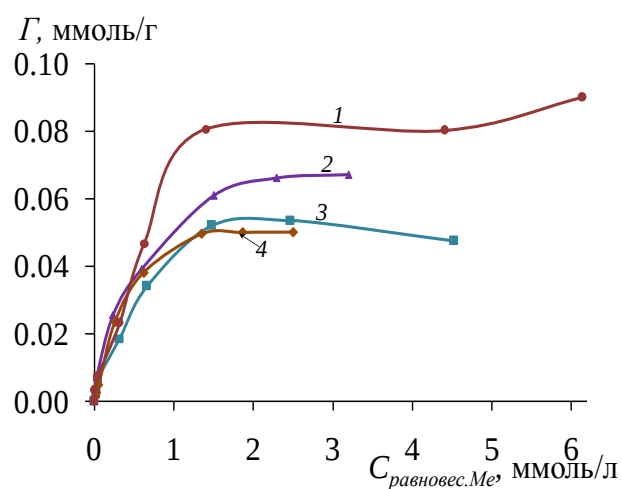
Из горизонтальных участков изотерм сорбции (рисунок 39) была определена сорбционная ёмкость (таблица 7) сорбентов ДТКС, ТДТС, МФС и АБТС по отношению к Rh(III), Ir(IV), Ru(IV), Os(IV).

Таблица 7. Сорбционная ёмкость (Γ , ммоль/г) сорбентов ДТКС, ТДТС, МФС и АБТС по отношению к Rh(III), Ir(IV), Ru(IV) и Os(IV), определённая из горизонтальных участков изотерм сорбции, и мольное соотношение количества металла к количеству функциональных групп сорбентов.

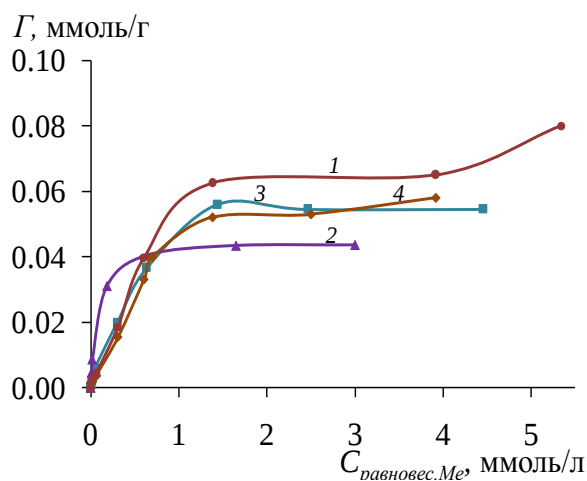
Металл	ДТКС		ТДТС		МФС		АБТС	
	Γ , ммоль /г	Me:L	Γ , ммоль /г	Me:L	Γ , ммоль /г	Me:L	Γ , ммоль /г	Me:L
Rh(III)	0,11	1:1,4	0,08	1:1,6	0,07	1:1,4	0,07	1:1,4
Ir(IV)	0,05	1:3,2	0,07	1:2	0,04	1:2,5	0,03	1:3,5
Ru(IV)	0,06	1:2,6	0,05	1:2,6	0,05	1:2	0,05	1:2
Os(IV)	0,06	1:2,6	0,05	1:2,6	0,05	1:2	0,05	1:2



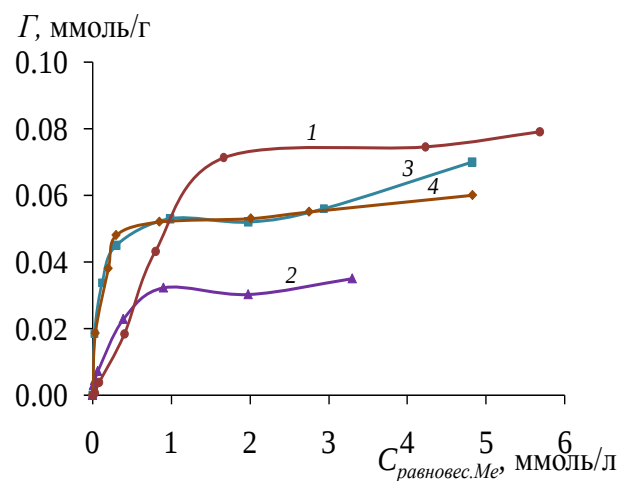
а



б



в



г

Рисунок 39. Изотермы сорбции Rh(III) (1), Ir(IV) (2), Ru(IV) (3), Os(IV) (4) сорбентами ДТКС (а), ТДТС(б), МФС (в), АБТС (г)

Как видно из таблицы 7, в которой приведены сорбционные ёмкости сорбентов и соотношение реагирующих компонентов, количества участвующих в реакции функциональных групп недостаточно для образования координационно-насыщенных (по привитому лиганду) поверхностных комплексов металлов.

3.3 Сорбция Os(VIII) сорбентами ДТКС, ТДТС, МФС и АБТС из растворов серной и хлороводородной кислот

Os(VIII) в растворах серной и хлороводородной кислот находится в виде OsO_4 [158].

Сорбцию Os(VIII) в виде OsO_4 в растворах серной кислоты изучали в интервале от 0,1 М до 6 М H_2SO_4 . Для сорбентов ДТКС, ТДТС и МФС время установления сорбционного равновесия не превышает 20 мин. Сорбенты ДТКС и ТДТС количественно (степень извлечения $\geq 98\%$) извлекают Os(VIII) из 0,1–3 М растворов серной кислоты, МФС из 0,5–4 М H_2SO_4 . При извлечении Os(VIII) сорбентом АБТС максимальная степень извлечения, равная 96 %, наблюдается в 0,1–0,5 М растворах серной кислоты со временем контакта фаз – 60 мин. При увеличении концентрации серной кислоты до 6 М происходит снижение степени извлечения Os(VIII) данными сорбентами до 70–80 % (рисунки 40, 41).

Сорбенты ДТКС, ТДТС и МФС количественно извлекают Os(VIII) из 0,5 – 3 М HCl . Время установления сорбционного равновесия при извлечении Os(VIII) сорбентами ДТКС и МФС – 20 мин, сорбентом ТДТС – 10 мин. При времени контакта фаз 60 мин степень извлечения Os(VIII) сорбентом АБТС из 0,5–3 М HCl не превышает 80 %. При увеличении концентрации хлороводородной кислоты до 6 М происходит снижение степени извлечения Os(VIII) данными сорбентами до 70–80 %, в случае сорбента АБТС – до 60 % (рисунки 40, 41).

В оптимальных условиях концентрирования коэффициенты распределения Os(VIII) составляют $5 \times 10^4 - 1 \times 10^5 \text{ см}^3/\text{г}$.

Сорбционная ёмкость по Os(VIII) сорбентов ДТКС, ТДТС, МФС и АБТС, определённая из горизонтальных участков изотерм сорбции, составила; 0,10; 0,08; 0,03; 0,01 ммоль/г соответственно при концентрировании из 1 М H_2SO_4 . Соотношение количества осмия к количеству функциональных групп составило Os(VIII):ДТКС=1:1,6; Os(VIII):ТДТС=1:1,6; Os(VIII):МФС=1:3,3; Os(VIII):АБТС=1:10. При извлечении Os(VIII) из 2 М HCl сорбционная ёмкость сорбентов ДТКС, ТДТС, МФС и АБТС составила 0,06; 0,07; 0,05; 0,01 соответственно (рисунок 42). Соотношение количества осмия к количеству

функциональных групп составило $\text{Os(VIII)}:\text{ДТКС}=1:2,7$; $\text{Os(VIII)}:\text{ТДТС}=1:2$; $\text{Os(VIII)}:\text{МФС}=1:2$; $\text{Os(VIII)}:\text{АБТС}=1:10$.

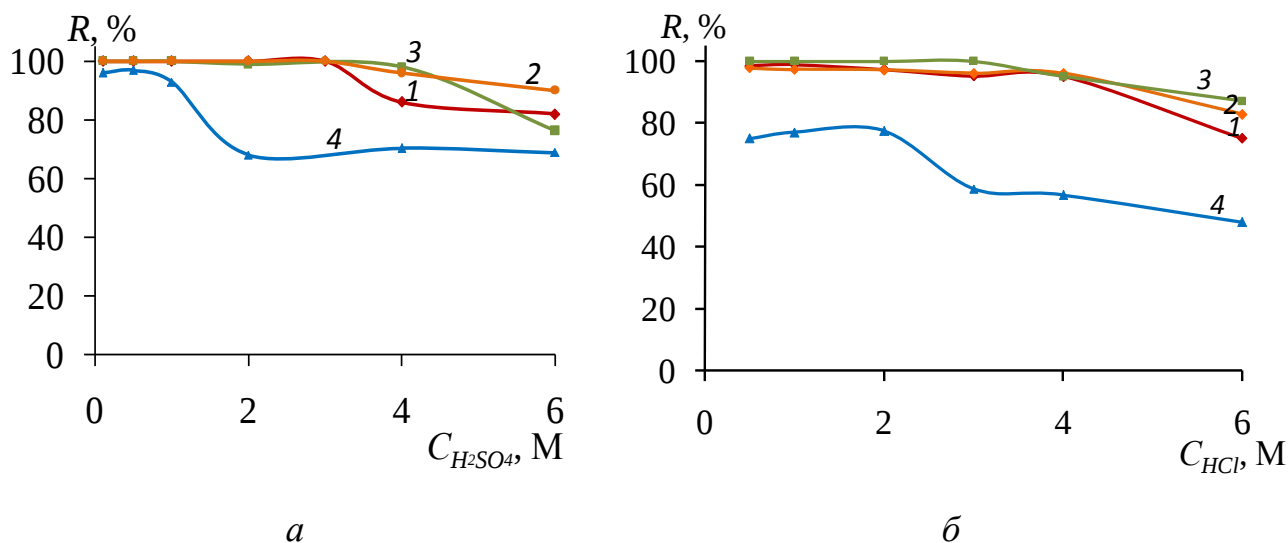


Рисунок 40. Зависимости степени извлечения Os(VIII) ДТКС (1), ТДТС (2), МФС (3), АБТС (4) от концентрации серной (*a*) и хлороводородной (*б*) кислоты; $t = 40$ мин; $C_{\text{Os}} = 5$ мкг/мл; $V = 10$ мл; 0,1 г сорбента

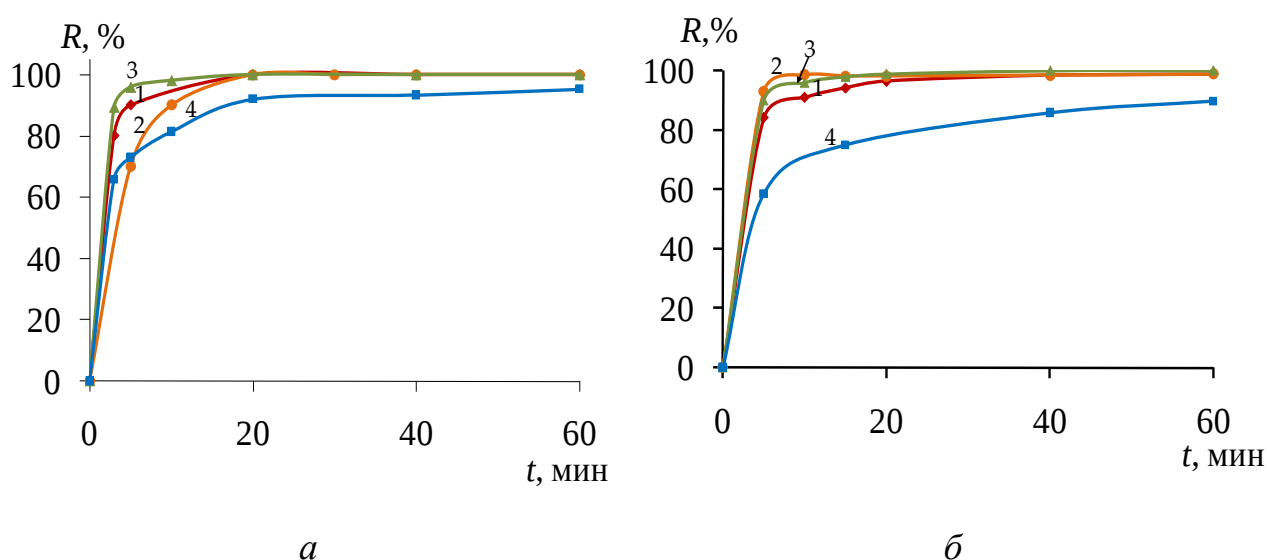


Рисунок 41. Зависимости степени извлечения Os(VIII) сорбентами ДТКС (1), ТДТС (2), МФС (3), АБТС (4) от времени контакта фаз при сорбции из 1 М растворов серной (*a*) и 2 М растворов хлороводородной кислоты (*б*); $C_{\text{Os}} = 5$ мкг/мл; $V = 10$ мл; 0,1 г сорбента

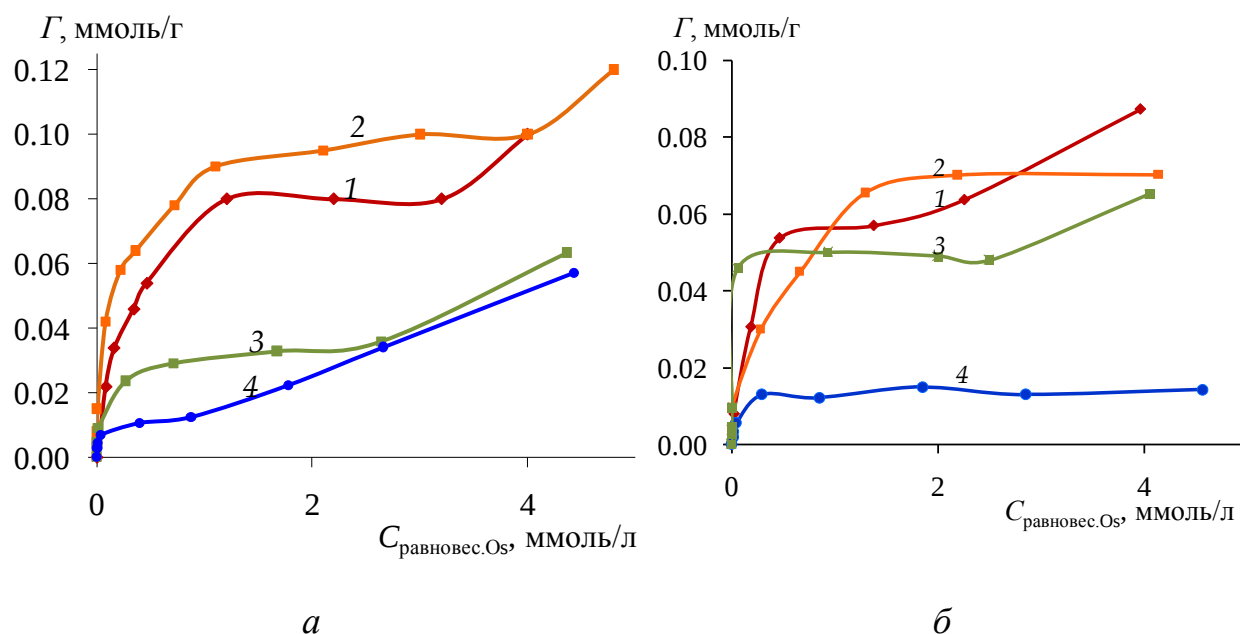


Рисунок 42. Изотермы сорбции Os(VIII) в виде OsO_4 из 1 М H_2SO_4 (а) и 2 М HCl (б) сорбентами ДТКС (1), ТДТС (2), МФС (3), АБТС (4);

t , мин: 20 (1,2,3), 60 (4); $V=10$ мл; 0,1 г сорбента

3.4 Сорбция Os(VIII) сорбентами ДТКС, ТДТС, МФС и АБТС из газовой фазы

Осмий обладает уникальной способностью с относительной лёгкостью переходить в газовую фазу, на этом основан способ его выделения в виде летучего тетраоксида. Применением пероксида водорода в качестве окислителя обеспечивается селективность окисления осмия и его отгонка в виде OsO_4 [125]. Далее осмий количественно выделяют из газовой фазы, для этого его тетраоксид улавливают в растворы щелочей, кислот, тиомочевин [161].

На скорость и полноту отгонки осмия могут влиять тип дистилляционного аппарата, скорость потока воздуха через него, форма нахождения осмия в растворе. Описанные в литературе схемы анализа осмийсодержащего сырья предусматривают отгонку осмия в виде OsO_4 в течение 3–6 часов [125, 161], однако отсутствует обоснование столь длительного времени дистилляции.

Были исследованы два типа дистилляционных аппаратов – с горизонтальным (I) и вертикальным (II) расположением патрона с сорбентом

(рисунок 14). Оказалось, что высокие скорости потока воздуха через аппарат с горизонтально расположенным патроном недостижимы вследствие образования перед патроном с сорбентом конденсата паров воды и кислоты. При вертикальном же расположении патрона конденсат, образующийся перед патроном, стекает назад в дистилляционную колбу и не мешает прохождению воздуха через слой сорбента. Таким образом, для дальнейших экспериментов было выбрано вертикальное положение патрона.

Было установлено, что увеличение содержания Os(VIII) со 100 до 1000 мг в 100 мл 1 М серной кислоты при скорости потока воздуха 3 л/мин приводит к увеличению времени дистилляции с 40 до 60 мин (рисунок 43, кривые 1 и 2). Время дистилляции при отгонке 100 мкг Os(IV) со скоростью потока воздуха 3 л/мин составляет 50 мин (рисунок 43, кривая 3). Увеличение времени дистилляции 100 мкг Os(IV) объясняется его окислением до Os(VIII). Время дистилляции при отгонке 10 мкг и 100 мкг Os(VIII) в 100 мл раствора при скорости потока воздуха, соответствующей скорости потока воздуха через патрон с сорбентом, и равной 0,5 л/мин, составляет 40 и 60 мин соответственно (рисунок 43, кривые 4 и 5).

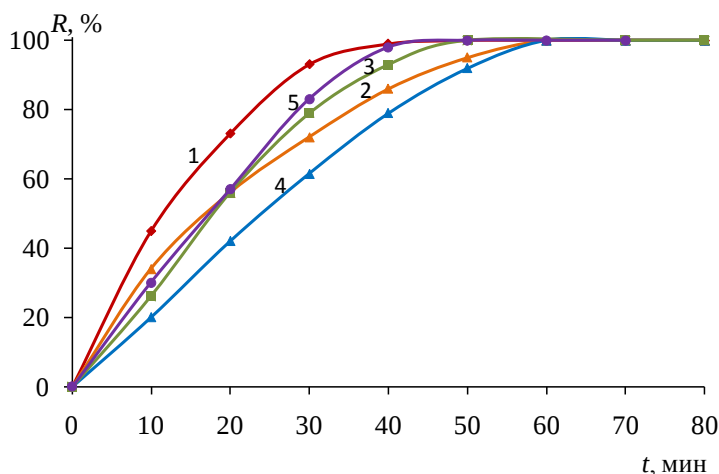


Рисунок 43. Зависимости времени дистилляции Os(VIII) от степени его окисления, концентрации и скорости газового потока;

скорость потока воздуха, л/мин: 3 (1-3), 0,5 (4-5); C_{Os} , мкг: 100 (1,3,4); 1000 (2), 10 (5); $V=100$ мл; 1 М H_2SO_4

При отгонке небольших количеств осмия время дистилляции не превышает 60 мин. Таким образом, для дальнейших экспериментов по отгонке осмия были выбраны следующие условия: скорость потока воздуха – 0,5 л/мин, время дистилляции – 80 мин. После отгонки в течение 80 минут 2 мг осмия в дистилляционной колбе оставались лишь его следовые количества.

Количественное выделение Os(VIII) сорбентами ДТКС, ТДТС, МФС и АБТС из газовой фазы наблюдается при его дистилляции из 1–3 М HCl или 1–3 М H₂SO₄. Для 4–6 М растворов HCl было зафиксировано снижение степени извлечения Os(VIII). При отгонке из 6 М растворов хлороводородной кислоты ни один из исследуемых сорбентов количественно не извлекает осмий из газовой фазы. Несмотря на то, что из 0,5–3 М HCl сорбция Os(VIII) АБТС не количественна (не превышает 80 %), при отгонке из 1–3 М растворов хлороводородной кислоты из газовой фазы происходит его полное извлечение (степень извлечения ≥ 98 %).

При оптимальных условиях отгонки из 1 М H₂SO₄ и 2 М HCl количественно извлекается 1–1000 мкг Os(VIII) исследуемыми сорбентами из газовой фазы, что подтверждается отсутствием окрашивания растворов тиомочевина в приёмниках.

3.5 Сорбция Re(VII) сорбентами ДТКС, ТДТС, МФС и АБТС

Сорбенты ДТКС, ТДТС, МФС и АБТС количественно не извлекают Re(VII) в виде ReO₄⁻ из растворов хлороводородной кислоты даже при нагревании. При 95 °С и времени контакта фаз, равного 30 мин, степень извлечения Re(VII) из 2 М HCl не превышает 37 % для ДТКС; ТДТС, МФС и АБТС в данных условиях Re(VII) не извлекают.

Известно, что Re(VII) в виде перренат-иона реагирует с серосодержащими реагентами в присутствии хлорида олова(II) [159] с образованием комплексов Re(IV). При увеличении мольного соотношения Re:Sn(II) с 1:1 до 1:1000 при температуре 25 °С степень извлечения Re(VII) ДТКС, ТДТС, МФС и АБТС

увеличивается с 0 до $\geq 98,0$ %. При дальнейшем увеличении мольного соотношения $\text{Re}:\text{Sn(II)}$ до 1:5000 степень извлечения Re(VII) не изменяется. Количественная сорбция Re(VII) в присутствии хлорида олова(II) наблюдается в широком диапазоне кислотности: из 1 - 6 М растворов хлороводородной кислоты. Время установления сорбционного равновесия при сорбции Re(VII) в данных условиях составило 5 мин для ДТКС, 10 мин для ТДТС, 30 мин для МФС и 50 мин для АБТС. При увеличении температуры до 95 °С время установления сорбционного равновесия в присутствии хлорида олова(II) для МФС и АБТС сокращается до 10 мин.

Сорбционная ёмкость по Re(VII) сорбентов ДТКС, ТДТС, МФС и АБТС, определенная из горизонтальных участков изотерм сорбции, составила 0,04; 0,032; 0,025; 0,021 ммоль/г соответственно при концентрировании из 1 М HCl (рисунок 44). Соотношение количества рения к количеству функциональных групп составило $\text{Re(VII)}:\text{ДТКС}=1:4$; $\text{Re(VII)}:\text{ТДТС}=1:4$; $\text{Re(VII)}:\text{МФС}=1:4$; $\text{Re(VII)}:\text{АБТС}=1:4,8$.

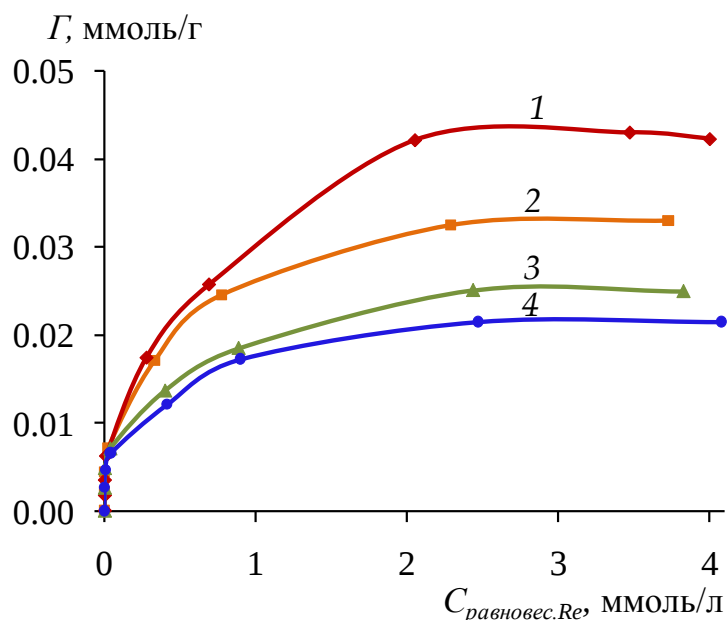


Рисунок 44. Изотермы сорбции Re(VII) из 2 М HCl сорбентами ДТКС (1), ТДТС (2), МФС (3), АБТС (4);

t , мин: 20 (1,2), 60 (3,4); $C_{\text{SnCl}_2} = 0,6$ М; $V=10$ мл; 0,1 г сорбента

3.6 Групповое извлечение металлов платиновой группы, Au(III), Ag(I) и их десорбция с поверхности сорбентов ДТКС, ТДТС, МФС, АБТС в статическом и динамическом режимах

Для определения содержания элементов в матрицах сложного состава используют комбинированные методики, включающие этапы сорбции определяемых компонентов, десорбции и последующего определения содержания элементов атомно-абсорбционным, атомно-эмиссионным с индуктивно связанной плазмой или масс-спектрометрическим методом. Для разработки подобного рода методик важно, чтобы извлечение из раствора и десорбция с поверхности сорбентов определяемых элементов были количественными.

На степень извлечения металлов в динамическом режиме влияет скорость потока раствора. Через колонки, заполненные 0,3 г сорбентов ДТКС, ТДТС, МФС и АБТС, пропускали 25 мл раствора, содержащего ионы БМ, со скоростью потока 0,5, 1, 2, 4, 5 мл/мин. Установлено, что только при низких скоростях потока раствора 0,5-1 мл/мин достигается количественное извлечение металлов.

Десорбцию проводили 10 %-ым раствором тиомочевина в 1 М HCl. При комнатной температуре степень десорбции ионов благородных металлов с поверхности сорбентов не превышает 10-30 %, повышение температуры до 95 °C приводит к увеличению степени десорбции элементов до ≥ 99 %.

Условия группового сорбционного концентрирования платиновых металлов, золота и серебра, а также условия их десорбции с поверхности сорбентов ДТКС, ТДТС, МФС и АБТС приведены в таблицах 8-11.

Таблица 8. Степень извлечения (R , %) благородных металлов сорбентом ДТКС при групповом извлечении и степень их десорбции ($R_{\text{дес}}$, %) в статическом и динамическом режимах (сорбция: $C_{\text{Me}} = 0,5$ мкг/мл; 1 М HCl; $V_{\text{p-ра БМ}} = 25$ мл; $C_{\text{SnCl}_2} = 0,025$ М; десорбция: $C_{\text{Thio}} = 10$ % в 1 М HCl; $V_{\text{Thio}} = 10$ мл)

В статическом режиме ($t_{\text{сорбции}} = 90$ мин, $t_{\text{десорбции}} = 40$ мин, 0,1 г сорбента)							
Условия сорбции	25 °C		95 °C		95 °C в прис. SnCl_2		
металл	R , %	$R_{\text{дес}}$, % (95 °C)	R , %	$R_{\text{дес}}$, % (95 °C)	R , %	$R_{\text{дес}}$, %	
						25 °C	95 °C
Pt(IV)	99	99	99	99	99	25	99
Pd(II)	99	99	99	99	99	10	99
Rh(III)	0	—	31	96	99	6	99
Ir(IV)	0	—	18	89	85	0	99
Ru(IV)	0	—	46	90	98	7	98
Os(IV)	0	—	56	70	95	8	81
Au(III)	99	99	99	99	99	16	99
Ag(I)	0	—	15	99	96	15	99
В динамическом режиме ($v = 0,5$ мл/мин; 0,3 г сорбента)							
Условия сорбции	25 °C		95 °C		95 °C в прис. SnCl_2		
металл	R , %	$R_{\text{дес}}$, % (95 °C)	R , %	$R_{\text{дес}}$, % (95 °C)	R , %	$R_{\text{дес}}$, % (95 °C)	
Pt(IV)	99	99	99	99	99	99	
Pd(II)	99	99	99	99	99	99	
Rh(III)	0	—	53	99	99	99	
Ir(IV)	0	—	26	99	90	99	
Ru(IV)	0	—	76	91	98	99	
Os(IV)	0	—	93	81	98	78	
Au(III)	99	99	99	99	99	99	
Ag(I)	0	—	46	99	90	99	

Таблица 9. Степень извлечения (R , %) благородных металлов сорбентом ТДТС при групповом извлечении и степень их десорбции ($R_{\text{дес}}$, %) в статическом и динамическом режимах (сорбция: $C_{\text{Me}} = 0,5$ мкг/мл; 1 М HCl; $V_{\text{p-ра БМ}} = 25$ мл; $C_{\text{SnCl}_2} = 0,025$ М; десорбция: $C_{\text{Thio}} = 10$ % в 1 М HCl; $V_{\text{Thio}} = 10$ мл)

В статическом режиме ($t_{\text{сорбции}} = 90$ мин, $t_{\text{десорбции}} = 40$ мин, 0,1 г сорбента)							
Условия сорбции	25 °C		95 °C		95 °C в прис. SnCl_2		
металл	R , %	$R_{\text{дес}}$, % (95 °C)	R , %	$R_{\text{дес}}$, % (95 °C)	R , %	$R_{\text{дес}}$, %	
						25 °C	95 °C
Pt(IV)	86	99	99	99	99	26	99
Pd(II)	99	99	99	99	99	30	99
Rh(III)	0	—	10	97	99	0	99
Ir(IV)	0	—	5	82	84	0	96
Ru(IV)	0	—	38	80	98	0	98
Os(IV)	0	—	45	90	93	7	83
Au(III)	99	99	99	99	99	30	99
Ag(I)	98	99	99	99	99	16	99
В динамическом режиме ($v = 0,5$ мл/мин; 0,3 г сорбента)							
Условия сорбции	25 °C		95 °C		95 °C в прис. SnCl_2		
металл	R , %	$R_{\text{дес}}$, % (95 °C)	R , %	$R_{\text{дес}}$, % (95 °C)	R , %	$R_{\text{дес}}$, % (95 °C)	
Pt(IV)	91	99	99	99	99	99	
Pd(II)	99	99	99	99	99	99	
Rh(III)	0	—	24	99	99	99	
Ir(IV)	0	—	10	96	88	98	
Ru(IV)	0	—	39	97	99	98	
Os(IV)	0	—	62	91	97	86	
Au(III)	99	99	99	99	99	99	
Ag(I)	99	99	99	99	99	99	

Таблица 10. Степень извлечения (R , %) благородных металлов сорбентом МФС при групповом извлечении и степень их десорбции ($R_{\text{дес}}$, %) в статическом и динамическом режимах (сорбция: $C_{\text{Me}} = 0,5$ мкг/мл; 1 М HCl; $V_{\text{p-ра БМ}} = 25$ мл; $C_{\text{SnCl}_2} = 0,025$ М; десорбция: $C_{\text{Thio}} = 10$ % в 1 М HCl; $V_{\text{Thio}} = 10$ мл)

В статическом режиме ($t_{\text{сорбции}} = 90$ мин, $t_{\text{десорбции}} = 40$ мин, 0,1 г сорбента)							
Условия сорбции	25 °C		95 °C		95 °C в прис. SnCl_2		
металл	R , %	$R_{\text{дес}}$, % (95 °C)	R , %	$R_{\text{дес}}$, % (95 °C)	R , %	$R_{\text{дес}}$, %	
						25 °C	95 °C
Pt(IV)	35	99	98	99	99	14	99
Pd(II)	99	99	99	99	99	14	99
Rh(III)	0	—	25	30	99	0	62
Ir(IV)	0	—	0	—	84	0	26
Ru(IV)	0	—	33	55	99	0	61
Os(IV)	0	—	60	31	97	6	37
Au(III)	98	99	99	99	99	12	99
Ag(I)	70	99	60	99	70	14	99
В динамическом режиме ($v = 0,5$ мл/мин; 0,3 г сорбента)							
Условия сорбции	25 °C		95 °C		95 °C в прис. SnCl_2		
металл	R , %	$R_{\text{дес}}$, % (95 °C)	R , %	$R_{\text{дес}}$, % (95 °C)	R , %	$R_{\text{дес}}$, % (95 °C)	
Pt(IV)	51	99	98	99	99	99	
Pd(II)	99	99	99	99	99	99	
Rh(III)	0	—	50	61	99	68	
Ir(IV)	0	—	23	26	86	30	
Ru(IV)	0	—	75	61	99	63	
Os(IV)	0	—	88	40	97	40	
Au(III)	99	99	99	99	99	99	
Ag(I)	80	99	82	99	72	99	

Таблица 11. Степень извлечения (R , %) благородных металлов сорбентом АБТС при групповом извлечении и степень их десорбции ($R_{\text{дес}}$, %) в статическом и динамическом режимах (сорбция: $C_{\text{Me}} = 0,5$ мкг/мл; 1 М HCl; $V_{\text{p-ра БМ}} = 25$ мл; $C_{\text{SnCl}_2} = 0,025$ М; десорбция: $C_{\text{Thio}} = 10$ % в 1 М HCl; $V_{\text{Thio}} = 10$ мл)

В статическом режиме ($t_{\text{сорбции}} = 90$ мин, $t_{\text{десорбции}} = 40$ мин, 0,1 г сорбента)							
Условия сорбции	25 °C		95 °C		95 °C в прис. SnCl_2		
металл	R , %	$R_{\text{дес}}$, % (95 °C)	R , %	$R_{\text{дес}}$, % (95 °C)	R , %	$R_{\text{дес}}$, %	
						25 °C	95 °C
Pt(IV)	9	99	84	99	98	38	99
Pd(II)	90	99	93	99	99	46	99
Rh(III)	0	—	5	20	97	17	65
Ir(IV)	0	—	0	—	81	12	59
Ru(IV)	0	—	18	60	92	11	74
Os(IV)	0	—	32	85	81	16	74
Au(III)	90	99	99	99	99	33	99
Ag(I)	0	—	30	99	48	16	99
В динамическом режиме ($v = 0,5$ мл/мин; 0,3 г сорбента)							
Условия сорбции	25 °C		95 °C		95 °C в прис. SnCl_2		
металл	R , %	$R_{\text{дес}}$, % (95 °C)	R , %	$R_{\text{дес}}$, % (95 °C)	R , %	$R_{\text{дес}}$, % (95 °C)	
Pt(IV)	15	99	98	99	98	99	
Pd(II)	89	99	98	99	99	99	
Rh(III)	0	—	14	64	97	63	
Ir(IV)	0	—	5	59	82	57	
Ru(IV)	0	—	25	65	96	76	
Os(IV)	0	—	76	73	85	73	
Au(III)	95	99	99	99	99	99	
Ag(I)	0	—	40	99	52	99	

В динамическом режиме сорбции достигается групповое концентрирование ионов Pt(IV), Pd(II) и Au(III) сорбентом ДТКС при комнатной температуре, сорбентами ТДТС, МФС и АБТС при повышенной температуре. ТДТС также количественно извлекает Ag(I). В присутствии хлорида олова(II) при повышенной температуре сорбент ДТКС количественно извлекает Rh(III), Ru(IV) и Os(IV), ТДТС и МФС - Rh(III) и Ru(IV). Pt(IV), Pd(II), Au(III) и Ag(I) количественно десорбируются с поверхности сорбентов ДТКС, ТДТС, МФС и АБТС раствором тиомочевины при повышенной температуре, Rh(III) и Ru(IV) количественно десорбируются только с поверхности ДТКС и ТДТС, степень десорбции Rh(III) и Ru(IV) с поверхности МФС не превышает 61-68 % (таблицы 8-11).

Проведенные исследования показывают, что кинетически лабильные в реакциях замещения лигандов Os(VIII) в виде OsO₄, хлорокомплексы Au(III), Pt(II), Pd(II), Pt(IV), извлекаются сорбентами ДТКС, ТДТС, МФС и АБТС в более мягких условиях. Сорбент ДТКС извлекает ионы благородных металлов из растворов хлороводородной кислоты, с меньшими временами установления сорбционного равновесия и при комнатной температуре. Сорбент ТДТС, в отличие от сорбента ДТКС, при комнатной температуре количественно не извлекает Pt(IV); МФС – Pt(II), Pt(IV). АБТС количественно не извлекает ни один из данных ионов при комнатной температуре. Для количественного извлечения Pt(IV) сорбентами ТДТС, МФС и АБТС; Pt(II) сорбентами МФС и АБТС требуется повышение температуры до 95 °С. Сорбент АБТС, у которого атом серы находится в гетероцикле, в отличие от ДТКС, ТДТС и МФС, не извлекает Au(III) и Pd(II) при комнатной температуре, для количественного извлечения требуются более жёсткие условия (температура 95 °С).

Кинетически инертные хлорокомплексы металлов Rh(III), Ir(IV), Ru(IV), Os(IV) и Re(VII) в виде ReO₄⁻ сорбентами ДТКС, ТДТС, МФС и АБТС не извлекаются при комнатной температуре. Для извлечения данных металлов требуются достаточно жёсткие условия: повышенная температура и присутствие хлорида олова(II) в качестве лабилизирующего агента. Однако даже в данных условиях не удаётся достигнуть количественного извлечения Ir(IV), степень

извлечения которого не превышает 82 %. Re(VII) и Rh(III) в данных условиях количественно извлекаются сорбентами ДТКС, ТДТС, МФС и АБТС. Для установления сорбционного равновесия при извлечении Rh(III) сорбентом АБТС требуется больше времени – 15 мин, в то время, как сорбенты ДТКС, ТДТС и МФС извлекают Rh(III) за 5 мин. В присутствии SnCl_2 и при 95 °С Ru(IV) количественно не извлекается только сорбентом АБТС, Os(IV) – сорбентами МФС и АБТС.

В таблицах 12-15 приведены данные по извлечению платиновых металлов, золота и серебра. Как видно из таблиц 12-15 использование сорбентов ДТКС, ТДТС, МФС позволяет осуществить разделение кинетически лабильных хлорокомплексов благородных металлов Au(III), Pt(II), Pd(II), Pt(IV) и кинетически инертных хлорокомплексов платиновых металлов Rh(III), Ru(IV), Ir(IV) и Os(IV).

Таблица 12. Извлечение платиновых металлов, золота, серебра и рения сорбентом ДТКС

25 °С	95 °С	95 °С + SnCl_2
Количественно извлекаются:		
Ag(I) из HNO_3 , Au(III), Pd(II), Pt(II, IV), Os(VIII)	Ag(I) из HNO_3 , Au(III) Pd(II), Pt(II, IV), Os(VIII)	Ag(I) из HNO_3 , Au(III), Pd(II), Pt(II, IV), Rh(III), Ru(IV), Os(IV), Os(VIII), Re(VII)
Неколичественно извлекаются:		
	Rh(III), Ir(IV), Ru(IV), Os(IV), Re(VII)	Ir(IV)
Не извлекаются:		
Rh(III), Ir(IV), Ru(IV), Os(IV) Ag(I) из HCl, Re(VII)		

Таблица 13. Извлечение платиновых металлов, золота, серебра и рения сорбентом ТДТС

25°C	95 °C	95 °C + SnCl ₂
Количественно извлекаются:		
Ag(I) из HCl и HNO ₃ , Au(III), Pd(II), Pt(II) Os(VIII)	Ag(I) из HCl и HNO ₃ , Au(III), Pd(II), Pt(II), Pt(IV), Os(VIII)	Ag(I) из HCl и HNO ₃ , Au(III), Pd(II), Pt(II), Pt(IV), Rh(III), Ru(IV), Os(IV), Os(VIII), Re(VII)
Неколичественно извлекаются:		
Pt(IV)	Rh(III), Ir(IV), Ru(IV), Os(IV)	Ir(IV)
Не извлекаются:		
Rh(III), Ir(IV), Ru(IV), Os(IV), Re(VII)	Re(VII)	

Таблица 14. Извлечение платиновых металлов, золота, серебра и рения сорбентом МФС

25°C	95 °C	95 °C + SnCl ₂
Количественно извлекаются:		
Ag(I) из HNO ₃ , Au(III), Pd(II), Os(VIII)	Ag(I) из HNO ₃ , Au(III), Pd(II), Pt(II), Pt(IV), Os(VIII)	Ag(I) из HNO ₃ , Au(III), Pd(II), Pt(II), Pt(IV), Rh(III), Ru(IV), Os(VIII), Re(VII)
Неколичественно извлекаются:		
Ag(I) из HCl, Pt(II), Pt(IV)	Rh(III), Ir(IV), Ru(IV), Os(IV)	Ir(IV) Os(IV)
Не извлекаются:		
Rh(III), Ir(IV), Ru(IV), Os(IV), Re(VII)	Re(VII)	

Таблица 15. Извлечение платиновых металлов, золота, серебра и рения сорбентом АБТС

25°C	95 °C	95 °C + SnCl ₂
Количественно извлекаются:		
Ag(I) из HNO ₃	Ag(I) из HNO ₃ , Au(III), Pd(II), Pt(II), Pt(IV)	Ag(I) из HNO ₃ , Au(III), Pd(II), Pt(II), Pt(IV), Rh(III), Re(VII)
Неколичественно извлекаются:		
Ag(I) из HCl, Au(III), Pd(II), Pt(II), Pt(IV), Os(VIII)	Rh(III), Ir(IV), Ru(IV), Os(IV)	Ru(IV), Ir(IV), Os(IV)
Не извлекаются:		
Rh(III), Ir(IV), Ru(IV), Os(IV), Re(VII)	Re(VII)	

3.7 Сорбция цветных металлов сорбентами ДТКС, ТДТС, МФС и АБТС из растворов хлороводородной кислоты

Для определения возможности селективного разделения ионов благородных металлов от цветных металлов были изучены закономерности сорбционного извлечения ионов цветных металлов от pH и концентрации HCl.

Как видно из рисунка 45, максимальная степень извлечения ионов цветных металлов сорбентами ДТКС, ТДТС, МФС, АБТС наблюдается в диапазоне pH 3-8. В 1-4 М HCl сорбция цветных металлов отсутствует, что позволяет осуществить сорбционное отделение платиновых металлов, золота, серебра из 1-4 М HCl от преобладающих количеств сопутствующих металлов.

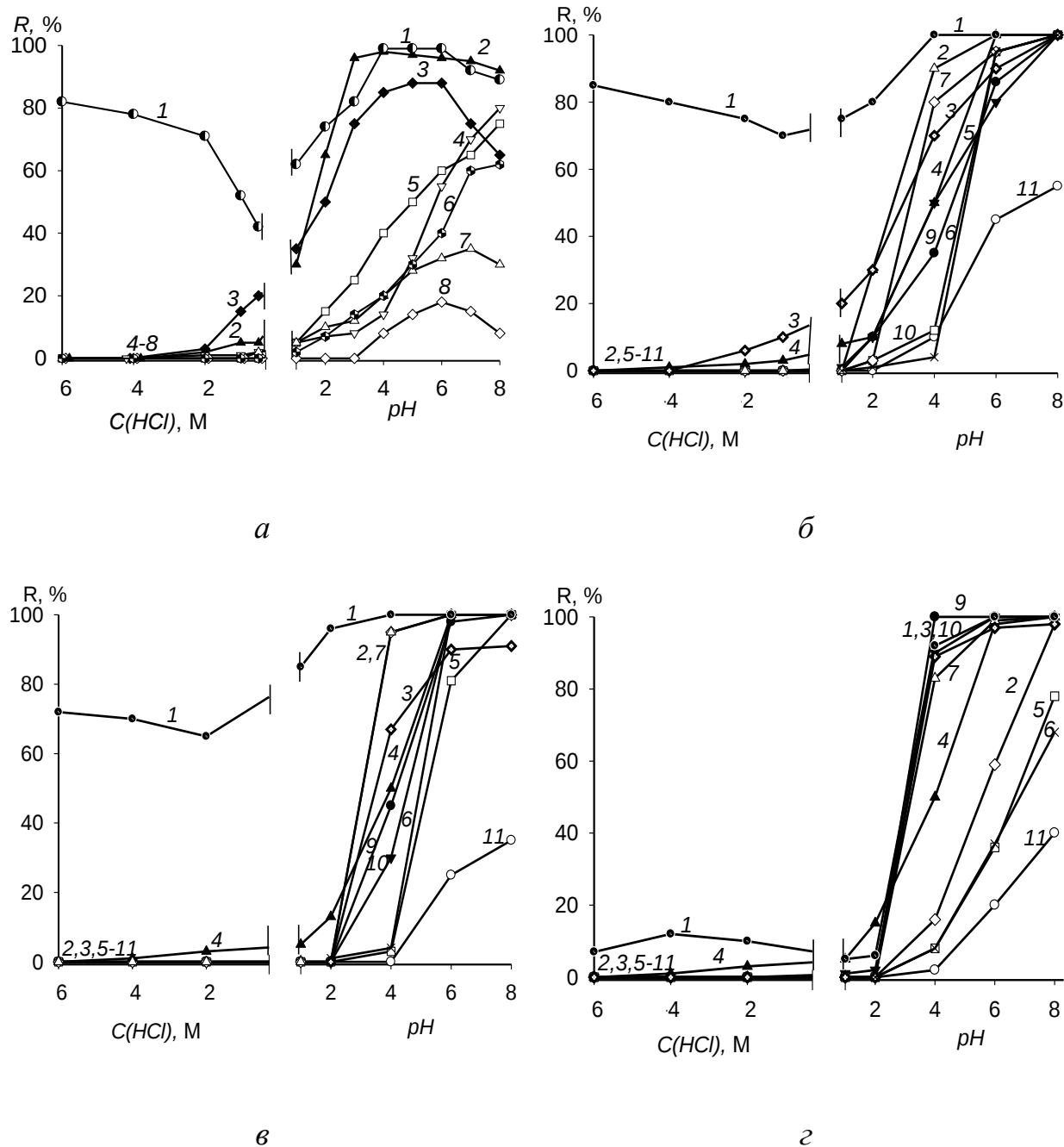


Рисунок 45. Зависимости степени извлечения сорбентами ДТКС (*a*), ТДТС (*б*), МФС (*в*), АБТС (*г*) Cu(II) (1), Cd(II) (2), Fe(III) (3), Zn(II) (4), Ni(II) (5), Co(II) (6), Pb(II) (7), Fe(II) (8), Al(III) (9), Cr(III) (10), Mn(II) (11) от концентрации HCl и pH;

$T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$; $t=30$ мин; $V=10$ мл, 0,1 г сорбента

Глава 4. Спектроскопические характеристики комплексов благородных металлов и Re на поверхности сорбентов ДТКС, ТДТС, МФС и АБТС

4.1 ЭПР поверхностных комплексов осмия, рутения, рения с функциональными группами сорбентов ДТКС, ТДТС, МФС и АБТС

Осмий в соединениях с органическими и неорганическими лигандами может присутствовать в различных степенях окисления (+8, +7, +6, +5, +4, +3, +2, +1). Однако ЭПР обладают соединения осмия, в которых он находится в степенях окисления +7, +5, +3, +1, имеющих один неспаренный электрон. Для комплексов осмия с серосодержащими группами на поверхности сорбентов ДТКС, ТДТС, МФС, АБТС после сорбции Os(VIII) из растворов серной и хлороводородной кислот в спектре ЭПР наблюдается ряд выраженных сигналов (рисунок 46) с аксиальной и ромбической анизотропией. Полученные параметры для комплексов с аксиальной анизотропией $g_{\perp} = 2,36 - 2,6$ (таблица 16) соответствуют комплексам осмия, в которых он находится в степени окисления +3. $g_{\parallel}$ зарегистрировать не удалось, поскольку для Os^{3+} в различном координационном окружении при данных значениях $g_{\perp}$ величина $g_{\parallel} < 0,5$ [162]. Практически аналогичные значения параметры g-фактора получены для комплексов осмия Os^{3+} на поверхности кремнезёмов, химически модифицированных меркаптопропильными, дипропилдисульфидными группами [132, 163] и группами производных тиомочевины [126].

В спектрах ЭПР сорбентов наряду с сигналами, соответствующими комплексам осмия в степени окисления +3, наблюдаются сигналы, соответствующие поверхностным комплексам осмия в степени окисления +5. При использовании сорбента ДТКС сигналы, соответствующие комплексам осмия +5, наблюдаются в течение нескольких часов после сорбции Os(VIII).

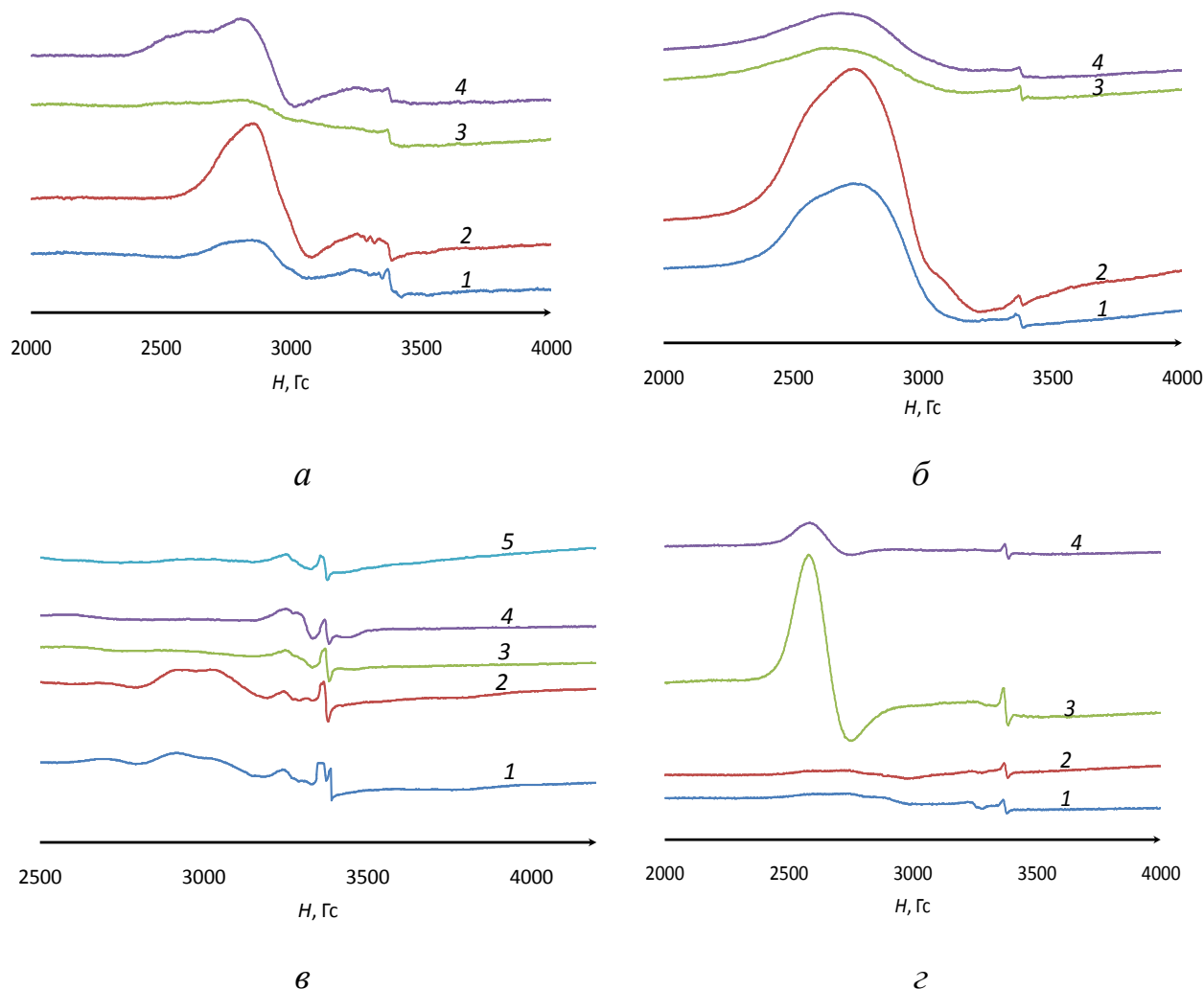


Рисунок 46. Спектры ЭПР комплексов осмия, образующихся на поверхности сорбентов ДТКС (а), ТДТС (б), МФС (в), АБТС (г) в процессе сорбции из серной (1,2) и хлороводородной (3,4,5) кислот; 1,3 – свежеприготовленные образцы; 2,4 – образцы, выдержанные в течение суток; 5 – образец, промытый водой и выдержанный в течение суток;

$$C_{Os} = 100 \text{ мкг/0,1 г}$$

Через сутки сигналы, соответствующие комплексам осмия + 5, исчезают, но без изменений остаются сигналы, соответствующие комплексам осмия +3. Наблюдаемый эффект связан с восстановлением Os(V) в составе поверхностного комплекса до Os(III). Для комплексов на поверхности ТДТС наблюдается другая зависимость. В спектрах ЭПР сорбентов ТДТС, полученных после сорбции Os(VIII) из растворов хлороводородной кислоты, отсутствуют сигналы,

соответствующие осмию в степени окисления +5, но через сутки в спектре ЭПР появляются сигналы, соответствующие нахождению осмия в поверхностном комплексе в степени окисления +5. Что может быть связано с процессами восстановления Os(VI), входящего в поверхностный комплекс с серосодержащими группами, до Os(V). Таким образом, в процессе взаимодействия Os(VIII) с серосодержащими группами сорбентов происходит образование комплексных соединений, в которых осмий находится в одной из высших степеней окисления, вероятно +6, дальнейшее восстановление осмия до низших степеней окисления осуществляется уже в составе поверхностного соединения. Образование комплексных соединений осмия в высшей степени окисления и процессы его восстановления наблюдались при взаимодействии Os(VIII) с тиомочевинной в водных растворах и с группами производных тиомочевины, ковалентно закреплёнными на поверхности кремнезёма [126].

В процессе взаимодействия Ru(IV) с функциональными группами сорбентов ДТСК, ТДТС, МФС и АБТС происходит его восстановление до Ru(III). О нахождении рутения в поверхностных комплексах в степени окисления +3 свидетельствуют выраженные сигналы в спектрах ЭПР (рисунок 47) с параметрами $g_{\perp}=2,14 - 2,60$ и $g_{\parallel}=1,99-2,05$, характерными для комплексов рутения(III) с аксиальной анизотропией (таблица 16). На поверхности сорбентов ДТКС и ТДТС в спектрах ЭПР также наблюдаются сигналы для комплексов с Ru(III) с ромбической симметрией. В спектрах ЭПР сорбентов МФС и АБТС после сорбции Ru(IV) наблюдается ряд сигналов, характерных для кластерных образований рутения.

В спектрах ЭПР образцов сорбентов, полученных в процессе сорбции Ru(IV) в присутствии хлорида олова(II), не зафиксирован сигнал, что свидетельствует об образовании поверхностных смешаннолигандных комплексов Ru(II) с координированными серосодержащими группами и оловохлоридными лигандами. Отсутствие сигналов в спектре ЭПР описано для комплексов Ru(II), образующихся на поверхности кремнезёмов, химически модифицированных

меркаптопропильными группами и группами производных тиомочевины в присутствии хлорида олова (II) [128, 164].

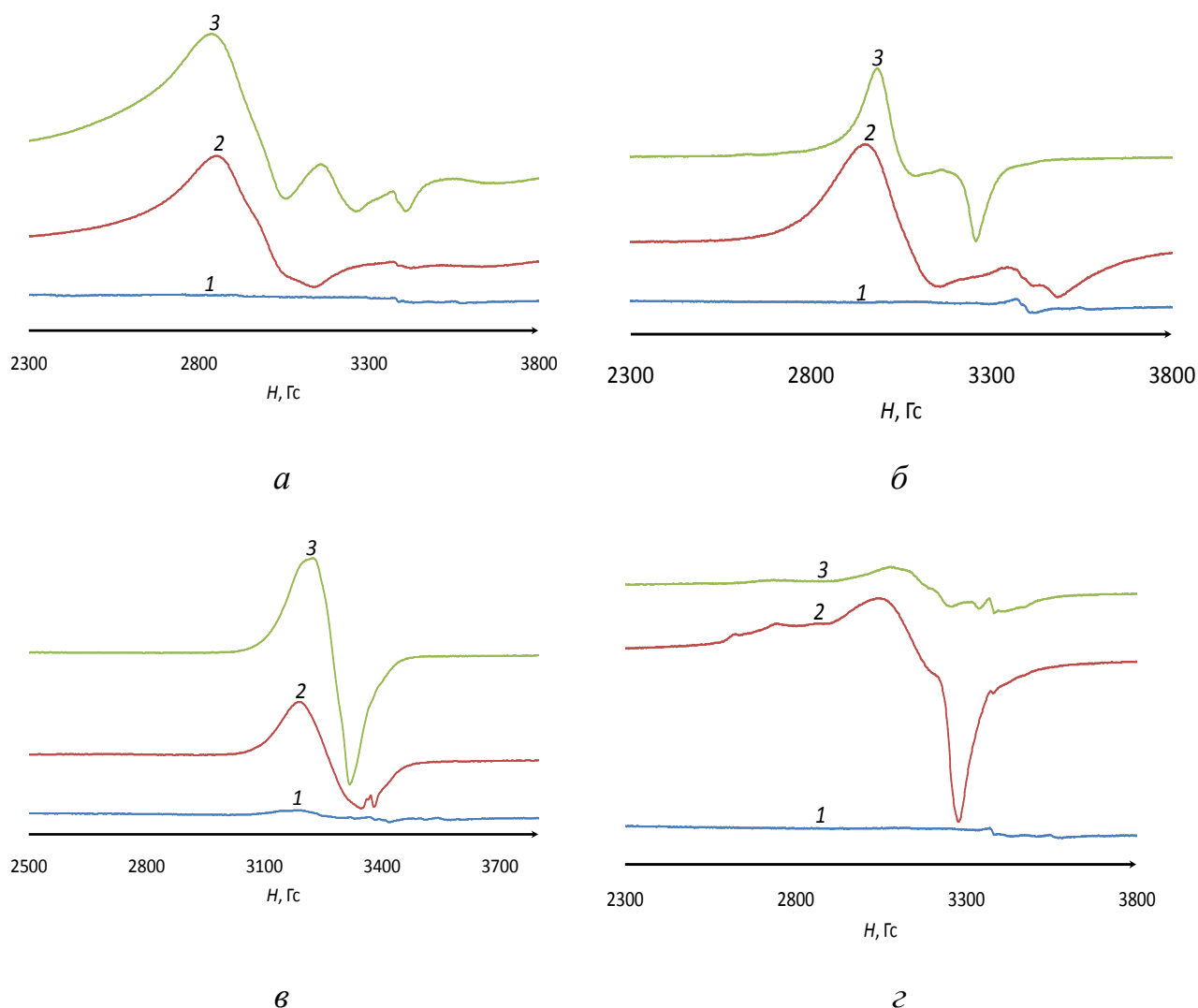


Рисунок 47. Спектры ЭПР комплексов рутения, образующихся на поверхности сорбентов ДТКС (*а*), ТДТС (*б*), МФС (*в*), АБТС (*г*) в процессе сорбции из 1 М НСl в присутствии SnCl_2 (1,2) и в отсутствие SnCl_2 (3); $C_{\text{Ru}} = 100 \text{ мкг}/0,2 \text{ г}$; время выдерживания образцов после сорбции, ч: 0 (1,3), 24 (2)

При хранении на воздухе в течение суток в спектре ЭПР появляется сигнал, параметры которого идентичны соединениям рутения в степени окисления +3. Таким образом, при хранении на воздухе происходит окисление Ru(II) в поверхностном комплексе до Ru(III) .

Таблица 16. Параметры ЭПР соединений осмия и рутения на поверхности сорбентов ДТКС, ТДТС, МФС и АБТС

Ион металла	среда	ДТКС		ТДТС		МФС		АБТС		МПС [132, 163, 164]	АТМС [126, 128]
		Свежепр.	Через сутки	Свежепр.	Через сутки	Свежепр.	Через сутки	Свежепр.	Через сутки		
Os(III)	HCl	$g_{\perp}=2,36$ $g_x=2,7$ $g_y=2,17$	$g_{\perp}=2,36$	$g_{\perp}=2,47$	$g_{\perp}=2,42$	$g_{\perp}=2,57$	$g_{\perp}=2,58$	$g_{\perp}=2,60$	$g_{\perp}=2,60$	$g_{\perp}=2,58$	$g_{\perp}=2,33$
	H ₂ SO ₄	$g_{\perp}=2,34$ $g_x=2,46$ $g_y=2,24$	$g_{\perp}=2,35$ $g_x=2,45$ $g_y=2,24$ $g_z=1,61$	$g_{\perp}=3,9$ $g=2,66$	$g_{\perp}=2,41$ $g_x=2,65$ $g_y=2,16$ $g_z=1,77$	$g_{\perp}=2,48$ $g_x=2,32$ $g_y=2,18$ $g_z=1,78$	$g_{\perp}=2,48$ $g_x=2,32$ $g_y=2,18$ $g_z=1,78$	не обнаруж.	не обнаруж.	—	—
Os(V)	HCl	$g_{\perp}=2,07$ (оч. мало)	не обнаруж.	не обнаруж.	$g_{\perp}=2,07$ (оч. мало)	$g_{\perp}=2,08$	$g_{\perp}=2,08$ $g_{\parallel}=1,86$	$g_{\perp}=2,08$ (оч. мало)	не обнаруж.	не обнаруж.	не обнаруж.
	H ₂ SO ₄	$g_{\perp}=2,07$ $g_{\parallel}=1,92$	не обнаруж.	не обнаруж.	не обнаруж.	$g_{\perp}=2,08$	$g_{\perp}=2,08$	$g_{\perp}=2,08$ (оч. мало)	$g_{\perp}=2,08$ (оч. мало)	—	—
Os(VII)	HCl	не обнаруж.	не обнаруж.	не обнаруж.	не обнаруж.	$g=2,04$ (оч. мало)	не обнаруж.	не обнаруж.	не обнаруж.	не обнаруж.	не обнаруж.
	H ₂ SO ₄	$g=2,04$ (оч. мало)	не обнаруж.	не обнаруж.	не обнаруж.	$g=2,04$ (оч. мало)	не обнаруж.	не обнаруж.	не обнаруж.	—	—
Ru(III)	HCl	$g_{\perp}=2,48$ $g_{\perp}=2,6$ $g_{\perp}=2,14$ $g_{\parallel}=1,99$ $g_x=2,25$ $g_z=1,84$		$g_{\perp}=2,26$ $g_{\parallel}=2,036-2,05$		Кластеры $g=2,11-2,08$ $g=2,07$ $g=2,04$		Кластеры $g_{\perp}=2,46$ $g=2,19$ $g=2,14$ $g=2,10$		$g_{\perp}=2,14$ $g_{\parallel}=1,96$	$g_{\perp}=2,38$ $g_{\parallel}=1,74$ $g_{\perp}=2,29$ $g_{\parallel}=1,84$

Рений, так же как и осмий, в комплексных соединениях с неорганическими и органическими лигандами может находиться в различных степенях окисления от +7 до +1. Парамагнитными свойствами обладают соединения рения, в которых он находится в степени окисления +6, +4, +2. В литературе отсутствуют данные о степени окисления рения в комплексных соединениях с серосодержащими лигандами, встречаются редкие упоминания и возможном нахождении рения в данных комплексах в степени окисления +4 [159, 165]. Для определения степени окисления рения в комплексах, образующихся в процессе сорбции Re(VII) на поверхности силикагеля, химически модифицированного серосодержащими группами зарегистрированы спектры ЭПР. В спектрах ЭПР поверхностных комплексных соединений рения с функциональными группами сорбентов ДТКС, ТДТС, МФС, АБТС наблюдается широкая полоса со средним g-фактором 2,2 и ряд сигналов сверхтонкой структуры (рисунок 48).

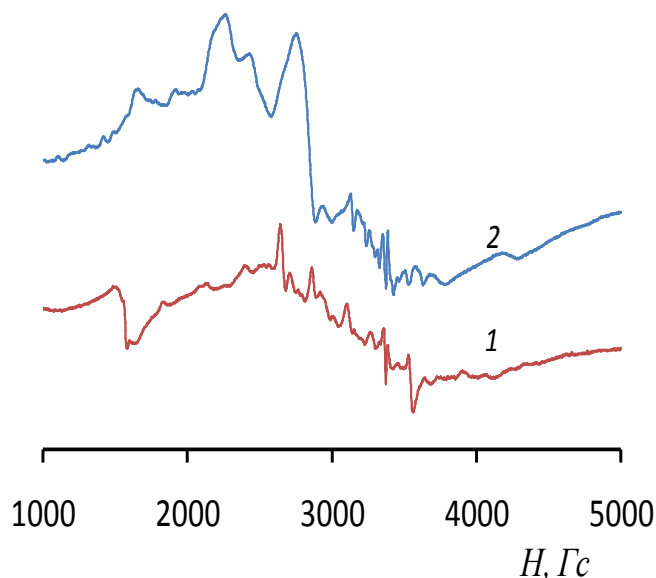


Рисунок 48. Спектры ЭПР комплексов рения, образующихся на поверхности сорбентов ДТКС (1), ТДТС (2) в процессе сорбции из 1 М HCl в присутствии SnCl_2

Сигналы в спектрах ЭПР подтверждают наличие парамагнитных комплексных форм в низкоспиновом состоянии [165], имеющих характерную

мультиплетность за счёт сверхтонкой структуры от ядер рения. Сложный характер мультиплетных сигналов объясняется наличием на поверхности ДТКС рения в различных координационных состояниях с аксиальной и ромбической анизотропией с различным лигандным окружением.

На поверхности сорбента ТДТС присутствуют кластерные образования, что подтверждается присутствием в спектрах ЭПР интенсивных сигналов с отсутствующей мультиплетной структурой за счёт наличия обменных взаимодействий между комплексами рения на поверхности сорбента ТДТС (рисунок 48). Re^{6+} , Re^{4+} , Re^{2+} соответствуют конфигурации d^1 , d^3 , d^5 . Также известно, что для 5d-оболочек характерны низкоспиновые состояния, поэтому Re^{3+} и Re^{5+} не дают сигналов в спектрах ЭПР, т.к. находятся в диамагнитном состоянии. Для d^1 характерны три сигнала с g-фактором $< 2,00$; для низкоспинового состояния d^3 - два значения из трёх с g-фактором $< 2,00$; для низкоспинового состояния конфигурации d^5 - два значения g-фактора $> 2,00$. Полученные параметры ЭПР комплексов рения с функциональными группами ДТКС и ТДТС свидетельствуют о нахождении рения в конфигурации d^5 , что соответствует нахождению рения в поверхностных комплексах в степени окисления +2.

4.2 Спектрально-люминесцентные характеристики поверхностных комплексов платины, золота, серебра

Для определения степени окисления элементов в соединениях с органическими лигандами используется метод люминесценции, поскольку ряд элементов обладает люминесцентными свойствами только в определенных степенях окисления. Золото, серебро, платина обладают люминесценцией в низших степенях окисления, +1 (Au, Ag) и +2 (Pt), в комплексах с азот- и серосодержащими лигандами [166, 167]. В данных комплексах люминесценция возникает в результате электронных переходов между уровнями иона металла-комплексобразователя (dd*-фосфоресценция), проявляется при низких

температурах, преимущественно при температуре жидкого азота (77 К), и отнесена к так называемой «собственной люминесценции» [168].

Образование люминесцирующих оранжево-красным светом при 77 К соединений Pt(II) на поверхности ДТКС, Au(I) и Ag(I) на поверхности АДТС описано в работах [138, 169]. Наличие свечения свидетельствует о нахождении платины, золота и серебра в поверхностных комплексах в низших степенях окисления. Спектры возбуждения люминесценции и люминесценции поверхностных комплексов представляют собой широкие полосы в области 300-500 и 550-750 нм соответственно.

В процессе сорбции Pt(IV), Au(III) и Ag(I) на поверхности сорбента МФС образуются комплексные соединения, люминесцирующие жёлто-оранжевым светом при 77 К при их облучении УФ-светом. Спектры возбуждения люминесценции и люминесценции расположены в области 250-500 и 550-750 нм соответственно, что свидетельствует о восстановлении Pt(IV) до Pt(II) и Au(III) до Au(I) при взаимодействии иона металла с функциональными группами сорбента. Максимумы спектров люминесценции поверхностных комплексов расположены при 645 нм (Pt), 580 нм (Au), 610 нм (Ag) (рисунок 49).

Поверхностные комплексы Ag(I) с функциональными группами сорбентов ДТКС и АДТС не обладают интенсивной люминесценцией.

Таким образом, наличие люминесценции подтверждает нахождение золота, серебра и платины в поверхностных комплексах с серосодержащими группами в низших степенях окисления. Люминесценция поверхностных комплексов Au(I), Ag(I) и Pt(II) с серосодержащими группами, ковалентно закреплёнными на поверхности силикагеля, может быть использована при разработке методик их низкотемпературного сорбционно-люминесцентного определения.

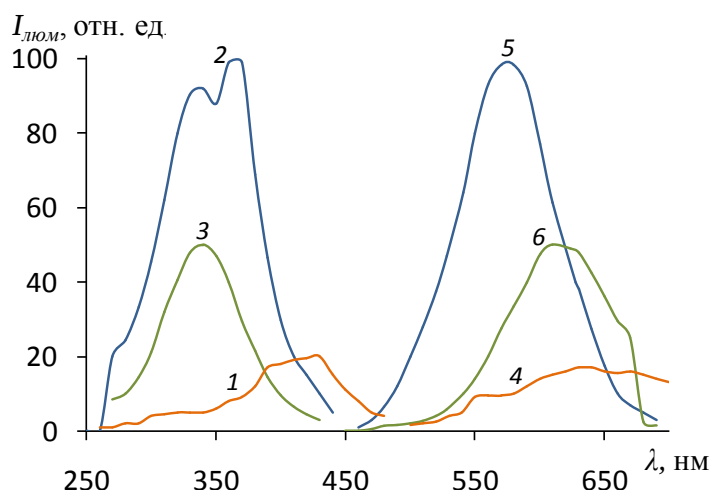


Рисунок 49. Спектры возбуждения люминесценции (1-3) и люминесценции (4-6) комплексов Pt(II) (1,4), Au(I) (2,5) и Ag(I) (3,6) на поверхности сорбента МФС;

$C_{Me} = 100$ мкг, 0,1 г сорбента, 77 К

4.3 Спектры диффузного отражения (СДО) поверхностных комплексов благородных металлов и рения

4.3.1 СДО комплексных соединений Ag(I), Au(I), Pd(II), Pt(II), Rh(III), Ir(III) на поверхности химически модифицированных кремнезёмов

В процессе сорбции Ag(I) из растворов азотной кислоты на поверхности сорбентов ДТКС, ТДТС, МФС и АБТС образуются неокрашенные соединения, СДО сорбентов после сорбции Ag(I) неотличимы от СДО сорбентов до сорбции Ag(I) (рисунок 50).

Комплексы Au(I), Pt(II), Ir(III) и Rh(III) на поверхности сорбентов ДТКС, ТДТС, МФС и АБТС окрашены в жёлтые цвета, а СДО поверхностных комплексов представляют собой ниспадающие кривые, расположенные на границе ультрафиолетовой и видимой областей (рисунок 50). Идентичность спектроскопических характеристик поверхностных комплексов Au(I), Pt(II), Ir(III) и Rh(III) представляет определенные трудности при их определении при совместном присутствии.

Осуществление сорбции Ir(IV) и Rh(III) в присутствии хлорида олова(II) приводит к образованию на поверхности сорбентов ДТКС, ТДТС, МФС и АБТС смешаннолигандных оловохлоридных комплексных соединений благородных металлов, содержащих во внутренней координационной сфере серосодержащие группы, ковалентно закреплённые на поверхности силикагеля и оловохлоридные лиганды, окрашенные в жёлтый цвет. Спектроскопические характеристики смешаннолигандных комплексов практически не отличаются от спектроскопических характеристик комплексов, образующихся в процессе сорбции в отсутствие хлорида олова(II).

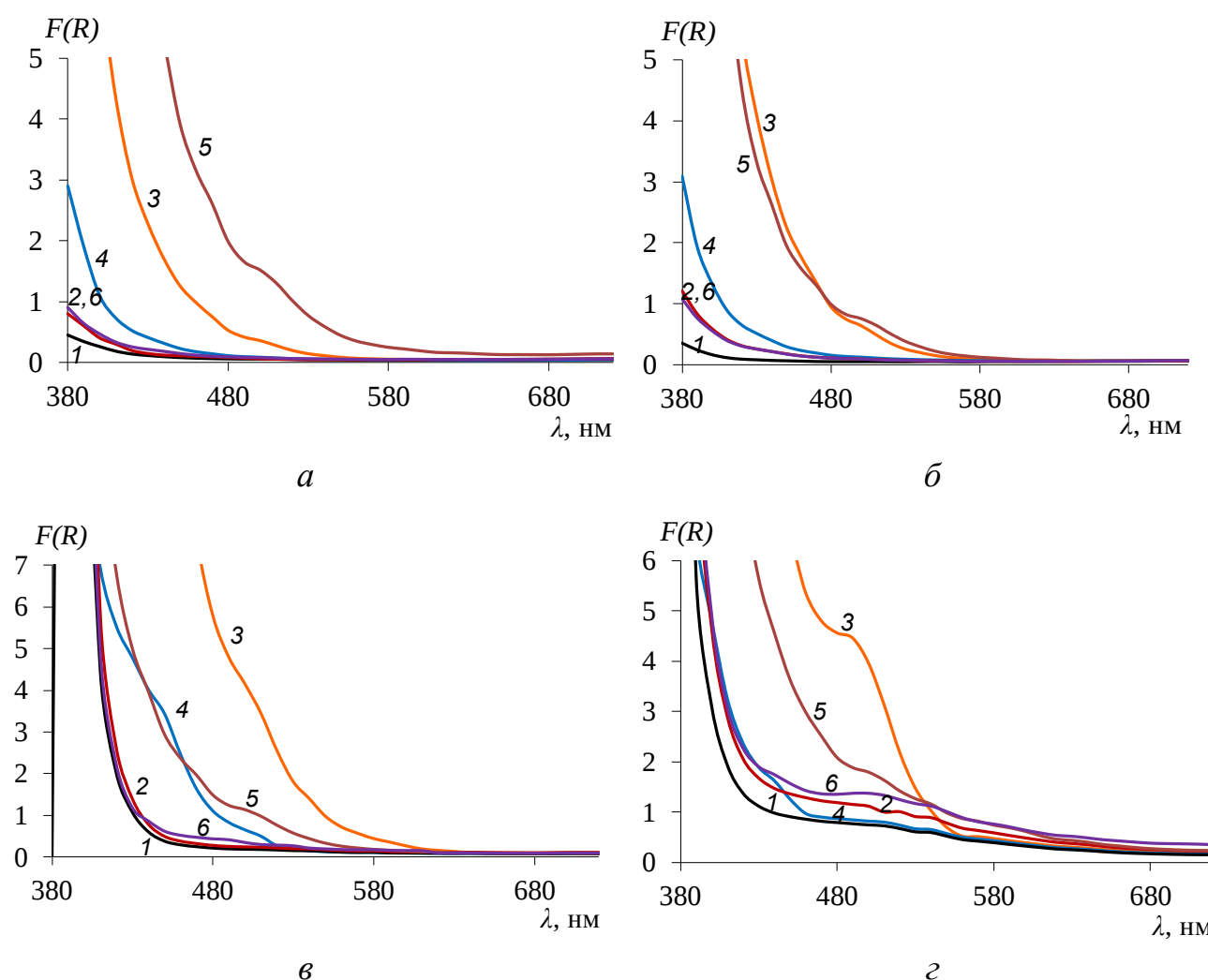


Рисунок 50. СДО комплексных соединений Ag(I) (1), Au(I) (2), Pd(II) (3), Pt(II) (4), Rh(III) (5), Ir(III) (6) на поверхности сорбентов ДТКС (*a*), ТДТС (*б*), МФС (*в*), АБТС (*г*);

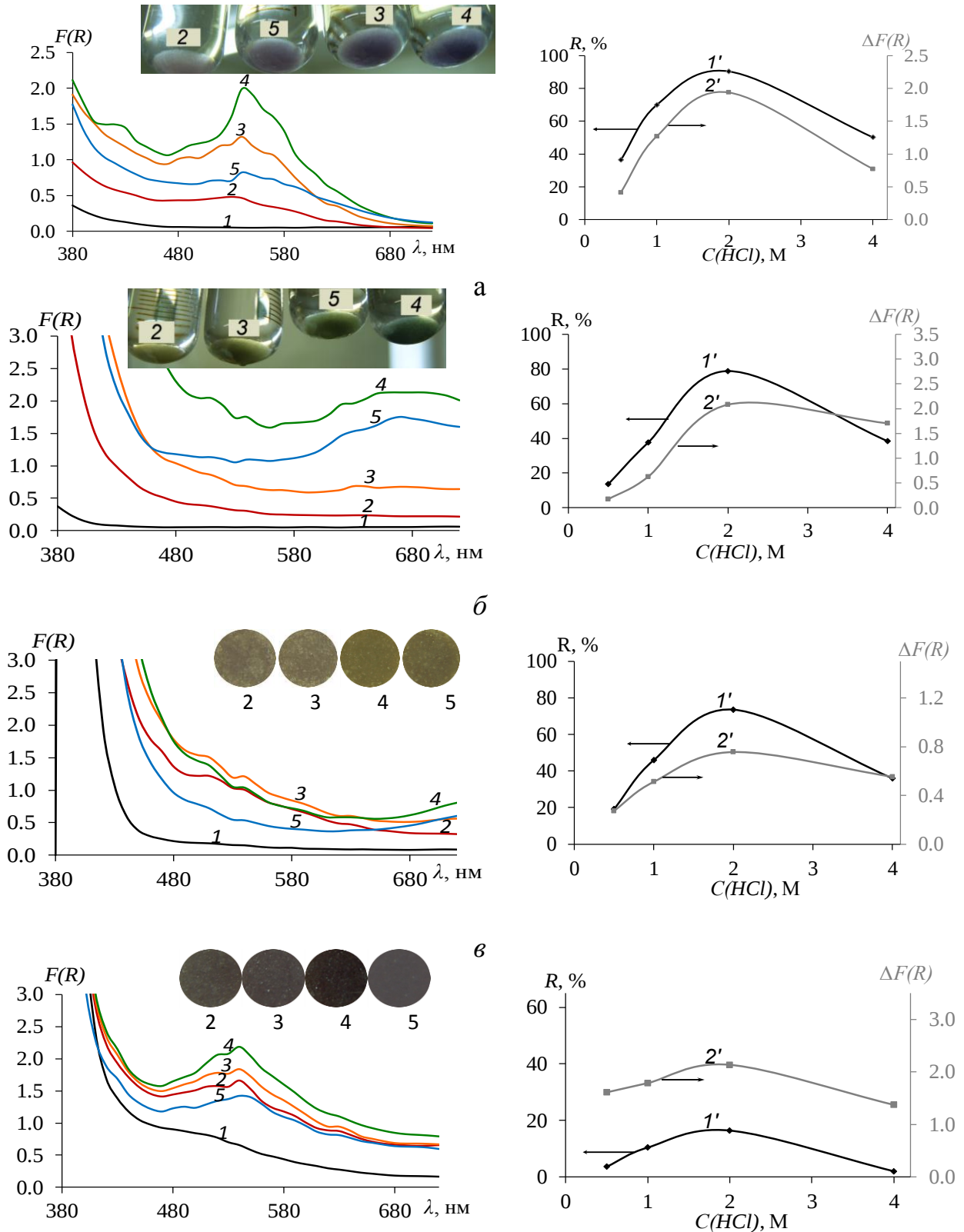
$C_{Me}=2,5$ мкг/мл; $V=10$ мл; 0,1 г сорбента

4.3.2 СДО комплексных соединений рутения на поверхности сорбентов ДТКС, ТДТС, МФС и АБТС

Окраска и СДО образцов, полученных после сорбции Ru(IV) сорбентами ДТКС, ТДТС, МФС и АБТС в отсутствие SnCl_2 , зависят от концентрации хлороводородной кислоты, из которой проводили сорбцию.

Сорбент ДТКС после сорбции Ru(IV) окрашен в розово-фиолетовый цвет в 0,5 М HCl и в фиолетовый в 1-2 М HCl, в 4 М HCl сорбент ДТКС окрашен в серо-фиолетовый цвет. В СДО фиолетовых образцов имеется чётко выраженный максимум при 540 нм, в то время как для остальных образцов наблюдаются слабовыраженные максимумы при 520 и 540 нм. Сорбент ТДТС после сорбции Ru(IV) из 0,5-1 М растворов HCl имеет желтовато-зелёную окраску, в 2-4 М HCl в СДО появляется полоса при 660-680 нм. Комплексы Ru(III) на поверхности сорбента МФС имеют жёлто-зелёный цвет, максимальная интенсивность которого достигается при сорбции Ru(IV) из 2-4 М HCl. В СДО образцов, полученных сорбцией Ru(IV) из 2-4 М HCl присутствует максимум при 720 нм. Комплексы Ru(III) на поверхности сорбента АБТС имеют более выраженный фиолетовый оттенок, при сорбции Ru(IV) из 2-4 М HCl. В СДО наблюдается максимум при 540 нм и плечо при 520 нм. Максимальная интенсивность окраски поверхностных комплексов Ru(III) наблюдается в 2 М HCl (рисунок 51). Аналогичные окраски и СДО поверхностных комплексов Ru(III) наблюдаются для комплексов Ru(III), образующихся на поверхности кремнезёмов, химически модифицированных меркаптопропильными группами [164] и группами производных тиомочевина [128].

В процессе сорбции Ru(IV) из растворов HCl в присутствии хлорида олова(II) на поверхности сорбентов развивается оранжевая окраска, соответствующая поверхностным смешаннолигандным комплексам Ru(II) с координированными серосодержащими группами и оловохлоридными лигандами.



г

Рисунок 51. СДО комплексов Ru(III) на поверхности сорбентов ДТКС (а), ТДТС (б), МФС (в), АБТС (г) и зависимости степени извлечения Ru(IV) (1') и функции Гуревича-Кубелки-Мунка (2') от концентрации HCl;

C_{HCl} , М: 0,5 (2), 1 (3), 2 (1,4), 4 (5); C_{Ru} , мкг/л: 0 (1), 2,5 (2-5); $T = 95$ °C; время контакта фаз 40 мин, λ , нм: 540 (а,г) 670 (б), 720 (в)

Характер СДО образцов ДТКС, полученных в результате сорбции Ru(IV) в присутствии хлорида олова(II), зависит от концентрации HCl . В 0,5-1 М растворах хлороводородной кислоты в СДО сорбента ДТКС наблюдается плато при 440-470 нм и плечо при 510 нм, в 2-4 М растворах HCl плато исчезает. Образцы, полученные в результате сорбции из 2 и 4 М растворов HCl , имеют розоватый оттенок, в СДО появляются слабовыраженные максимумы при 540 и 580 нм. В СДО сорбентов ТДТС, МФС и АБТС существенных изменений в зависимости от концентрации HCl не наблюдается. СДО сорбентов ТДТС и АБТС представляют собой ниспадающие кривые со слабовыраженным максимумом при 510 нм. В СДО сорбента МФС после сорбции Ru(IV) в присутствии хлорида олова(II) наблюдается ярковыраженный пик при 510 нм. Количественная сорбция Ru(IV) в присутствии хлорида олова(II) наблюдается из 0,5-2 М HCl , однако, максимальная интенсивность окраски на поверхности сорбентов достигается в 1 М HCl (рисунок 52). Особенно ярко данная зависимость выражена для сорбента МФС.

Несмотря на то, что время установления сорбционного равновесия в процессе сорбции Ru(IV) в присутствии хлорида олова(II) сорбентом ДТКС составляет 40 мин, интенсивность окраски на поверхности сорбента достигает своего максимума при 80 мин контакта фаз. Данный эффект связан как с процессами восстановления Ru(IV) на поверхности сорбента, так и с процессами дальнейшей координации рутением привитых функциональных групп. Для остальных изученных сорбентов (ТДТС, МФС, АБТС) время установления сорбционного равновесия и развития максимальной интенсивности окраски на поверхности сорбента совпадают (рисунок 53).

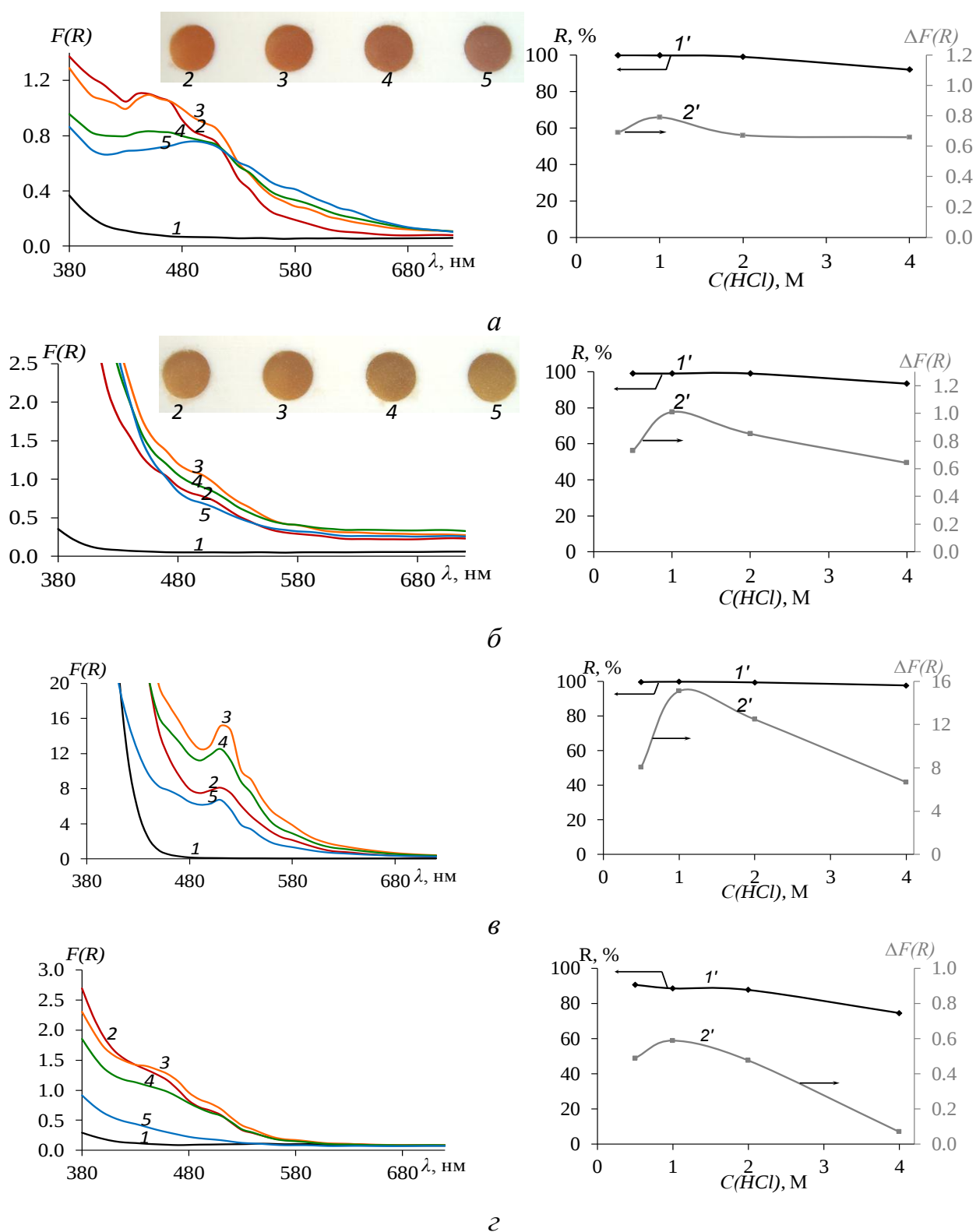


Рисунок 52. СДО поверхностных смешаннолигандных оловохлоридных комплексов Ru(II) на поверхности сорбентов ДТКС (а), ТДТС (б), МФС (в), АБТС (г) и зависимости степени извлечения Ru(IV) (1') и функции Гуревича-Кубелки-Мунка (2') при 510 нм от концентрации HCl;

C_{HCl}, M : 0,5 (2), 1 (3), 2 (1,4), 4 (5); $C_{Ru}, \text{мкг}$: 0 (1), 25 (2-5); $C_{SnCl_2} = 0,025 M$; $T = 95^\circ C$; $V = 10 \text{ мл}$; 0,1 г сорбента; время контакта фаз 40 мин

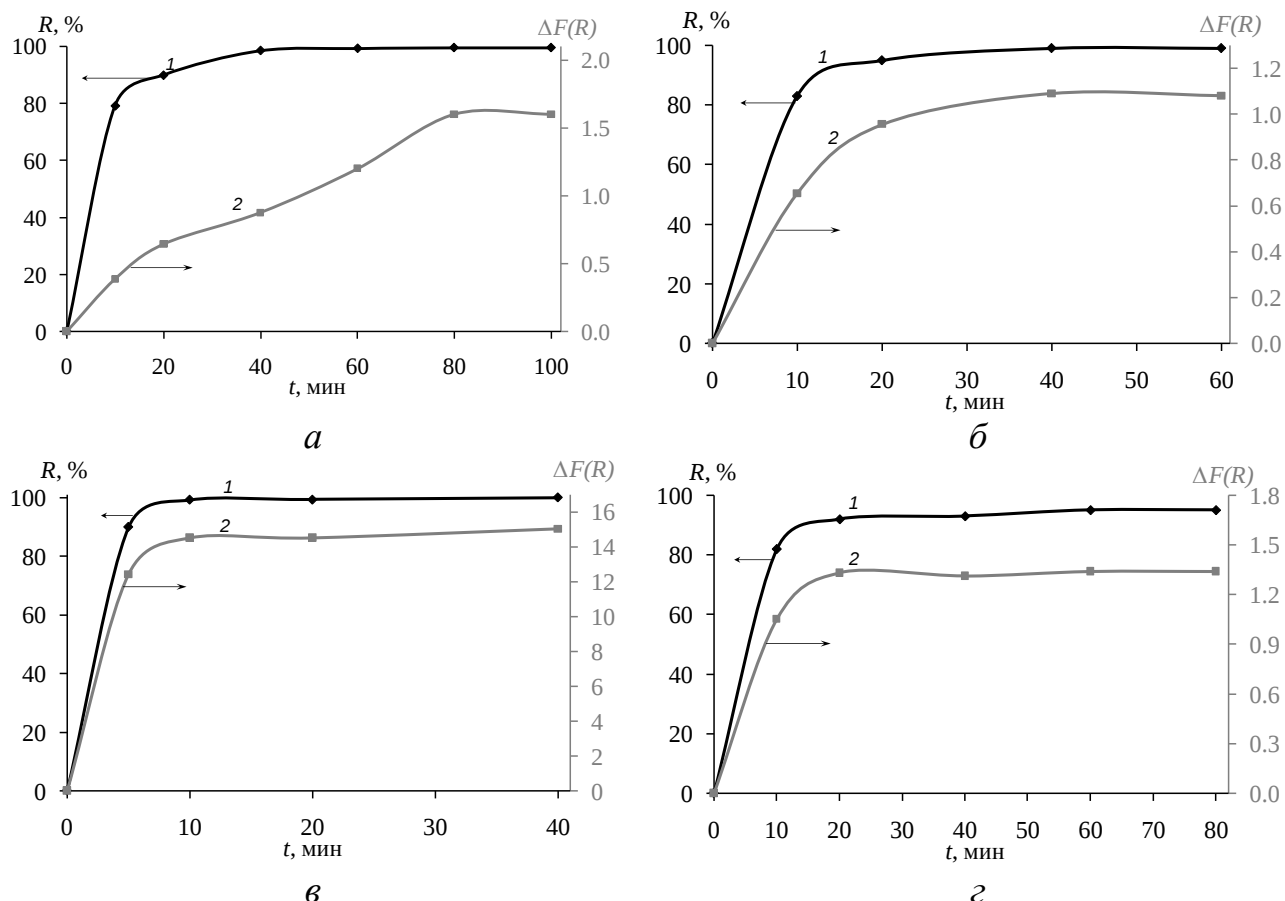


Рисунок 53. Зависимости степени извлечения Ru(IV) (1) и функции Гуревича-Кубелки-Мунка поверхностных комплексов Ru(III) (2) от времени контакта фаз для ДТКС (а), ТДТС (б), МФС (в), АБТС (г);

1 М HCl ; $C_{\text{Ru}}=2,5$ мкг/мл; $T=95$ °C; $C_{\text{SnCl}_2}=0,025$ М; $\lambda=510$ нм; $V=10$ мл; 0,1 г сорбента

Оранжевая окраска сорбентов ДТКС и АБТС, полученная в процессе сорбции Ru(IV) в присутствии SnCl_2 , через сутки переходит в фиолетовую, аналогичную окраске, полученной в процессе сорбции Ru(IV) в отсутствие хлорида олова(II), и зелёную на поверхности сорбентов ТДТС и МФС. СДО аналогичны СДО сорбентов, полученным в процессе сорбции Ru(IV) в отсутствие хлорида олова(II) (рисунок 54). При пропускании инертного газа (аргона) через раствор, в котором находился сорбент, полученный в процессе сорбции Ru(IV) в присутствии SnCl_2 , изменение окраски с оранжевой на фиолетовую (ДТКС, АБТС) и зелёную (ТДТС, МФС) в течение трёх суток не наблюдалось. Данные

изменения на поверхности сорбентов связаны с окислением кислородом Ru(II) и образованием поверхностных комплексов Ru(III), как это наблюдалось для комплексов Ru(II) с тиомочевинной и другими группами и SnCl₂ на поверхности АТМС и МПС [128, 164].

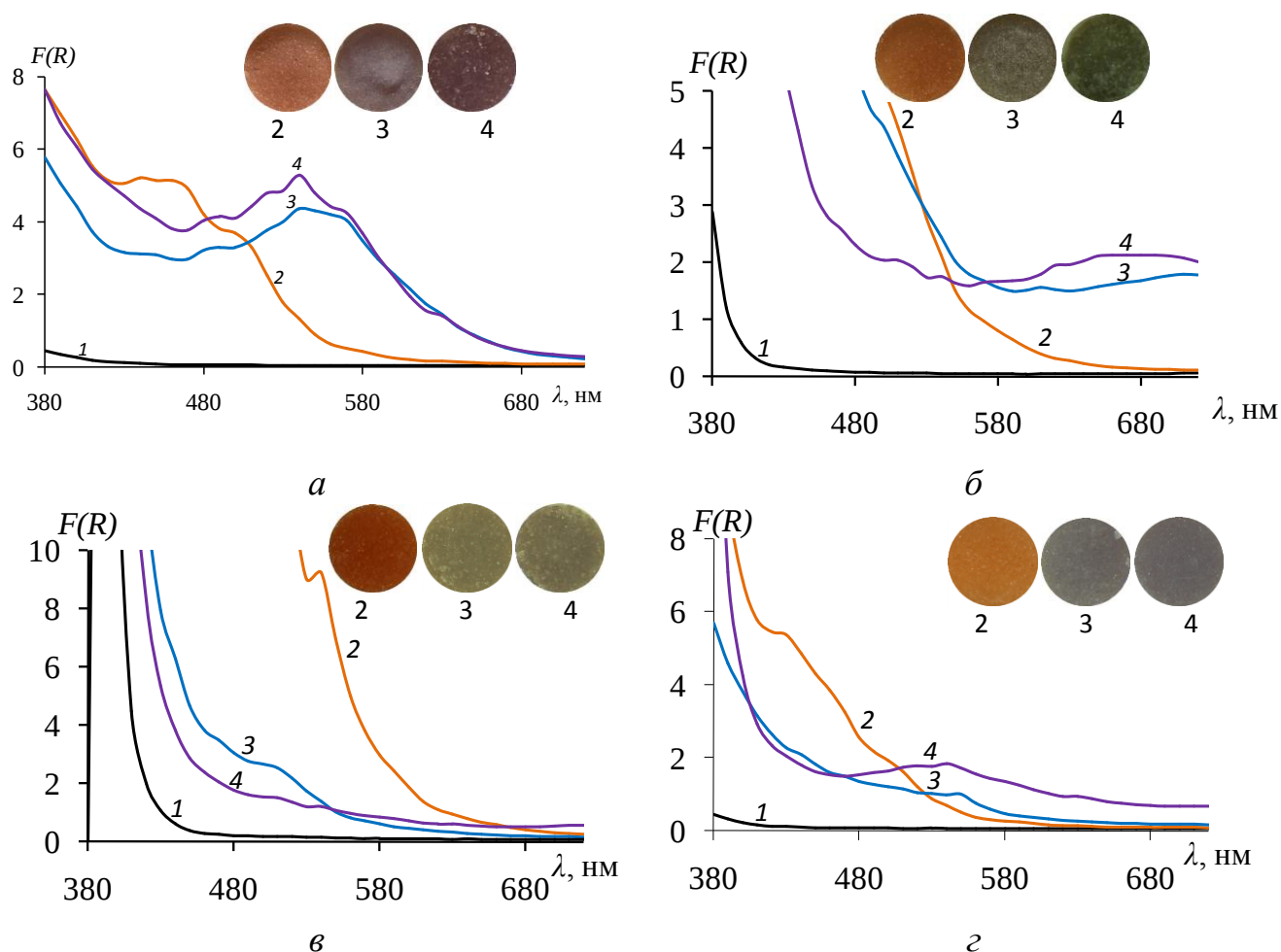


Рисунок 54. СДО сорбентов ДТКС(а), ТДТС (б), МФС (в) и АБТС (з), после сорбции Ru(IV) в присутствии (1-3) и в отсутствие SnCl₂ (4);

время выдержки после сорбции, ч: 0 (1,2,4), 24 (3); C_{Ru} , мкг/мл: 5,0 (а,б,з), 1,0 (в); $T = 95\text{ }^{\circ}\text{C}$; $V = 10$ мл; 0,1 г сорбента; время контакта фаз – 40 мин

4.3.3 СДО комплексных соединений осмия на поверхности сорбентов ДТКС, ТДТС, МФС и АБТС

Цвет и спектры диффузного отражения образующихся поверхностных комплексов осмия на сорбентах ДТКС, ТДТС, МФС и АБТС в процессе сорбции

Os(VIII) из хлороводородной кислоты отличаются от поверхностных комплексов осмия, полученных из сернокислых растворов (таблица 17). СДО сорбентов после сорбции 5 мкг Os(VIII) из 1 М H_2SO_4 и 2 М HCl приведены на рисунке 55.

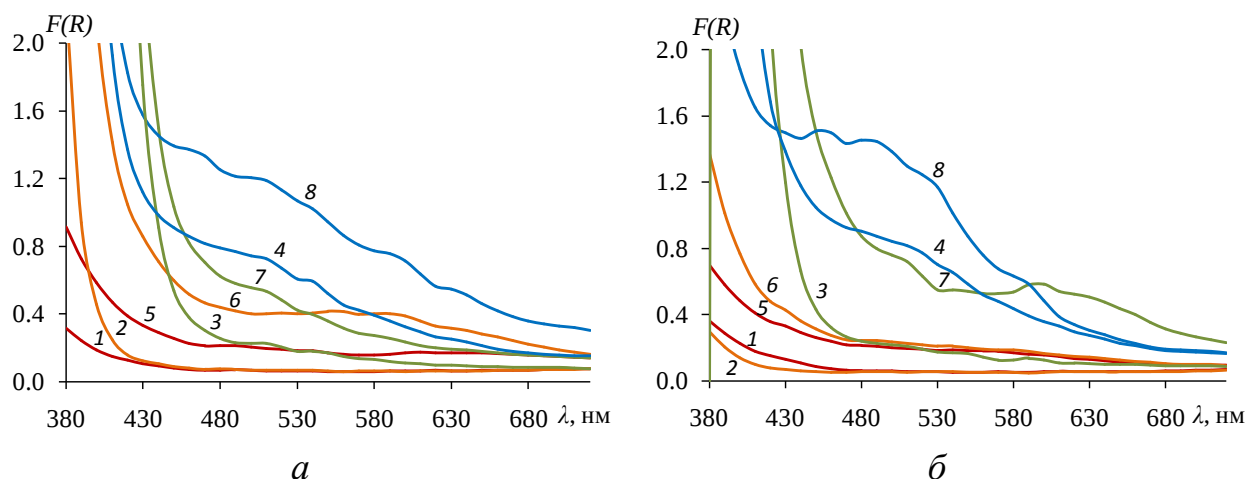


Рисунок 55. СДО комплексов осмия на поверхности сорбентов ДТКС (1,5), ТДТС (2,6), МФС (3,7), АБТС (4,8) после сорбции Os(VIII) из 1 М H_2SO_4 (а) и 2 М HCl (б);

C_{Os} , мкг: 0 (1–4), 5 (5–8); $V=10$ мл; 0,1 г сорбента; время контакта фаз, мин: 25 (5–7), 60 мин (8)

СДО образцов, полученных в результате сорбции осмия из газовой фазы (рисунок 56), аналогичны СДО образцов, полученных в процессе сорбции Os(VIII) из растворов кислот соответствующих концентраций (рисунок 55), что свидетельствует об образовании на поверхности сорбентов комплексов осмия одинакового состава. Окраска сорбентов и её изменения с течением времени приведены в таблице 17.

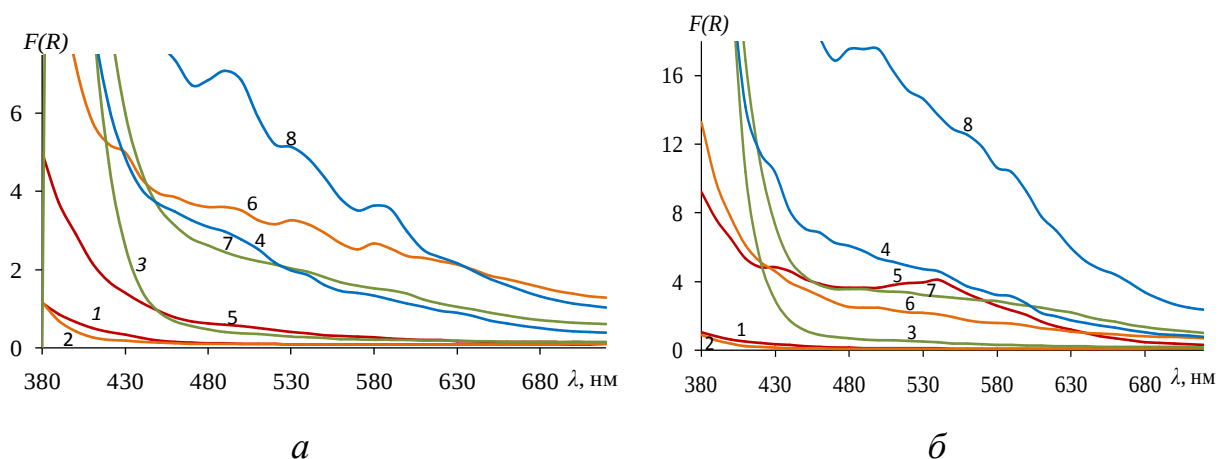


Рисунок 56. СДО комплексов осмия на поверхности сорбентов ДТКС (1,5), ТДТС (2,6), МФС (3,7), АБТС (4,8) после сорбции осмия из газовой фазы при отгонке из 1 М H_2SO_4 (а) и 2 М HCl (б);

C_{Os} , мкг: 0 (1–4); 10 (7,8); 50 (5,6), $V=100$ мл, 0,2 г сорбента; время дистилляции 80 мин

Изменение окраски и СДО сорбентов ДТКС и МФС после сорбции $Os(VIII)$ из 2 М HCl , связано с изменениями, происходящими с комплексами осмия на поверхности сорбентов после окончания сорбции: процессами дальнейшего восстановления осмия, находящегося в высших степенях окисления, а также процессами дальнейшей координации металлом функциональных групп сорбентов и хлорид-ионов.

Различие в СДО сорбентов после сорбции осмия из растворов серной и хлороводородной кислот связано с вхождением хлорид-ионов во внутреннюю координационную сферу поверхностного комплекса осмия. Сорбция $Os(VIII)$ сорбентами ДТКС и МФС из 1 М H_2SO_4 в присутствии 2 М $NaCl$ и из смеси 1 М H_2SO_4 и 2 М HCl приводит к окрашиванию сорбентов соответственно в фиолетово-розовый и сине-зелёный цвет, аналогичный окраске сорбентов при сорбции $Os(VIII)$ из растворов HCl . СДО образцов, полученных после сорбции из серной кислоты в присутствии $NaCl$ и из хлороводородной кислоты имеют схожий характер (рисунок 57).

Таблица 17. Спектроскопические характеристики комплексов осмия с функциональными группами сорбентов

Сорбент	Среда	Окраска поверхности сорбента после сорбции Os(VIII)	Вид спектра диффузного отражения
ДТКС	1 М H_2SO_4	Оливково-зелёная для небольших содержаний осмия, коричневая - при увеличении количества сорбированного Os	Ниспадающая кривая со слабо выраженными максимумами при 490 нм, 610 нм и 650 нм; с увеличением количества сорбированного осмия максимумы при 610 и 650 нм исчезают
	2 М HCl	Сразу после сорбции – светло-розовая	Максимум при 540 нм
		Через 2 часа после сорбции – темнеет, становится фиолетово-розовой	Растёт максимум при 540 нм
ТДТС	1 М H_2SO_4	Зеленовато-коричневая	Максимум при 550 нм, плечи при 600 и 630 нм
	2 М HCl	Коричневая	Ниспадающая кривая со слабовыраженными максимумами при 500, 530 и 570 нм
МФС	1 М H_2SO_4	Коричневая	Ниспадающая кривая со слабовыраженными максимумами при 480, 510 и 580 нм
	2 М HCl	Сразу после сорбции – сине-зелёная	Максимум при 600 нм
		Через сутки после сорбции становится оранжево-коричневой	Исчезает максимум при 600 нм и появляется слабовыраженный при 510 нм
АБТС	1 М H_2SO_4	Красновато-коричневая	Ниспадающая кривая со слабовыраженными максимумами при 470, 500 и 570 нм
	2 М HCl	Фиолетово-розовая	Плечи при 490 и 520 нм

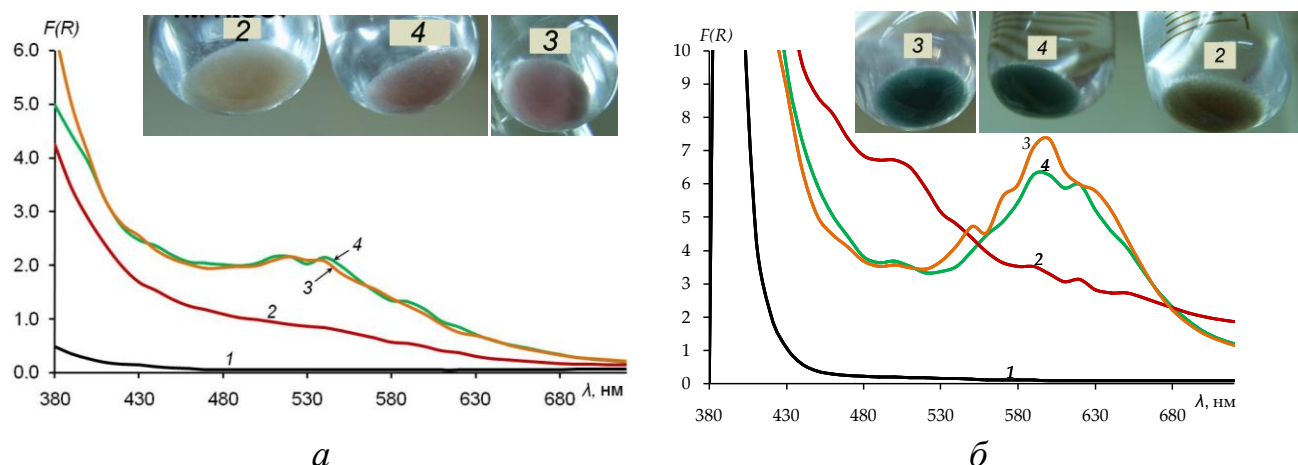


Рисунок 57. СДО поверхностных комплексов осмия с функциональными группами сорбентов ДТКС (а) и МФС (б), полученных в результате сорбции Os(VIII) из 1 М H_2SO_4 (2), 1 М HCl (1,3) и смеси 2 М H_2SO_4 и 2 М NaCl (4);

C_{Os} , мгк/мл: 0 (1), 5 (2а,3а,4а); 2,5 (2б,3б,4б); $V = 10$ мл; 0,1 г сорбента; время контакта фаз – 25 мин

Идентичность СДО и окраски образцов, полученных в результате сорбции Os(VIII) из газовой фазы после отгонки из растворов хлороводородной кислоты, и образцов, полученных в результате сорбции Os(VIII) из растворов HCl (рисунки 55, 56) объясняется образованием поверхностных комплексных соединений, содержащих хлорид-ионы во внутренней координационной сфере. Измерением кислотности конденсата перед патроном с сорбентом в дистилляционной установке установлено, что при отгонке из растворов серной кислоты конденсат имеет нейтральную среду, а при отгонке из растворов хлороводородной кислоты – кислую, таким образом, в случае отгонки из растворов HCl пары хлороводородной кислоты попадают на сорбент в патроне вместе с OsO_4 .

Как видно из таблицы 17, образование поверхностных комплексов осмия с исследуемыми серосодержащими функциональными группами силикагелей при сорбции из растворов хлороводородной кислоты сопровождается окрашиванием силикагелей в различные смешанные цвета. Подобный тип образующихся поверхностных комплексов осмия с серосодержащими группами, характеризующийся смешанными цветами, объясняется нахождением смеси из

нескольких комплексных соединений. Данное заключение может быть сделано на основании результатов, представленных в работе [170]. Состав образующихся комплексов осмия с дифенилтиомочевинной (ДФТМ) в хлороводородной кислоте соответствует формуле $\text{OsCl}_3(\text{ДФТМ})_2$. Раствор, содержащий смесь комплексов данного состава, окрашен в фиолетово-красный цвет. В процессе разделения данных комплексных соединений с использованием тонкослойной хроматографии удалось выяснить, что комплексы данного состава хроматографически неоднородны и образуют три зоны (коричневую, фиолетовую, широкую фиолетовую). Добавлением хлорида олова удаётся стабилизировать осмий в степени окисления +2, которому соответствуют мономерные комплексы состава $\text{OsCl}_2\text{ДФТМ}$, окрашивающие раствор в красно-бурый цвет. С помощью тонкослойной хроматографии также выделяют три зоны (коричневая, фиолетовая, лилово-розовая).

Сорбция Os(VIII) сорбентами ДТКС, ТДТС, МФС и АБТС из хлороводородных растворов сопровождается образованием поверхностных комплексов, имеющих схожие спектральные характеристики, что и комплексные соединения осмия, полученные в работе [171], состав которых соответствует следующим формулам: $\{[\text{OsO}_2\text{Cl}_4^{2-}][\text{RSH}_2^+]\}$ - промежуточное соединение жёлтого цвета (максимум светопоглощения 330 нм) и OsO_2RSH - соединение фиолетового цвета (максимум светопоглощения 540 нм).

Окраска сорбента ДТКС после сорбции Os(VIII) из сернокислых растворов зависит от количества сорбированного металла. Оливково-зелёная окраска ДТКС переходит в коричневую при увеличении количества осмия на поверхности данного сорбента. В спектрах диффузного отражения комплексов Os(III) с функциональными группами ДТКС наблюдаются слабо выраженные максимумы при 490, 610 и 650 нм. С увеличением концентрации осмия максимумы при 610 и 650 нм постепенно исчезают.

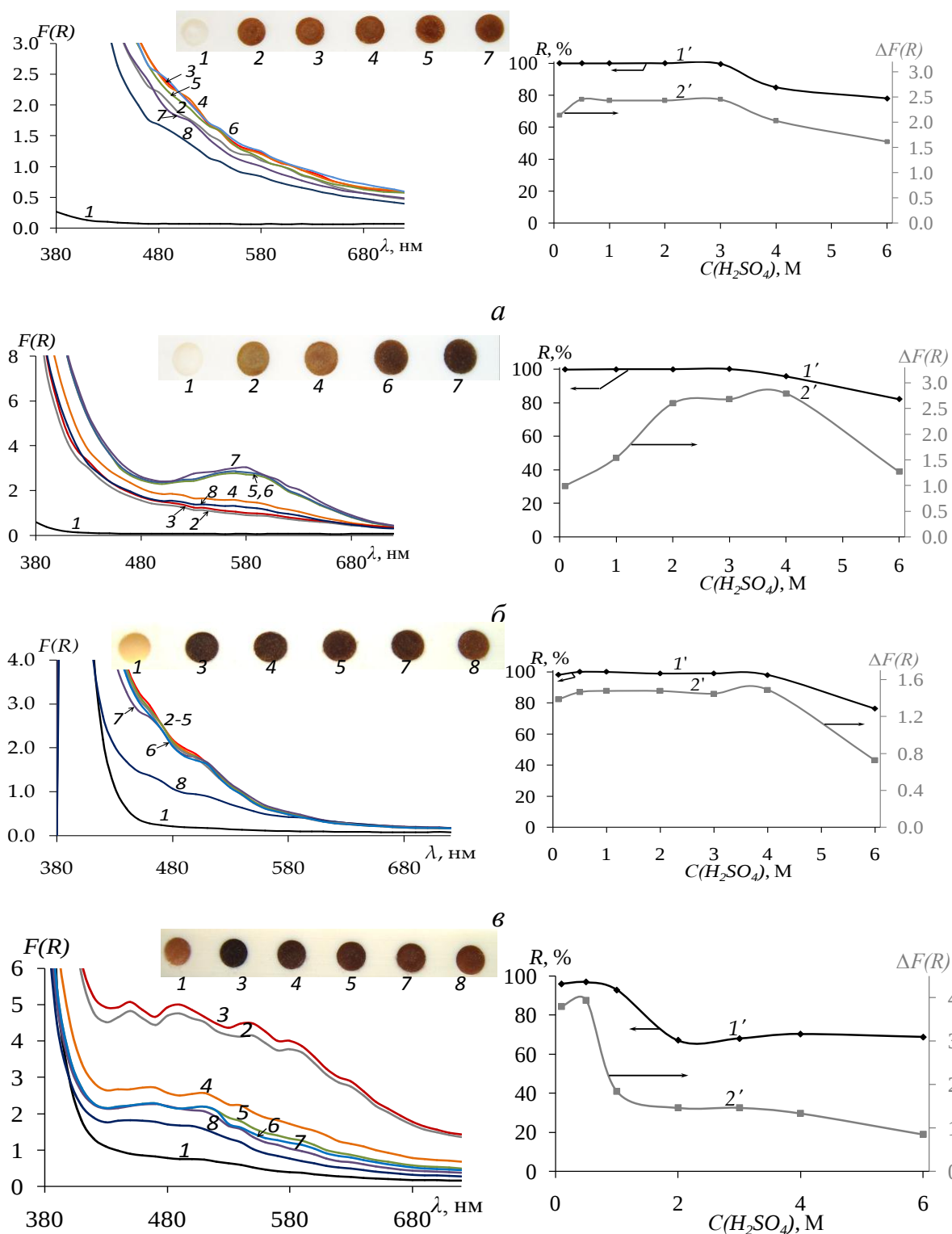
Подобные закономерности изменения окраски образующихся комплексов наблюдаются при титровании тетраоксида осмия тиомочевинной, что было показано в работе [172].

Добавление первых порций тиомочевины приводит к появлению жёлто-окрашенных комплексов переходящих в коричневую форму $[\text{OsO}_2(\text{NH}_2\text{CSNH}_2)_4]^{2+}$ с последующим переходом в комплекс красного цвета $[\text{Os}(\text{NH}_2\text{CSNH}_2)_6]^{3+}$.

Интенсивность окраски на поверхности сорбента после сорбции осмия зависит от времени контакта фаз и концентрации серной кислоты. Максимальная интенсивность окраски на поверхности сорбента ДТКС наблюдается в диапазоне концентраций серной кислоты 0,5–3 М, для ТДТС: 2–4 М, МФС: 0,5–4 М и АБТС: 0,1–0,5 М (рисунок 58).

Несмотря на то, что время установления сорбционного равновесия для сорбентов ДТКС и ТДТС не превышает 20 мин, достижение максимальной интенсивности окраски на поверхности данных сорбентов фиксируется лишь в течение 40 мин контакта фаз (рисунок 59), это также может быть связано с восстановительными процессами и процессами дальнейшей координации осмием функциональных групп сорбентов.

На окраску и характер спектров диффузного отражения сорбентов после сорбции Os(VIII) влияет концентрация хлороводородной кислоты. Сорбент ДТКС после сорбции Os(VIII) имеет коричнево-розовый оттенок в 0,5–1 М HCl и розовый в 2–6 М HCl, в СДО коричнево-розовых образцов имеются слабовыраженные максимумы при 490, 510 и 540 нм, в то время как для розовых образцов наблюдается максимум при 540 нм (рисунок 60).



г

Рисунок 58. СДО поверхностных комплексов Os(III) на поверхности сорбентов ДТКС (а), ТДТС (б), МФС (в), АБТС (г) и зависимости степени извлечения Os(VIII) от концентрации H_2SO_4 (1') и функции Гуревича-Кубелки-Мунка (2');

$C_{H_2SO_4}$, М: 0,1 (2), 0,5 (3), 1 (4), 2 (1,5), 3 (6), 4 (7), 6 (8); C_{Os} , мкг: 0 (1), 50 (2-8); $V = 10$ мл; 0,1 г сорбента; время контакта фаз – 25 мин, λ , нм: 480 (а), 550 (б), 510 (в, г)

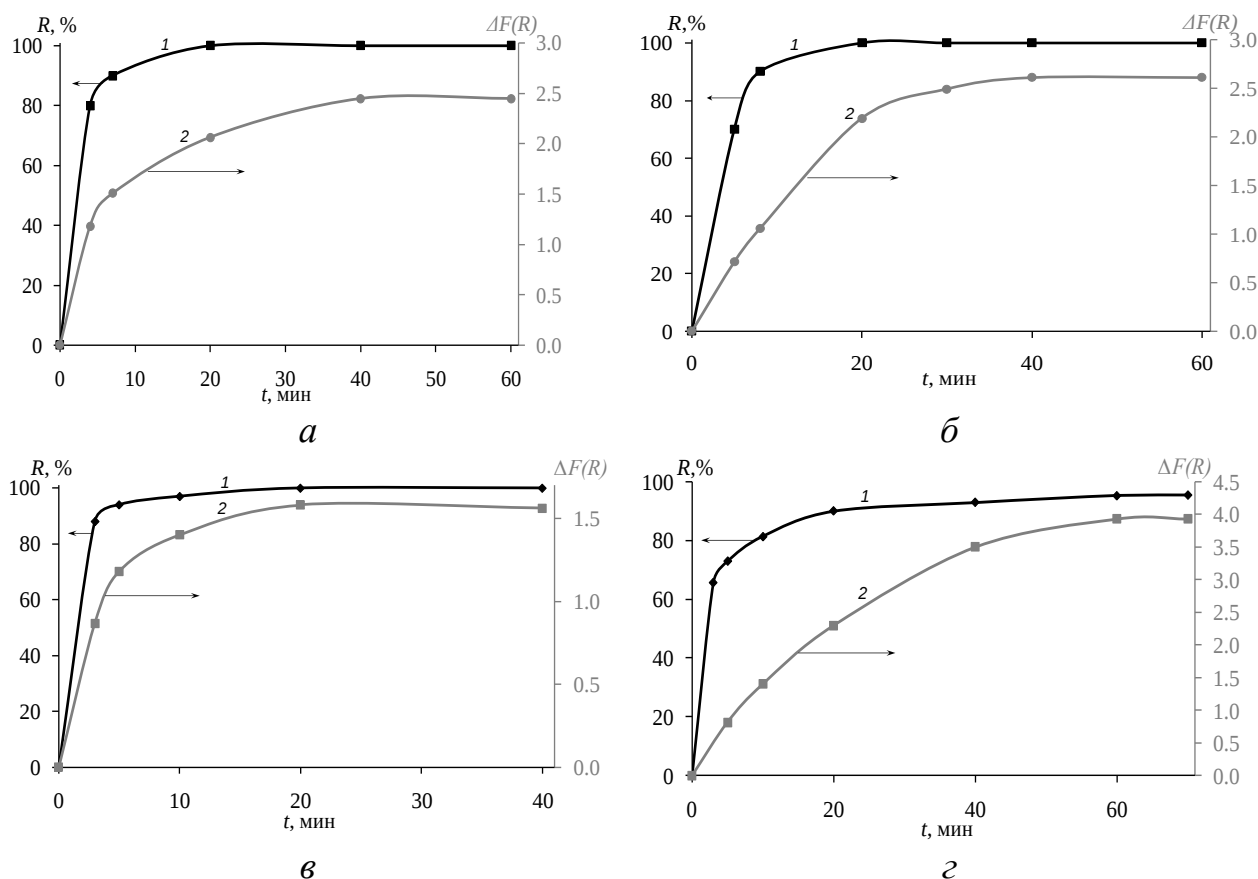


Рисунок 59. Зависимость степени извлечения Os(VIII) (1) сорбентами ДТКС (а), ТДТС (б), МФС (в), АБТС (г) и функции Гуревича-Кубелки-Мунка (2) от времени контакта фаз;

$C_{\text{H}_2\text{SO}_4}, \text{М}$: 1 (а, б, в), 0,5 (г); $C_{\text{Os}}, \text{мкг/мл}$: 5 (а, б), 1 (в, г); $\lambda, \text{нм}$: 480 (2а), 550 (2б), 510 (2в, 2г); $V = 10 \text{ мл}$; 0,1 г сорбента

Сорбент ТДТС после сорбции осмия становится коричневым в 0,5–3 М растворах HCl , а в 4–6 М HCl приобретает зеленоватый оттенок, для зелёных образцов в СДО появляется полоса при 550–590 нм. Сорбент МФС окрашивается в зелёный цвет в 0,5–2 М HCl , в 3–6 М HCl приобретает сине-зелёный оттенок, в СДО сине-зелёных образцов присутствует максимум при 600 нм. Сорбент АБТС имеет более выраженный фиолетовый оттенок в 0,5–1 М HCl , в СДО наблюдается максимум при 490 нм, с увеличением концентрации хлороводородной кислоты образцы сорбента АБТС становятся розовыми, в СДО появляется широкая полоса 480–540 нм (рисунок 60).

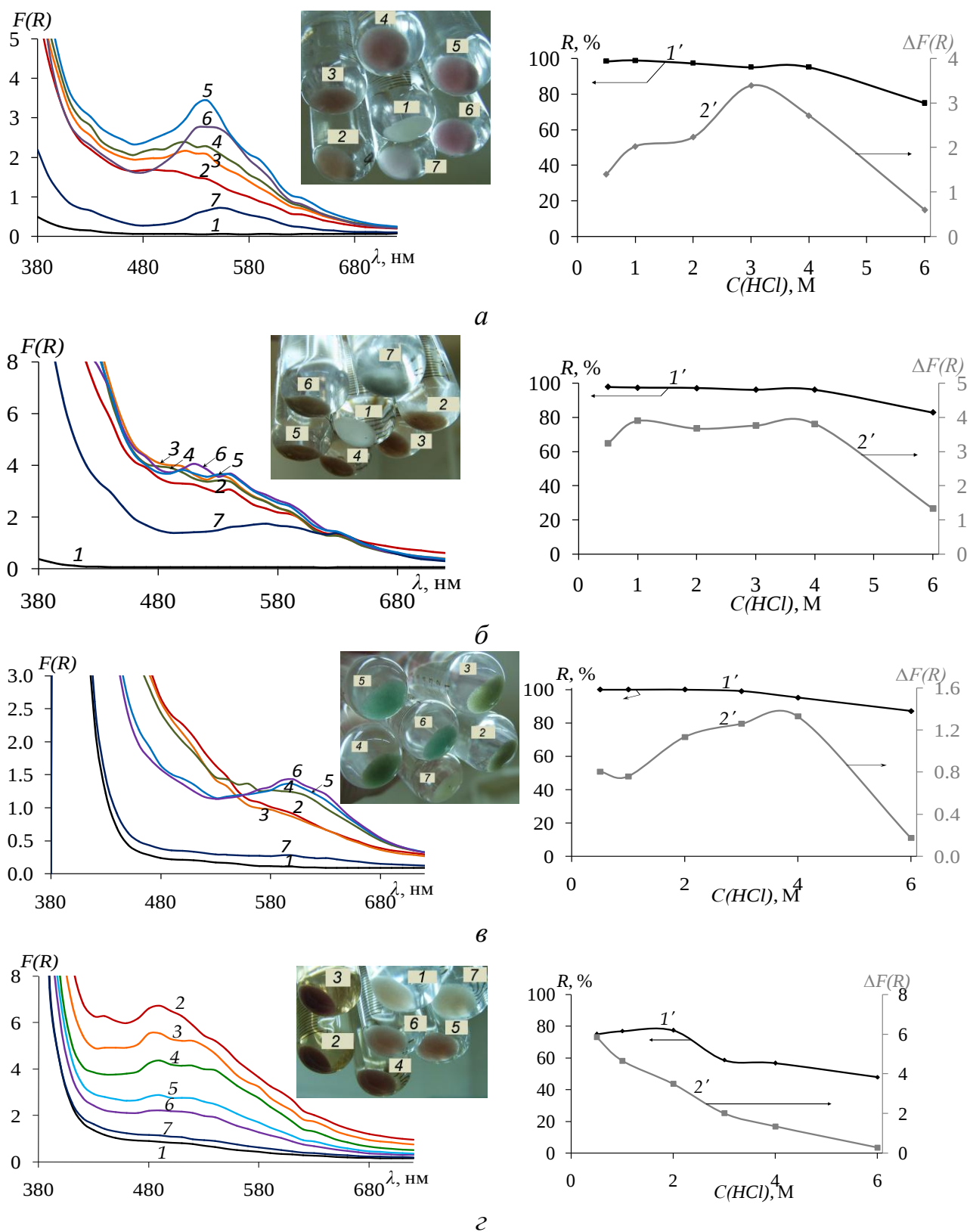


Рисунок 60. СДО комплексов Os(III) на поверхности сорбентов ДТКС (а), ТДТС (б), МФС (в), АБТС (г) и зависимости степени извлечения Os(VIII) (1') и функции Гуревича-Кубелки-Мунка (2') от концентрации HCl;

C_{HCl} , М: 0,5 (2), 1 (3), 2 (1,4), 3 (5), 4 (6), 6 (7); C_{Os} , мкг: 0 (1), 50 (2-8); $V = 10$ мл; 0,1 г сорбента; время контакта фаз – 25 мин, λ , нм: 540 (а), 500 (б), 600 (в), 490 (г)

Время установления сорбционного равновесия при извлечении Os(VIII) из растворов хлороводородной кислоты сорбентами ДТКС и МФС равно 20 мин, однако с течением времени на поверхности данных сорбентов после сорбции осмия происходят изменения (рисунок 61).

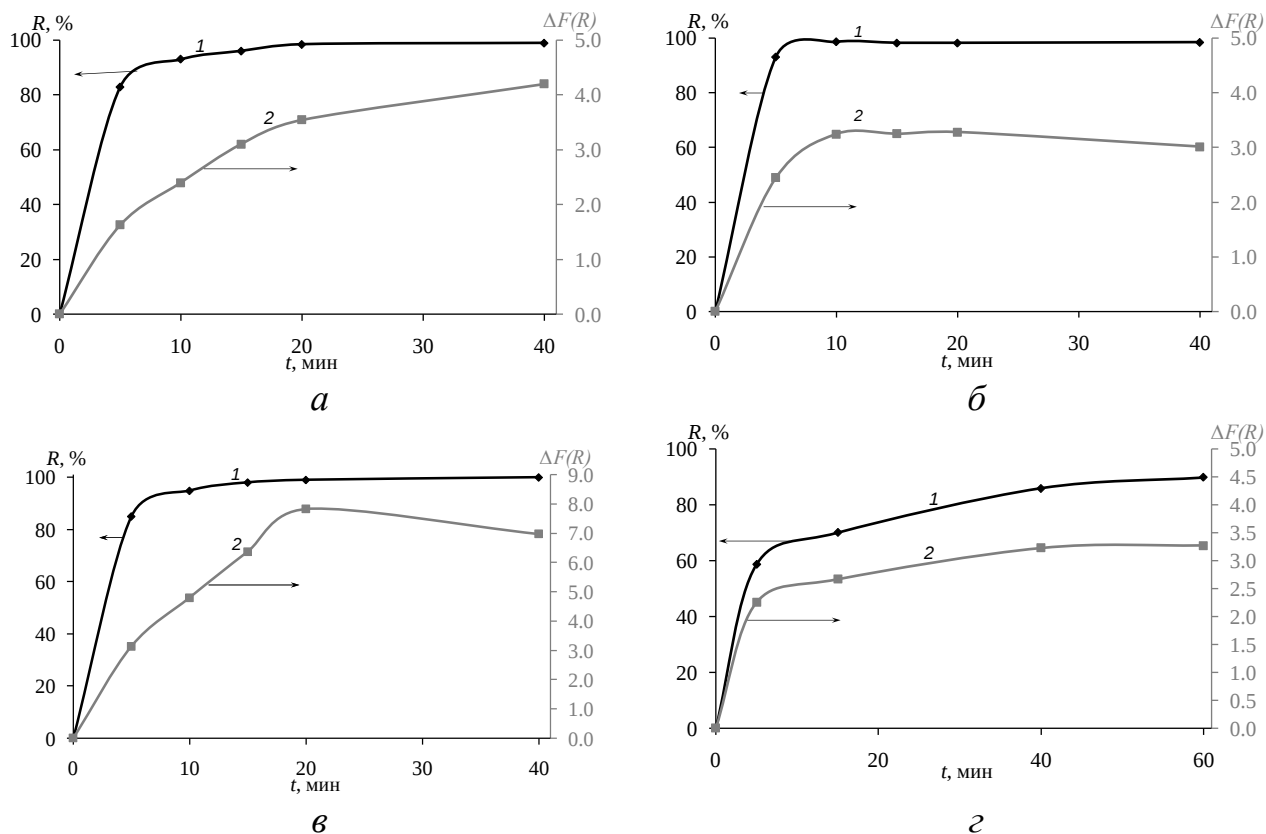


Рисунок 61. Зависимости степени извлечения Os(VIII) (1) сорбентами ДТКС (а), ТДТС (б), МФС (в), АБТС (г) и функции Гуревича-Кубелки-Мунка (2) от времени контакта фаз;

2 М HCl; $C_{Os} = 5$ мкг/мл; λ , нм: 540 (2а), 510 (2б, 2г), 600 (2в); $V = 10$ мл; 0,1 г сорбента

Интенсивность окраски сорбента ДТКС возрастает, в СДО увеличивается интенсивность полосы с максимумом при 540 нм, достигающая максимального значения через 2 ч после сорбции (рисунок 62). Обработка водой или раствором 1 М H_2SO_4 поверхности ДТКС после сорбции Os(VIII) из раствора HCl приводит к изменению розовой окраски на коричневую, в СДО исчезает пик при 540 нм. Данные изменения, вероятно, определяются заменой хлорид-ионов во внутренней координационной сфере на молекулы воды. При повторном промывании

поверхности сорбента ДТКС раствором 2 М НСl хлорид-ионы вновь входят во внутреннюю координационную сферу осмия, наблюдается повторное развитие розовой окраски на поверхности сорбента.

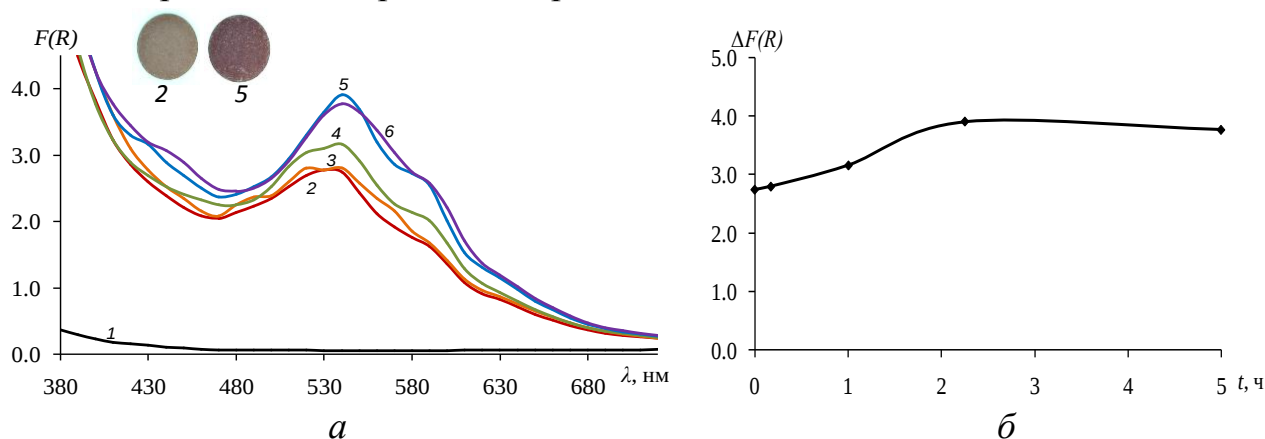


Рисунок 62. Зависимость СДО (а) и функции Гуревича-Кубелки-Мунка при $\lambda=540$ нм (б) комплексов осмия на поверхности сорбента ДТКС от времени выдерживания сорбента после сорбции Os(VIII) из 2 М НСl;

C_{Os} , мкг: 0 (1); 50 (2-6); время сорбции – 25 мин; время выдерживания сорбента ДТКС после сорбции, ч: 0 (1,2); 0,2 (3); 1,0 (4); 2,0 (5); 5,0 (6); $V = 10$ мл; 0,1 г сорбента

Сине-зелёная окраска сорбента МФС после сорбции Os(VIII) из растворов хлороводородной кислоты постепенно переходит в коричнево-оранжевую, в СДО исчезает максимум при 600 нм и появляется плечо при 510 нм. Скорость перехода окраски увеличивается при промывании водой поверхности сорбента после сорбции осмия. Для промытых водой образцов, содержащих 25 мкг осмия, максимум при 600 нм исчезает в течение 4 ч. Для образцов, непромытых водой, постоянство значений $F(R)$ при 600 нм не достигается в течение суток (рисунок 63). Данные изменения спектроскопических характеристик связаны с процессами, протекающими на поверхности сорбента, вероятно, с заменой хлорид-ионов во внутренней координационной сфере осмия на молекулы воды. Однако, в отличие от ДТКС, процессы, протекающие на поверхности МФС необратимы. Повторное промывание МФС раствором 2 М хлороводородной кислоты не приводит к развитию сине-зелёной окраски на поверхности сорбента.

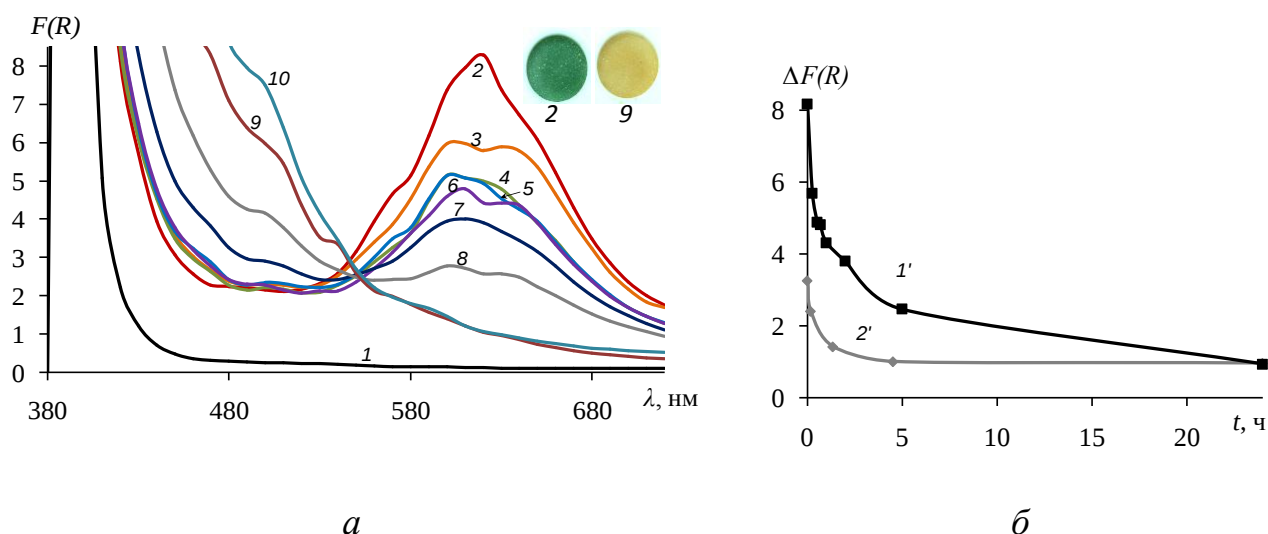


Рисунок 63. СДО (а) и зависимость функции Гуревича-Кубелки-Мунка при 600 нм (б) комплексов Os(III) на поверхности сорбента МФС от времени выдерживания до (1') и после промывания водой (2');

C_{Os} , мкг: 0 (1); 25 (2-10); время сорбции – мин: 25; 3 М HCl, время выдерживания МФС после сорбции, ч: 0 (1,2); 0,2 (3); 0,5 (4); 0,7 (5); 1,0 (6); 2,0 (7); 5,0 (8); 24,0 (9); 34,0 (10); $V = 10$ мл; 0,1 г сорбента, $\lambda = 600$ нм

После концентрирования сорбентами ДТКС и МФС Os(VIII) из газовой фазы при его отгонке из 2 М HCl так же, как и после сорбции данного металла из растворов хлороводородной кислоты, наблюдается изменение интенсивности окраски с течением времени. Интенсивность окраски сорбента ДТКС увеличивается, а сорбента МФС - уменьшается, достигая постоянства значений $F(R)$ через 40 мин после сорбции (рисунок 64).

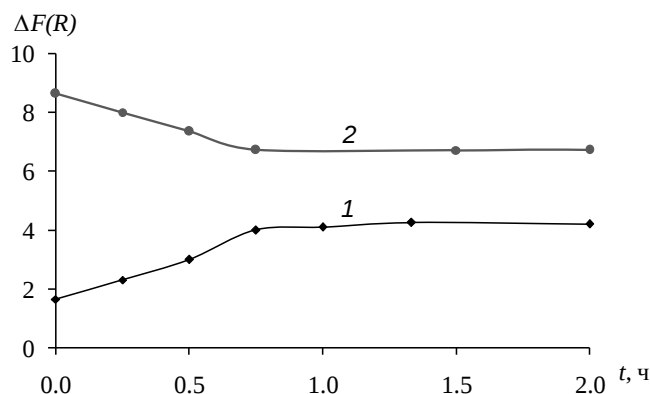
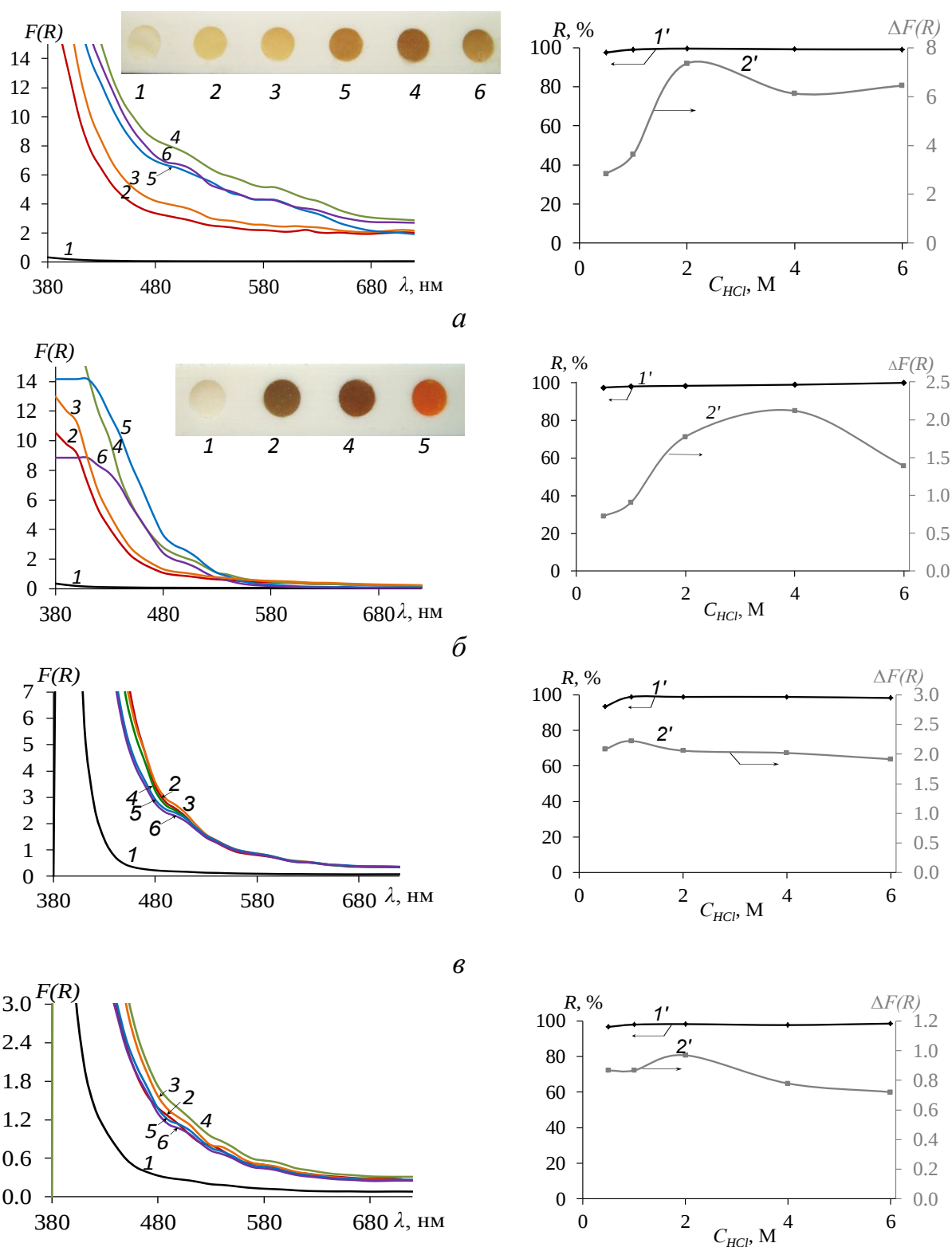


Рисунок 64. Зависимость интенсивности окраски комплексов осмия на поверхности сорбентов ДТКС (1) и МФС (2) от времени выдерживания после улавливания Os(VIII) из газовой фазы;

C_{Os} , мкг: 50 (1), 25 (2); λ , нм: 540 (1), 510 (2); 0,2 г сорбента; $V=100$ мл; 2 М HCl

4.3.4 СДО комплексных соединений, образовавшихся на поверхности сорбентов ДТКС, ТДТС, МФС и АБТС в результате сорбции Re(VII)

В процессе сорбции Re(VII) из растворов HCl в присутствии хлорида олова(II) на поверхности сорбентов развивается коричнево-жёлтая окраска, свидетельствующая об образовании поверхностных смешаннолигандных комплексов Re(IV) с координированными серосодержащими группами и оловохлоридными лигандами. Спектры диффузного отражения представляют собой ниспадающие кривые со слабовыраженными максимумами при 510 и 560 нм. Окраска и СДО сорбентов ДТКС, МФС и АБТС после сорбции Re(VII) из растворов хлороводородной кислоты с различной концентрацией имеют схожий характер (рисунок 65). Сорбент ТДТС после сорбции Re(VII) из 0,5-2 М HCl приобретает коричневую окраску, а в 4-6 М HCl окрашивается в оранжевый цвет, в СДО появляется плечо при 410 нм. Несмотря на то, что максимальная степень извлечения Re(VII) ($> 99\%$) наблюдается в широком диапазоне кислотности HCl (1-6 М), максимальная интенсивность окраски сорбентов после сорбции Re(VII) зафиксирована в 2 М HCl при использовании сорбентов ДТКС и АБТС, в 4 М HCl для сорбента ТДТС, в 1 М HCl для сорбента МФС (рисунок 65).



2

Рисунок 65. СДО комплексов рения на поверхности сорбентов ДТКС (*a*), ТДТС (*б*), МФС (*в*), АБТС (*г*) и зависимости степени извлечения Re(VII) (1') и функции Гуревича-Кубелки-Мунка (2') при 510 нм от концентрации HCl ;

C_{HCl}, M : 0,5 (2), 1 (3), 2 (1,4), 4 (5), 6 (6); $C_{\text{Re}}, \text{мкг}$: 0 (1), 25 (2-6); $V = 10$ мл; 0,1 г сорбента; время контакта фаз 50 мин; $C_{\text{SnCl}_2} = 0,015 M$

После окончания сорбции на поверхности сорбентов продолжают протекать процессы координации рением функциональных групп сорбентов, о чём свидетельствует несовпадение времени установления сорбционного равновесия и времени развития максимальной интенсивности окраски на поверхности сорбентов. При использовании сорбентов ДТКС, ТДТС и МФС при 25 °С время установления сорбционного равновесия составило 5, 10 и 30 мин соответственно, а максимальная интенсивность окраски была достигнута за 20, 40 и 60 мин. Для сорбента АБТС при комнатной температуре время установления сорбционного равновесия и развития максимальной интенсивности $F(R)$ совпадают и составляют 50 мин (рисунок 66).

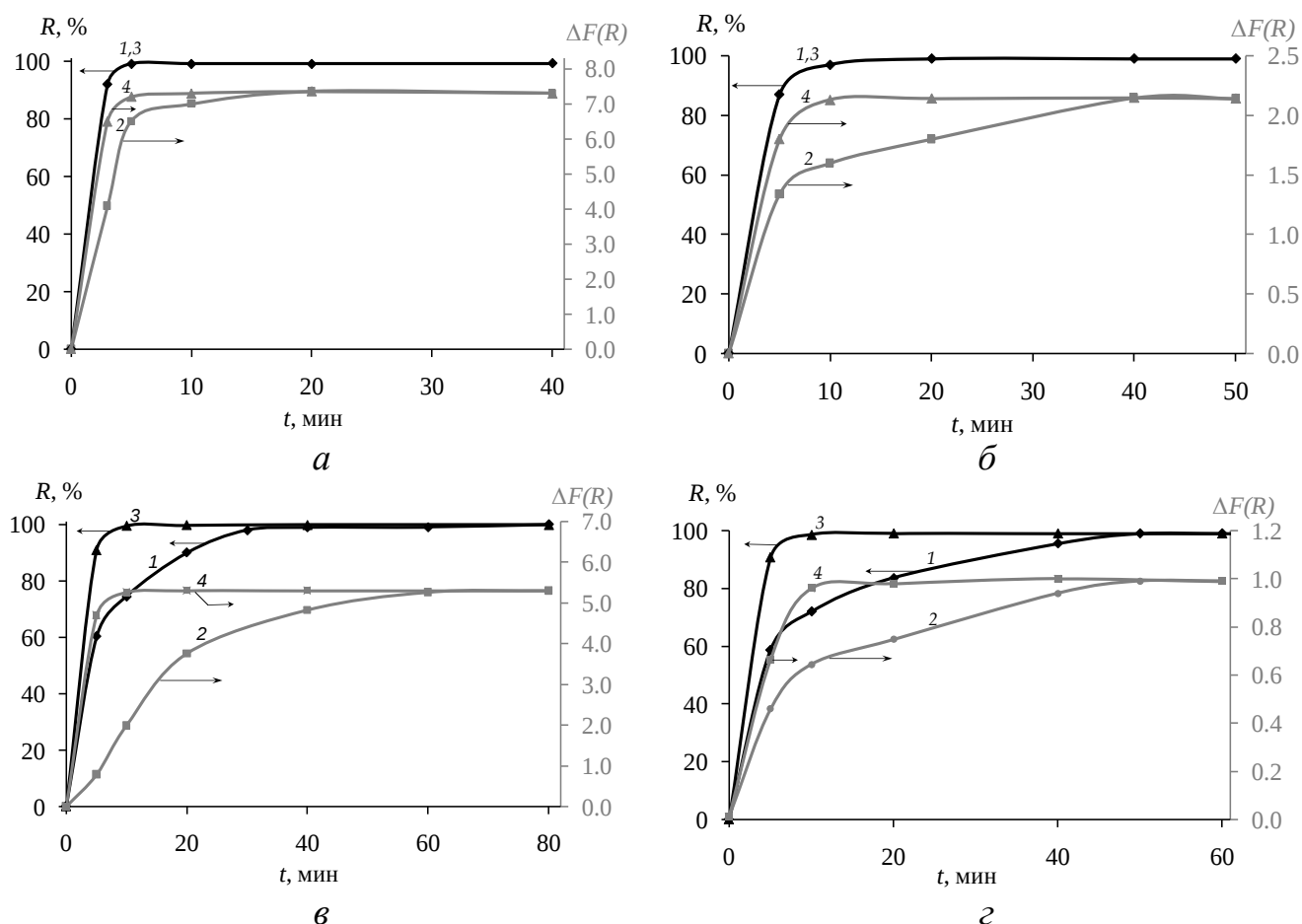


Рисунок 66. Зависимость степени извлечения Re(VII) (1,3) сорбентами ДТКС (а), ТДТС (б), МФС (в), АБТС (г) и функции Гуревича-Кубелки-Мунка (2,4) от времени контакта фаз;

C_{HCl} , М: 2 (а, в, г), 4 (б); $C_{\text{Re}}=2,5$ мкг/мл; T , °С: 25 (1,2), 95 (3,4); $C_{\text{SnCl}_2}=0,015$ М; $\lambda=510$ нм; $V=10$ мл; 0,1 г сорбента

При 95 °С время установления сорбционного равновесия при использовании сорбентов ДТКС и ТДТС остаётся прежним и равняется 5 и 10 мин соответственно, а для сорбентов МФС и АБТС сокращается до 10 мин. Максимальная интенсивность окраски на поверхности данных сорбентов при 95 °С развивается за время, равное времени установления сорбционного равновесия: ДТКС - 5 мин, ТДТС - 10 мин, МФС и АБТС - 10 мин (рисунок 66).

Для выяснения роли SnCl_2 при взаимодействии ReO_4^- с серосодержащими функциональными группами сорбентов (на примере сорбентов ДТКС и ТДТС) использовали гидразин, который так же, как и хлорид олова(II) восстанавливает Re(VII) до Re(IV) . Сорбцию Re(VII) проводили тремя способами:

- в присутствии 1 М раствора гидразина;
- после восстановления 1 М Re(VII) до Re(IV) раствором гидразина;
- после восстановления 1 М Re(VII) до Re(IV) раствором гидразина и последующего добавления 1000-кратного избытка хлорида олова(II).

При комнатной температуре в присутствии гидразина Re(VII) не извлекается сорбентами ДТКС и ТДТС (таблица 18). При повышенной температуре (95 °С) степень извлечения Re(VII) сорбентом ДТКС достигает 60 % при времени контакта фаз, равном 60 мин, однако поверхность сорбента остаётся бесцветной, а СДО образца после сорбции Re(VII) в присутствии гидразина не отличим от СДО исходного сорбента (рисунок 67).

В случае добавления 1000-кратного избытка хлорида олова(II) в раствор после восстановления Re(VII) гидразином степень извлечения рения при комнатной температуре увеличивается до 60 % (для ДТКС) и 25 % (для ТДТС) (таблица 18). При повышении температуры до 95 °С степень извлечения рения не увеличивается. Окраска и СДО комплексов Re(VII) , образующихся на поверхности сорбентов ДТКС и ТДТС, аналогичны окраске и СДО образцов сорбентов, полученных в процессе сорбции Re(VII) в присутствии хлорида олова(II) (рисунок 67). Более низкая интенсивность образцов, полученных после

восстановления Re(VII) гидразином и добавления хлорида олова(II) объясняется низкой степенью извлечения рения.

Таблица 18. Степень извлечения R , % Re(VII) сорбентами ДТКС и ТДТС; $C_{HCl} = 2$ М; время контакта фаз 60 мин

Условия сорбции	ДТКС		ТДТС	
	25 °С	95 °С	25 °С	95 °С
В присутствии 1 М гидразина	0	60	0	0
После восстановления рения(VII) 1 М гидразином	0	60	0	0
После восстановления рения(VII) 1 М гидразином с добавлением $SnCl_2$	60	60	25	25

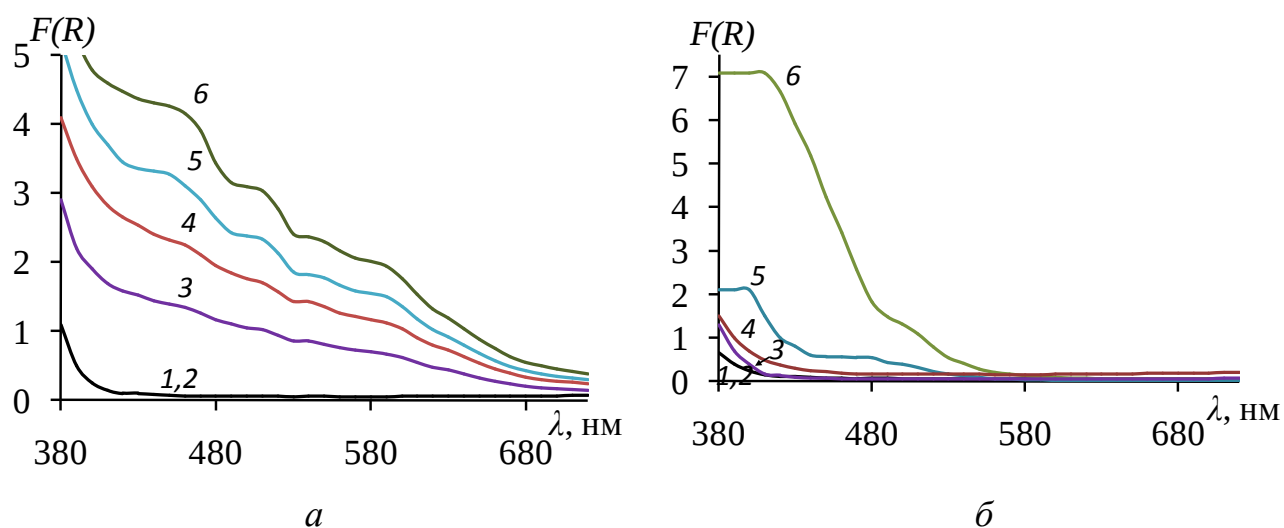


Рисунок 67. СДО сорбентов ДТКС (а) и ТДТС (б) после сорбции Re(VII) в присутствии гидразина (1), после восстановления Re(VII) гидразином (2,3), после восстановления Re(VII) гидразином с добавлением хлорида олова(II) (4,5) и в присутствии хлорида олова(II) (6);

$C_{Re}=1$ мкг/мл; $V = 10$ мл; 0,1 г сорбента; время контакта фаз – 60 мин; T , °С: 25 (2, 4, 6), 95 (1, 3, 5); $C_{SnCl_2} = 0,04$ М; 1 М гидразин

4.3.5 СДО разнолигандных комплексов Ag(I), Pd(II) и Pt(II) с серосодержащими функциональными группами сорбентов и тиокетоном Михлера и Os(III) с привитыми группами и тиомочевинной

В процессе извлечения ионов металлов на поверхности химически модифицированных кремнезёмов могут образовываться координационно-насыщенные (в случае высокой концентрации функциональных групп на поверхности сорбента) и координационно-ненасыщенные (в случае низкой концентрации функциональных групп на поверхности сорбента) комплексные соединения. При образовании координационно-ненасыщенных (по привитому лиганду) комплексов металлов возможна координация внешнего лиганда из растворов.

Как следует из таблиц 6 и 7 при сопоставлении количества сорбированного металла к количеству закрепленных функциональных групп на поверхности сорбентов ДТКС, ТДТС, МФС и АБТС образуются координационно-ненасыщенные соединения. Для образования разнолигандных комплексов Ag(I), Pd(II) на поверхности силикагелей, химически модифицированных дипропилдисульфидными группами в качестве внешнего лиганда использовали тиокетон Михлера [173], образующий с Ag(I) и Pd(II) комплексы, обладающие интенсивной красной окраской. Для исследования образования разнолигандных комплексов на поверхности исследуемых сорбентов в качестве внешнего лиганда выбран тиокетон Михлера.

Поверхностные комплексы Ag(I) с функциональными группами сорбента ДТКС не имеют окраски, а СДО сорбента ДТКС после сорбции Ag(I) неотличимы от СДО сорбента. Комплексы Pd(II), образующиеся на поверхности сорбента ДТКС, окрашены в жёлто-оранжевый цвет.

СДО представляет собой ниспадающую кривую без выраженных максимумов и перегибов. Обработка сорбента ДТКС с сорбированным Pd(II) или Ag(I) $1 \cdot 10^{-5}$ - $1 \cdot 10^{-4}$ М растворами ТКМ в 50 %-ном этаноле приводит к

окрашиванию поверхности сорбента в интенсивный красный цвет. В СДО наблюдается хорошо выраженный максимум при 530 нм (рисунок 68). Образование разнолигандных комплексов Pd(II) и Ag(I), характеризующихся одинаковой окраской и СДО, наблюдаются на поверхности сорбентов ДТКС, ТДТС, МФС и АБТС.

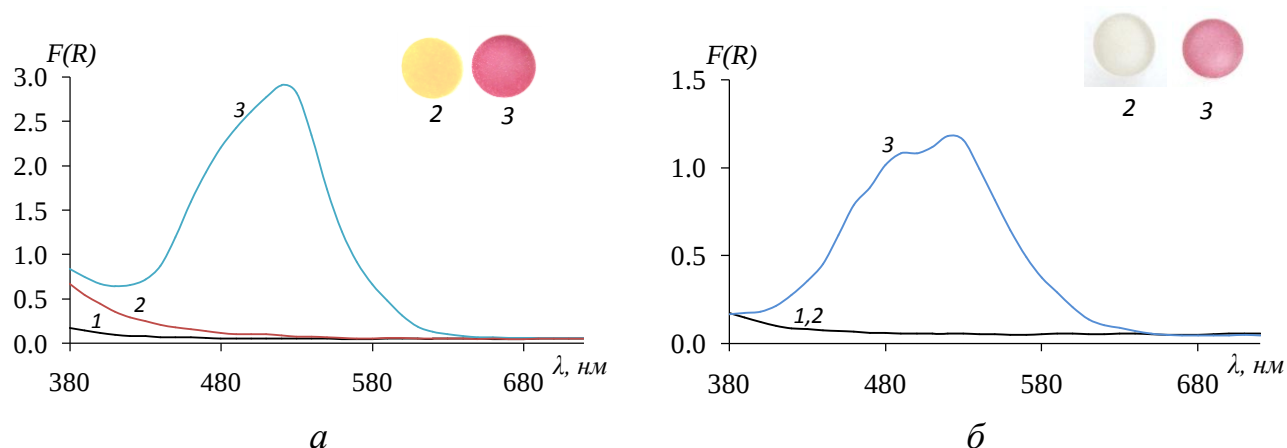


Рисунок 68. СДО комплексов Pd(II) (а) и Ag(I) (б) на поверхности сорбента ДТКС без обработки ТКМ (2) и после обработки $3 \cdot 10^{-5}$ М раствором ТКМ (3);

C_{Pd} , мкг: 0 (1); 5(2,3); C_{Ag} , мкг: 0 (1); 50(2,3); $C_{HCl} = 2$ М (а); $C_{HNO_3} = 0,5$ М (б); время обработки раствором ТКМ – 1 мин; $V = 10$ мл; 0,1 г сорбента

Комплексы Pt(II) на поверхности сорбента АБТС имеют слабую жёлтую окраску. В СДО наблюдается слабовыраженный максимум при 500 нм. После обработки сорбента АБТС с сорбированной платиной раствором тиокетона Михлера, сорбент приобретает интенсивную красную окраску. В СДО наблюдается интенсивная полоса поглощения с максимумами при 480 и 550 нм (рисунок 69).

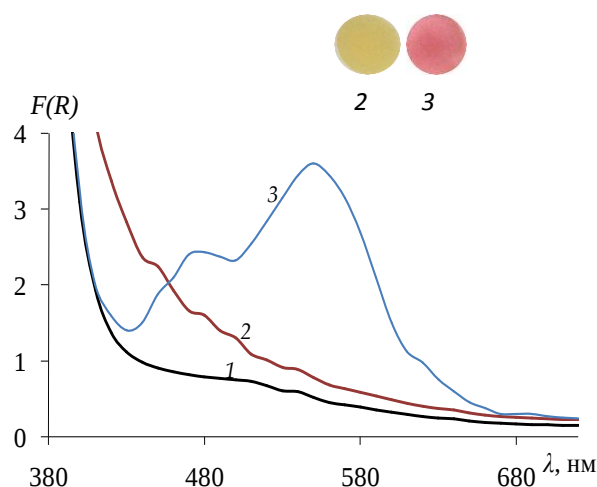


Рисунок 69. СДО комплексов Pt(II) на поверхности сорбента АБТС без обработки ТКМ (2) и после обработки $3 \cdot 10^{-5}$ М раствором ТКМ (3);

C_{Pt} , мкг: 0 (1); 25(2,3); время обработки раствором ТКМ – 1 мин; $V = 10$ мл; 0,1 г сорбента.

Разнолигандные комплексы Pt(II) с привитыми серосодержащими группами и тиокетоном Михлера, обладающие одинаковой окраской и СДО, образуются на поверхности сорбентов ДТКС, ТДТС, МФС и АБТС.

Комплексы Os(III) на поверхности ДТКС, ТДТС, МФС, АБТС изменяют свою окраску при их обработке 2 – 15 %-ными растворами тиомочевина. На поверхности сорбента МФС происходит изменение окраски с коричневой на зелёную, а в спектрах диффузного отражения появляется максимум при 700 нм (рисунок 70).

На поверхности сорбента АБТС обработка растворами тиомочевина приводит к изменению цвета поверхностных комплексов Os(III) сорбента с фиолетовой до свинцово-голубой и появлению слабо выраженных максимумов в СДО при 560 и 590 нм (рисунок 70). В СДО поверхностных комплексов осмия с сорбентами ДТКС и ТДТС после обработки раствором тиомочевина изменений не наблюдается.

Изменения в СДО поверхностных комплексов осмия на сорбентах МФС и АБТС при их обработке растворами тиомочевина свидетельствуют об образовании разнолигандных комплексных соединений Os(III) с тиомочевинной и функциональными группами сорбентов.

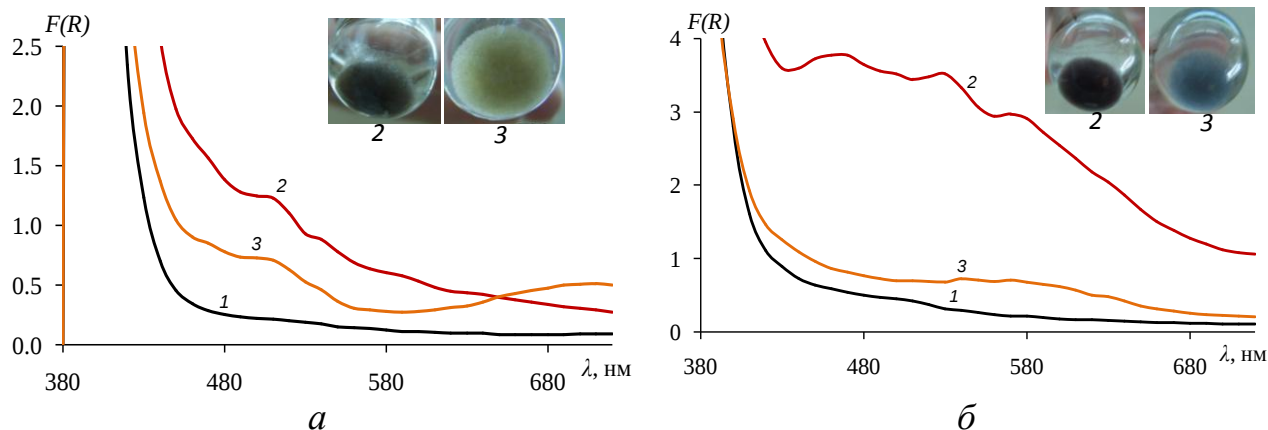


Рисунок 70. СДО комплексов осмия на поверхности сорбентов МФС (а) и АБТС (б) до обработки (2) и после обработки 5 %-ным раствором тиомочевина (3);

C_{Os} , мкг: 0 (1); 10 (2); время обработки раствором тиомочевина 10 мин; $V = 10$ мл; 0,1 г сорбента

В процессе образования смешаннолигандных комплексных соединений Os(III) при высоких концентрациях тиомочевина (10-15 %) происходит его частичная десорбция с поверхности химически модифицированных силикагелей. Максимальная степень десорбции достигает 20 % при использовании 15 %-ного раствора тиомочевина.

Координация внешнего лиганда из раствора поверхностными комплексами Ag(I), Pd(II), Pt(II) и Os(III) свидетельствует об образовании на поверхности сорбентов координационно-ненасыщенных (по привитому лиганду) комплексов металлов.

Глава 5. Сорбционно-спектроскопическое определение металлов платиновой группы, золота, серебра и рения с использованием химически модифицированного силикагеля

Общую схему использования силикагеля, химически модифицированного серосодержащими группами, в различных вариантах сорбционно-спектроскопического определения платиновых металлов, золота, серебра и рения можно представить в следующем виде (рисунок 71).



Рисунок 71. Схема использования химически модифицированного силикагеля для сорбционно-спектроскопического определения металлов

Образование на поверхности химически модифицированного силикагеля соединений металлов с функциональными группами сорбентов, обладающими интенсивной люминесценцией, может использоваться при разработке методик их сорбционно-люминесцентного определения. Образование интенсивно окрашенных соединений с функциональными группами сорбентов или образование окрашенных поверхностных разнолигандных комплексов, содержащих во внутренней координационной сфере привитые лиганды и тиокетон Михлера, может использоваться при разработке методик сорбционно-фотометрического определения элементов непосредственно в фазе сорбентов или при разработке тест-методик их определения в варианте цветowych шкал. Достижение количественной десорбции платиновых металлов, золота и серебра с поверхности сорбентов обеспечивает возможность их определения в десорбирующих растворах атомно-спектроскопическими методами, например, методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой.

5.1 Низкотемпературное сорбционно-люминесцентное определение серебра, золота и платины с использованием силикагеля, химически модифицированного серосодержащими группами

5.1.1 Низкотемпературное сорбционно-люминесцентное определение серебра и золота с использованием сорбента МФС

С увеличением содержания золота или серебра на поверхности сорбента МФС возрастает интенсивность их люминесценции при температуре жидкого азота (77 К). Возрастание интенсивности люминесценции при увеличении концентрации золота или серебра на поверхности сорбента при его облучении ультрафиолетовым светом использовано при разработке методик их низкотемпературного сорбционно-люминесцентного определения.

Построение градуировочных графиков для определения золота и серебра с использованием сорбента МФС. В ряд пробирок с притёртыми пробками вносили от 4 до 60 мкг Au(III) в виде раствора в 1 М HCl или от 8 до 80 мкг Ag(I) в виде раствора в 0,5 М HNO₃. Доводили до общего объёма 10 мл добавлением 1 М HCl в случае Au(III) и 0,5 М HNO₃ в случае Ag(I), вносили 0,1 г сорбента МФС. Пробирки закрывали пробками и перемешивали в течение 10 мин. Растворы декантировали, сорбент промывали 10 мл 2 М HCl. После отделения раствора сорбент помещали в стальную кювету, охлаждали до 77 К и измеряли интенсивность его люминесценции при 580 нм при определении золота и при 610 нм при определении серебра. Градуировочные графики строили в координатах интенсивность люминесценции, $I_{\text{люм}}$, мВ – содержание золота или серебра, мкг на 0,1 г сорбента (рисунок 72). Уравнения градуировочных зависимостей и метрологические характеристики методик приведены в таблице 19.

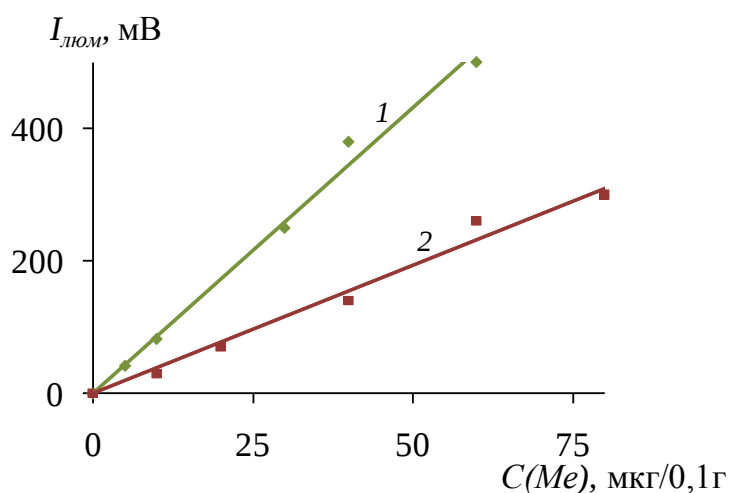


Рисунок 72. Градуировочные графики для определения золота (1) и серебра (2) сорбционно-люминесцентным методом в фазе сорбента МФС;

λ , нм: 580 (1), 610 (2); 1 М HCl (1); 0,5 М HNO₃ (2); время контакта фаз – 10 мин; V=10 мл; 0,1 г сорбента

Таблица 19. Метрологические характеристики методик сорбционно-люминесцентного определения золота и серебра с использованием сорбента МФС ($n = 5$, $P = 0,95$)

Металл	Среда	Время контак- та фаз, мин	λ , нм	Уравнения градуировоч- ных зависимостей	r^2	Предел обнару- жения, мкг/0,1г	Диапазон определяе- мых содержаний мкг/0,1г	S_r^*
Au(III)	1-4 М HCl	10	580	$I_{\text{люм}} = 8,632 \cdot C_{\text{Au}}$	0,99	1,0	4-60	0,07
Ag(I)	0,5-3 М HNO ₃	10	610	$I_{\text{люм}} = 3,875 \cdot C_{\text{Ag}}$	0,98	2,0	8-80	0,06

* при определении содержаний золота и серебра, в 20 раз превышающих предел обнаружения

Разработанную сорбционно-люминесцентную методику использовали при определении золота в стандартных образцах предприятия ЗАО

«Золотодобывающая компания «Полюс» состава руды золотосодержащей СОП ЗСР-1-99 и состава концентрата золотосодержащего СОП ЗСК-1-99.

Методика определения золота в стандартных образцах состава руды золотосодержащей и концентрата золотосодержащего. Навеску руды массой 5 г или концентрата массой 1 г вскрывали по методике [174]. Раствор после вскрытия переводили в колбу объёмом 50 мл, доводили до метки 2 М HCl. Аликвоту 10 мл раствора после вскрытия руды или 2 мл раствора после вскрытия концентрата переносили в пробирку с притёртой пробкой вместимостью 20 мл, доводили до объёма 10 мл 2 М HCl, вносили 0,1 г сорбента МФС, пробирку плотно закрывали пробкой и встряхивали в течение 10 мин. Раствор декантировали, сорбент промывали 10 мл 2 М HCl для удаления адсорбированных ионов цветных металлов, помещали в стальную кювету, охлаждали до 77 К и измеряли интенсивность люминесценции сорбента МФС при 580 нм.

Содержание золота в растворах находили по градуировочному графику, построенному в аналогичных условиях. Результаты определения золота приведены в таблице 20.

Таблица 20. Результаты сорбционно-люминесцентного определения золота (г/т) в стандартных образцах золотосодержащей руды и концентрата с использованием сорбента МФС ($n = 5$, $P = 0,95$)

Образец	Низкотемпературный сорбционно- люминесцентный метод	Аттестованное значение
Руда золотосодержащая СОП ЗСР-1-99	$3,2 \pm 0,3$	$3,3 \pm 0,3$
Концентрат золотосодержащий СОП ЗСК-1-99	100 ± 5	103 ± 6

Как видно из таблицы 20, данные методики позволяют проводить определение Au(III) в растворах после вскрытия золотосодержащих образцов и получать правильные и воспроизводимые результаты.

5.1.2 Сорбционно-люминесцентное определение платины с использованием сорбентов ДТКС, ТДТС, МФС

Интенсивность люминесценции сорбентов ДТКС, ТДТС, МФС возрастает пропорционально содержанию платины на их поверхности. Данный эффект использован при разработке методик низкотемпературного сорбционно-люминесцентного определения платины.

Построение градуировочных графиков для определения платины с использованием сорбентов ДТКС, ТДТС, МФС. В пробирки с притёртыми пробками вносили от 0,5 до 100 мкг платины в виде раствора в 1 М HCl. Доводили до общего объёма 10 мл добавлением 1 М HCl, вносили 0,1 г сорбента ДТКС, ТДТС или МФС. Пробирки интенсивно перемешивали в течение 30 мин при комнатной температуре при использовании сорбента ДТКС, в случае использования сорбентов ТДТС и МФС сорбцию платины проводили при 95 °C. После сорбции растворы декантировали, сорбенты промывали 10 мл 2 М HCl и переносили в стальные кюветы, охлаждали до 77 К и измеряли интенсивность люминесценции сорбентов ДТКС, ТДТС или МФС при 600, 620 или 645 нм соответственно. Градуировочные графики строили в координатах интенсивность люминесценции, $I_{\text{люм}}$, мВ – содержание платины, мкг/0,1 г сорбента (рисунок 73). Уравнения градуировочных зависимостей и метрологические характеристики методик сорбционно-люминесцентного определения платины с использованием сорбентов ДТКС, ТДТС и МФС приведены в таблице 21.

При использовании сорбентов ДТКС и МФС наблюдаются более высокие пределы обнаружения, чем для сорбента ТДТС, что обусловлено более низкой интенсивностью люминесценции комплексов Pt(II) на их поверхности.

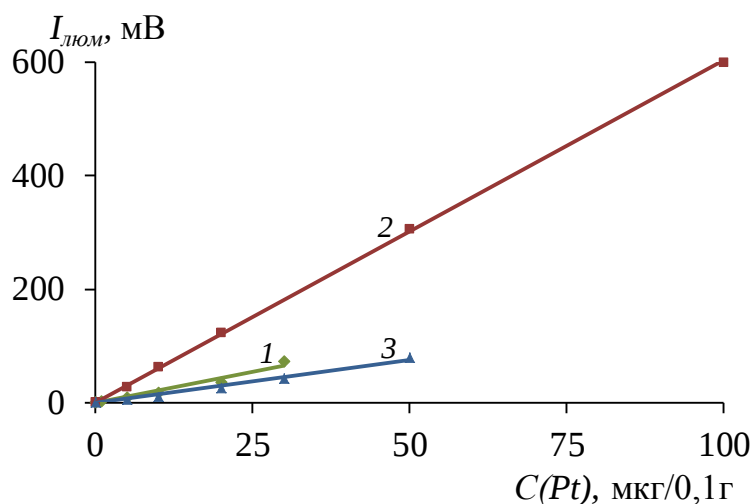


Рисунок 73. Градуировочные графики для определения платины сорбционно-люминесцентным методом в фазе сорбентов ДТКС (1), ТДТС (2), МФС(3);

λ , нм: 600 (1), 620 (2), 645 (3); $V=10$ мл; 0,1 г сорбента

Таблица 21. Метрологические характеристики методик сорбционно-люминесцентного определения платины ($n = 5$, $P = 0,95$)

Сорбент	C_{HCl} , М	T , °С	Время контак-та фаз, мин	λ , нм	Уравнения градуировоч-ных зависимос-тей	r^2	Предел обнаруже-ния, мкг/0,1г	Диапазон определяе-мых содержаний мкг/0,1г	S_r^*
ДТКС	0,5-2	20	20	600	$I_{\text{люм}} = 2,18 \cdot C_{Pt}$	0,97	0,3	1-30	0,05
ТДТС	0,5-2	95	40	620	$I_{\text{люм}} = 6,03 \cdot C_{Pt}$	0,99	0,1	0,5-100	0,06
МФС	0,5-1	95	30	645	$I_{\text{люм}} = 1,52 \cdot C_{Pt}$	0,98	0,3	1-50	0,07

*при определении содержаний платины, в 20 раз превышающих предел обнаружения

Сорбционно-люминесцентному определению платины с использованием сорбентов ДТКС, ТДТС, МФС не мешают 10^5 -кратные избытки Al(III) , 10^4 -кратные – Fe(III) , Co(II) , Ni(II) , Zn(II) , Mn(II) , солевой фон до 150 г/л по NaCl .

Разработанную методику сорбционно-люминесцентного определения платины с использованием сорбентов ДТКС, ТДТС, МФС опробовали при определении содержаний платины в алюмоплатинорениевых катализаторах.

Методика определения платины в алюмоплатинорениевом катализаторе. Образец катализатора навеской 0,5000 г растворяли в кварцевом автоклаве в 6 М HCl в присутствии MnO_2 , как описано в работе [175]. Раствор после вскрытия в автоклаве переносили в колбу объёмом 100 мл, доводили до метки дистиллированной водой. Аликвоту (2 мл) полученного раствора помещали в пробирку с притёртой пробкой, доводили 1 М HCl до объёма 10 мл, вносили 0,1 г сорбента, плотно закрывали пробкой и интенсивно перемешивали при комнатной температуре при использовании сорбента ДТКС и при 95 °С при использовании сорбента ТДТС или МФС в течение 40 мин. Сорбент после сорбции платины отделяли от раствора декантацией, промывали 10 мл 2 М HCl , помещали в стальную кювету, охлаждали до 77 К и измеряли интенсивность люминесценции сорбентов ДТКС, ТДТС или МФС при 600, 620 или 645 нм соответственно. Содержание платины находили по градуировочным графикам, построенным в аналогичных условиях для каждого сорбента.

Результаты определения платины приведены в таблице 22. Правильность полученных результатов подтверждена методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой.

Как видно из таблицы 22, данная методика позволяет проводить определение платины в алюмоплатинорениевых катализаторах и получать правильные и воспроизводимые результаты.

Таблица 22. Результаты (масс. %) сорбционно-люминесцентного определения платины в алюмоплатинорениевых катализаторах ($n = 5$, $P = 0,95$)

Катализатор Сорбент	Найдено Pt, % масс.		
	РБ-33У	РБ-44У	КР-110
ДТКС	0,29±0,01	0,25±0,01	0,35±0,01
ТДТС	0,30±0,01	0,25±0,01	0,33±0,01
МФС	0,29±0,01	0,24±0,01	0,34±0,01
АЭС-ИСП	0,30±0,01	0,25±0,01	0,34±0,01

5.2 Сорбционно-фотометрическое определение платины, осмия, рутения и рения с использованием кремнезёмов, химически модифицированных серосодержащими группами

5.2.1 Сорбционно-фотометрическое определение платины в виде разнолигандного комплекса с аминобензтиазольными группами, ковалентно закреплёнными на поверхности силикагеля, и тиокетоном Михлера

Платина не образует интенсивно люминесцирующих комплексов с функциональными группами сорбента АБТС. Для определения платины в алюмоплатинорениевых катализаторах использовали эффект образования интенсивно окрашенных комплексов Pt(II) с функциональными группами сорбента АБТС и тиокетоном Михлера. Интенсивность окраски сорбента возрастает при увеличении концентрации платины на его поверхности, что было использовано при разработке методики её сорбционно-фотометрического определения.

Построение градуировочного графика для определения платины с использованием сорбента АБТС и тиокетона Михлера. В термостатированные пробирки с притёртыми пробками, установленные в ячейках механического встряхивателя, вносили от 0,5 до 25 мкг Pt(IV) в виде раствора в 1 М HCl. Доводили до общего объёма 10 мл добавлением 1 М HCl, вносили 0,1 г сорбента.

Пробирки закрывали пробками и интенсивно перемешивали в течение 30 мин при 95 °С. Растворы декантировали, промывали 10 мл 2 М НСl. К сорбенту приливали 10 мл $3 \cdot 10^{-5}$ М раствора ТКМ в 50 %-ном этаноле и перемешивали в течение 1 мин. Раствор декантировали, сорбент промывали 10 мл 50 %-ного этанола для удаления избытка ТКМ, переносили во фторопластовую кювету и измеряли коэффициент диффузного отражения при 550 нм. Коэффициент диффузного отражения необходимо измерять сразу после сливания раствора ТКМ, т.к. окраска сорбента остается постоянной в течение 20 мин, а затем начинает ослабевать. Градуировочный график строили в координатах функция Гуревича-Кубелки-Мунка, $F(R)$ – содержание платины, C_{Pt} , мкг/0,1 г сорбента (рисунок 74). Уравнение градуировочной зависимости и метрологические характеристики методики приведены в таблице 23.

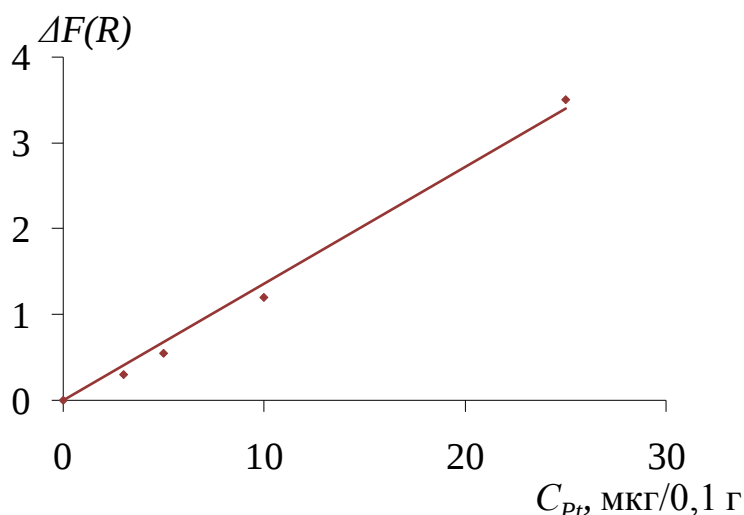


Рисунок 74. Градуировочный график для определения платины методом спектроскопии диффузного отражения в фазе сорбента АБТС после сорбции Pt(IV) из 1 М НСl и обработки сорбента раствором ТКМ;

$\lambda = 550$ нм; $C_{ТКМ} = 3 \cdot 10^{-5}$ М; $V=10$ мл; 0,1 г сорбента; время контакта фаз – 30 мин; $T = 95$ °С; время обработки раствором ТКМ – 1 мин

Таблица 23. Условия концентрирования и сорбционно-фотометрического определения платины в виде разнолигандного комплекса с тиокетоном Михлера на поверхности сорбента АБТС ($n = 5$, $P = 0,95$)

Время контакта фаз, мин	Длина волны, нм	Уравнение градуировочной зависимости	r^2	Предел обнаружения Pt, мкг/0,1 г	Диапазон определяемых содержаний Pt, мкг/0,1 г
30	550	$\Delta F(R) = 0,134 \cdot C_{Pt}$	0,98	0,1	0,5-25

Относительное стандартное отклонение при определении более 1 мкг платины не превышает 0,07. Сорбционно-фотометрическому определению платины не мешают 10^5 -кратный избыток Al(III), 10^4 -кратные избытки Fe(III), Co(II), Ni(II), Zn(II), Mn(II) и солевой фон до 150 г/л NaCl.

Разработанную методику сорбционно-фотометрического определения платины с использованием сорбента АБТС и ТКМ опробовали при определении содержания платины в алюмоплатинорениевых катализаторах.

Методика определения платины в катализаторе. Образец катализатора навеской 0,5000 г растворяли в кварцевом автоклаве в 6 М HCl в присутствии MnO_2 , как описано в работе [175]. Раствор после вскрытия в автоклаве переносили в колбу объёмом 100 мл, доводили до метки дистиллированной водой. Аликвоту (2 мл) полученного раствора помещали в пробирку с притёртой пробкой, доводили 1 М HCl до объёма 10 мл, вносили 0,1 г сорбента АБТС, пробирку плотно закрывали пробкой и интенсивно перемешивали при 95 °С в течение 40 мин. Сорбент после сорбции платины отделяли от растворов декантацией, промывали 10 мл дистиллированной воды. К сорбенту АБТС приливали 10 мл $5 \cdot 10^{-5}$ М раствора ТКМ в 50 %-ном этиловом спирте и перемешивали в течение 1 мин. Сорбент отделяли от раствора декантацией, промывали 10 мл 50 %-ного этанола, помещали во фторопластовую кювету и измеряли коэффициент диффузного отражения при 550 нм. Содержание платины находили по градуировочному графику, построенному в аналогичных условиях.

Результаты определения платины приведены в таблице 24. Правильность полученных результатов подтверждена методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой.

Таблица 24. Результаты сорбционно-фотометрического определения платины (мас. %) с использованием сорбента АБТС и тиокетона Михлера в катализаторах на основе оксида алюминия ($n = 5$, $P = 0,95$)

Образец катализатора	Сорбционно-фотометрический метод	АЭС-ИСП
РБ-33У	$0,30 \pm 0,01$	$0,30 \pm 0,01$
РБ-44У	$0,24 \pm 0,01$	$0,25 \pm 0,01$
КР-110	$0,35 \pm 0,01$	$0,34 \pm 0,01$

Как видно из таблицы, данная методика позволяет проводить определение платины в алюмоплатинорениевых катализаторах и получать правильные и воспроизводимые результаты.

5.2.2 Сорбционно-фотометрическое и тест-определение осмия с использованием сорбентов ДТКС, ТДТС, МФС и АБТС в водных растворах и газовой фазе

В процессе сорбции Os(VIII) из растворов серной и хлороводородной кислот на поверхности сорбентов образуются окрашенные комплексные соединения Os(III) с функциональными группами сорбентов (таблица 17). Интенсивность окраски возрастает при увеличении содержания осмия на поверхности сорбентов, что было использовано при разработке методик сорбционно-фотометрического определения осмия в растворах серной и хлороводородной кислот с использованием кремнезёмов, химически модифицированных серосодержащими группами.

Условия сорбционного концентрирования Os(VIII) и образования

окрашенных поверхностных комплексов, длины волн максимумов СДО, используемых для определения осмия, приведены в таблице 25.

Таблица 25. Условия концентрирования и сорбционно-фотометрического определения осмия в растворах H_2SO_4 и HCl с использованием спектроскопии диффузного отражения

Сорбент	Среда	Время установления сорбционного равновесия, мин	Время выдерживания образцов после сорбции, мин	λ , нм
ДТКС	1 М H_2SO_4	20	20	480
	2 М HCl	20	2 ч	540
ТДТС	1 H_2SO_4	20	20	550
	2 М HCl	10	0	500
МФС	1 М H_2SO_4	20	0	510
	2 М HCl	20	4 ч (после промывания водой)	590
АБТС	0,5 М H_2SO_4	60	0	500
	0,5 М HCl	60	0	460

Поскольку СДО сорбентов, полученных в процессе сорбции Os(VIII) из растворов серной и хлороводородной кислот, отличаются, градуировочные графики строили для каждой кислоты отдельно. В качестве аналитического сигнала использовали функцию Гуревича-Кубелки-Мунка, $F(R)$ (рисунок 75).

Построение градуировочных графиков. В пробирки с притёртыми пробками вводили от 0,5 до 300 мкг Os(VIII) в виде раствора в соответствующей кислоте, довели кислотой концентрации, указанной в таблице 25, до общего объёма 10 мл, вносили 0,1 г сорбента. Пробирки закрывали пробками и интенсивно перемешивали в течение времени, указанного в таблице 25. При необходимости после сорбции сорбент выдерживали в течение времени, необходимого для достижения постоянства аналитического сигнала (таблица 25). Раствор

декантировали, сорбент переносили во фторопластовую кювету и измеряли коэффициент диффузного отражения при выбранной длине волны (таблица 25). Градуировочный график строили в координатах функция Гуревича-Кубелки-Мунка, $F(R)$ – содержание осмия, C_{Os} , мкг/0,1 г сорбента.

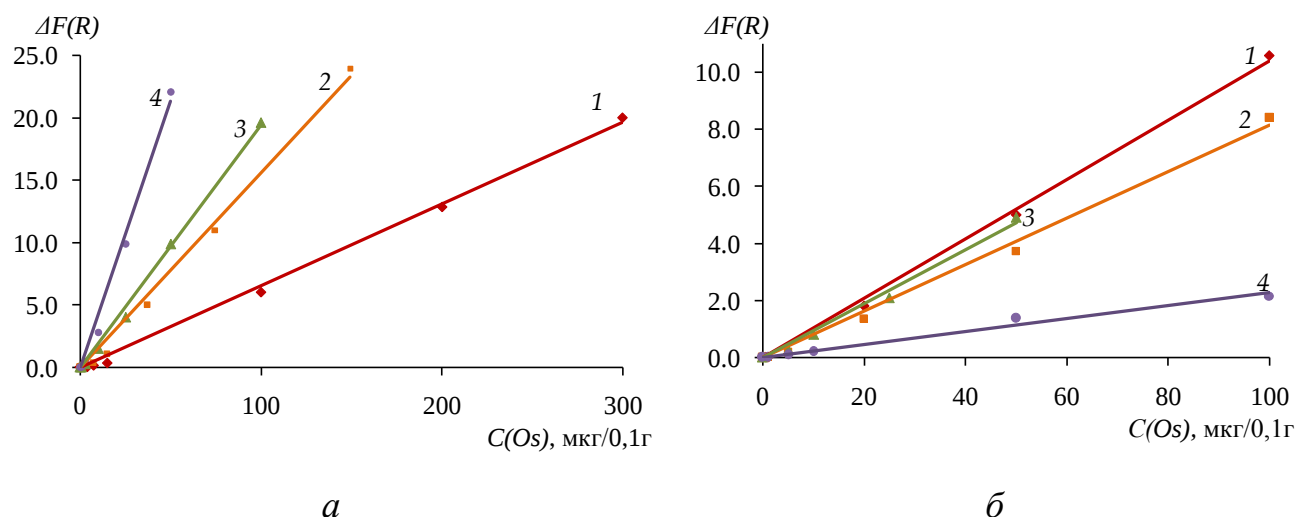


Рисунок 75. Градуировочные графики для определения осмия методом спектроскопии диффузного отражения в фазе сорбентов ДТКС (1), ТДТС (2), МФС (3), АБТС (4) после сорбции $Os(VIII)$ из растворов серной (а) и хлороводородной (б) кислот;

$V=10$ мл; 0,1 г сорбента

Метрологические характеристики разработанных методик определения $Os(VIII)$ с помощью спектроскопии диффузного отражения для каждого типа сорбента и кислоты, из растворов которой проводилась сорбция, уравнения градуировочных графиков приведены в таблице 26.

Как видно из таблицы, минимальный предел обнаружения осмия, рассчитанный по $3s$ -критерию, равный 0,1 мкг/0,1 г, получен при использовании сорбента ТДТС.

Таблица 26. Метрологические характеристики сорбционно-фотометрического определения осмия в растворах H_2SO_4 и HCl методом спектроскопии диффузного отражения ($n = 5$, $P = 0,95$)

Сорбент	Среда	Уравнения градуировочных графиков	r^2	Предел обнаружения Os(VIII), мкг/0,1г	Диапазон определяемых содержаний Os(VIII), мкг/0,1г	S_r^*
ДТКС	H_2SO_4	$\Delta F(R) = 0,067 \cdot C_{Os}$	0,98	0,2	1-300	0,04
	HCl	$\Delta F(R) = 0,097 \cdot C_{Os}$	0,97	0,2	1-100	0,04
ТДТС	H_2SO_4	$\Delta F(R) = 0,150 \cdot C_{Os}$	0,98	0,1	0,5-150	0,04
	HCl	$\Delta F(R) = 0,081 \cdot C_{Os}$	0,99	0,1	0,5-100	0,04
МФС	H_2SO_4	$\Delta F(R) = 0,192 \cdot C_{Os}$	0,99	0,3	1-100	0,05
	HCl	$\Delta F(R) = 0,093 \cdot C_{Os}$	0,99	0,3	1-50	0,05
АБТС	H_2SO_4	$\Delta F(R) = 0,426 \cdot C_{Os}$	0,99	0,5	2-50	0,05
	HCl	$\Delta F(R) = 0,022 \cdot C_{Os}$	0,98	0,5	2-100	0,05

* при определении содержаний осмия, в 20 раз превышающих предел обнаружения

Разработанную методику сорбционно-фотометрического определения осмия с использованием сорбента ТДТС в растворах серной кислоты опробовали при определении содержания осмия в промышленных образцах после улавливания его в раствор серной кислоты.

Методика определения осмия(VIII) в растворах серной кислоты. Отгонку осмия в виде OsO_4 проводили на дистилляционном аппарате, подробно

описанному в работе [125] с улавливанием в раствор серной кислоты. Раствор объемом 10 мл, полученный после улавливания осмия, переносили в пробирку с притёртой пробкой объемом 20 мл, вносили 0,1 г сорбента ТДТС, пробирку плотно закрывали и встряхивали в течение 20 мин. Сорбент ТДТС после сорбции осмия из раствора серной кислоты выдерживали в течение 20 мин до достижения постоянства $F(R)$. Раствор декантировали, сорбент переносили во фторопластовую кювету и измеряли коэффициент диффузного отражения при 550 нм.

Содержание Os(VIII) в растворах находили по градуировочному графику, построенному в аналогичных условиях. Результаты определения приведены в таблице 27. Правильность полученных результатов подтверждена методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой.

Таблица 27. Результаты сорбционно-фотометрического определения осмия (мкг/мл) с использованием сорбента ТДТС в промышленных образцах ($n = 5$, $P = 0,95$)

Образец	Сорбционно-фотометрическое определение	АЭС-ИСП
Царско-водочный раствор	0,53±0,04	0,49±0,02
Рутениевый реэкстракт	10,2±0,5	10,1±0,3
Смывные воды	4,6±0,2	4,3±0,1

Как видно из таблицы 27, предложенные методики позволяют получать результаты определения содержания осмия после его улавливания в виде OsO₄ в растворы, сопоставимые с результатами, полученными методом АЭС-ИСП.

Образование окрашенных комплексов осмия на поверхности сорбентов в патроне дистилляционной установки использовано при разработке методик его

сорбционно-фотометрического и тест-определения в газовой фазе. Для получения градуировочных зависимостей в координатах $F(R)$ – содержание осмия в фазе сорбента, отдельно производили отгонку осмия из серной и хлороводородной кислот и их смеси, т.к. СДО зависят от среды из которой проводилась отгонка. При отгонке Os(VIII) из сульфатно-хлоридных и растворов HCl были получены идентичные градуировочные зависимости. Поскольку после сорбции осмия из газовой фазы при отгонке из 2 М HCl на поверхности ДТКС и МФС происходят изменения, при построении градуировочных графиков (рисунок 76) данные сорбенты выдерживали в течение 40 мин после сорбции, времени, необходимого для достижения постоянства аналитического сигнала.

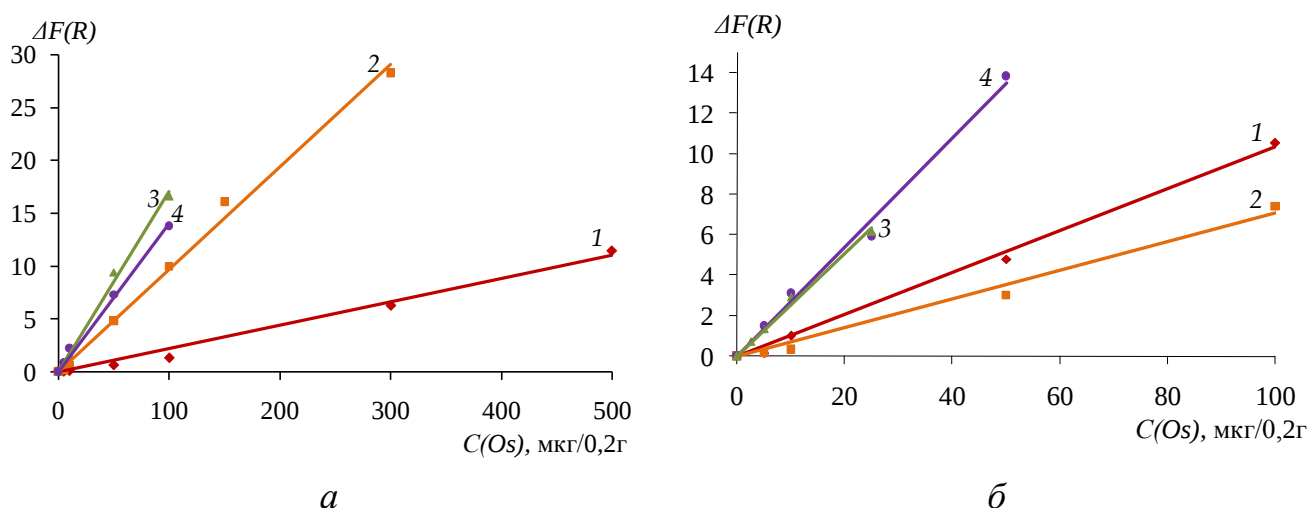


Рисунок 76. Градуировочные графики для определения осмия методом спектроскопии диффузного отражения в фазе сорбентов ДТКС (1), ТДТС (2), МФС (3), АБТС (4) после сорбции Os(VIII) из газовой фазы при отгонке осмия из растворов 1 М серной (а) и 2 М хлороводородной (б) кислот;

время дистилляции – 80 мин; время выдерживания образцов после сорбции, мин: 0 (1а, 2, 3а, 4), 40 (1б, 3б); $V=100$ мл; 0,2 г сорбента

Метрологические характеристики методик сорбционно-фотометрического определения Os(VIII) в газовой фазе с использованием кремнезёмов, химически модифицированных серосодержащими группами, и уравнения градуировочных графиков приведены в таблице 28.

Таблица 28. Метрологические характеристики сорбционно-фотометрического определения осмия в газовой фазе при отгонке из растворов H_2SO_4 и HCl ($n = 5$, $P = 0,95$)

Сорбент	Среда	Длина волны, нм	Уравнения градуировочных графиков	r^2	Предел обнаружения Os(VIII),		Диапазон определяемых содержаний Os(VIII), мкг/0,2 г
					мкг/0,2 г	мкг/мл*	
ДТКС	1 М H_2SO_4	500	$\Delta F(R) = 0,021 \cdot C_{Os}$	0,98	0,2	0,002	1,0-500
	2М HCl	540	$\Delta F(R) = 0,099 \cdot C_{Os}$	0,98	0,3	0,003	2,0-100
ТДТС	1 М H_2SO_4	430	$\Delta F(R) = 0,096 \cdot C_{Os}$	0,99	0,2	0,002	1,0-300
	2М HCl	500	$\Delta F(R) = 0,068 \cdot C_{Os}$	0,97	0,1	0,001	0,5-100
МФС	1 М H_2SO_4	540	$\Delta F(R) = 0,170 \cdot C_{Os}$	0,99	0,2	0,002	1,0 -100
	2М HCl	520	$\Delta F(R) = 0,253 \cdot C_{Os}$	0,99	0,5	0,005	2,0-25
АБТС	1 М H_2SO_4	590	$\Delta F(R) = 0,140 \cdot C_{Os}$	0,99	1,0	0,01	3,0-100
	2М HCl	660	$\Delta F(R) = 0,271 \cdot C_{Os}$	0,98	2,0	0,02	5,0-100

*при отгонке из 100 мл раствора

Как видно из таблицы 28, лучшими метрологическими характеристиками для сорбционно-фотометрического определения Os(VIII) в газовой фазе обладают методики с использованием ДТКС и ТДТС. Вследствие того, что контрольная проба АБТС в условиях отгонки приобретает тёмную окраску, предел обнаружения осмия с использованием данного сорбента достаточно высок.

Разработанные сорбционно-фотометрические методики использованы при определении осмия в стандартном образце штейна рудно-термической плавки ШТ-1 ГСО 2432-83 следующего состава (г/т): Pt (16,60), Pd (51,50), Rh (3,72), Ir (0,43), Ru (1,16), Os (0,17), Au (1,62), Ag (41,45), Ni (12,87 %) и техногенных

растворах ОАО «Красноярский завод цветных металлов им. В.Н. Гулидова».

Методика определения осмия в техногенных растворах и стандартном образце состава штейна рудно-термической плавки. Анализируемый техногенный раствор объёмом 100 мл вносили в дистилляционную колбу, добавляли концентрированной серной кислоты до 1 М H_2SO_4 , помещали 0,2 г сорбента в разборный патрон и собирали дистилляционный аппарат. Скорость газового потока устанавливали на уровне 0,5 л/мин. Раствор в дистилляционной колбе нагревали до 100 °С и через капельную воронку с интервалом в 10 мин вводили по 1 мл 30 %-ного раствора H_2O_2 . Дистилляцию осмия проводили в течение 80 мин. Сорбент после окончания отгонки вынимали из патрона, перемешивали, переносили во фторопластовую кювету и регистрировали коэффициент диффузного отражения при выбранных для каждого сорбента длинах волн (таблица 28). Содержание осмия находили по градуировочным графикам, построенным в аналогичных условиях.

Вскрытие 5 г штейна рудно-термической плавки проводили по методике [132]. Раствор после вскрытия образца (100 мл в 2 М HCl) переносили в дистилляционную колбу и далее поступали, как описано выше.

Результаты определения осмия в стандартном образце и техногенных водах приведены в таблице 29. Правильность определения осмия в техногенных водах проверяли методом «введено-найдено».

Химически модифицированные силикагели (ДТКС, ТДТС, МФС и АБТС) эффективно извлекают осмий из газовой фазы и могут быть использованы для его сорбционно-фотометрического определения. Для определения низких концентраций осмия в газовой фазе наиболее предпочтительно применение ДТКС и ТДТС, т.к. использование данных сорбентов позволяет получать более низкие пределы обнаружения.

Таблица 29. Результаты определения содержания осмия в стандартном образце штейна рудно-термической плавки и техногенных растворах после улавливания его из газовой фазы кремнезёмами, химически модифицированными серосодержащими группами ($n = 5$, $P = 0,95$)

Образец	Введено осмия, мкг	Найдено осмия сорбционно- фотометрическим методом, $\bar{x} \pm t_p S / \sqrt{n}$, мкг/л	
		ДТКС	ТДТС
Штейн рудно- термической плавки ШТ-1 ГСО 2432-83	Аттестованное содержание- 0,17 г/т	0,18±0,02 г/т	0,20±0,02 г/т
Техногенный раствор 1	0	10,3±0,2	10,5±0,2
	10	20,5±0,3	20,3±0,3
	20	30,6±0,4	30,7±0,3
Техногенный раствор 2	0	13,2±0,2	13,4±0,2
	10	23,1±0,3	23,5±0,3
	20	33,3±0,3	33,4±0,4

Содержание макрокомпонентов в техногенных растворах, г/л: Fe (10), NH_4^+ (10), SO_4^{2-} (20), Cl^- (30); мг/л: Cu (30), Ni (50), Co (1), Zn (500), Pb (70), Mn (30)

Образование интенсивно окрашенных комплексов Os(III) с функциональными серосодержащими группами на поверхности сорбентов использовано при разработке тест-метода определения осмия, основанного на методе цветовых шкал [2, 176]. Данный метод заключается в визуальном определении концентрации элементов по интенсивности окраски сорбентов. Цветовые шкалы сорбентов после сорбции Os(VIII) из газовой фазы приведены на рисунках 77, 78.

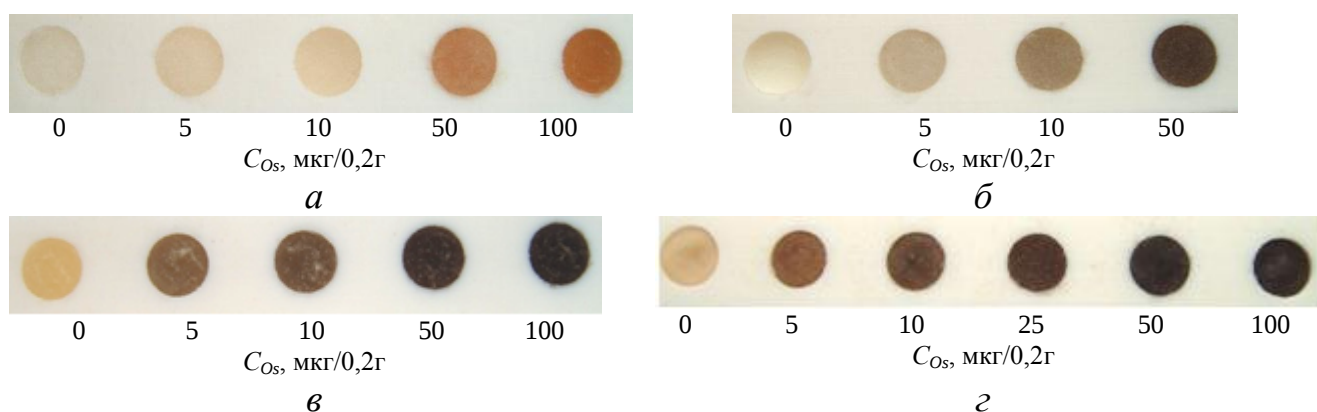


Рисунок 77. Фотографии цветowych шкал сорбентов ДТКС (а), ТДТС (б), МФС (в) и АБТС (г) после сорбции Os(VIII) из газовой фазы при отгонке из растворов 1 М серной кислоты;

$V=100$ мл; 0,2 г сорбента; время дистиляции – 80 мин

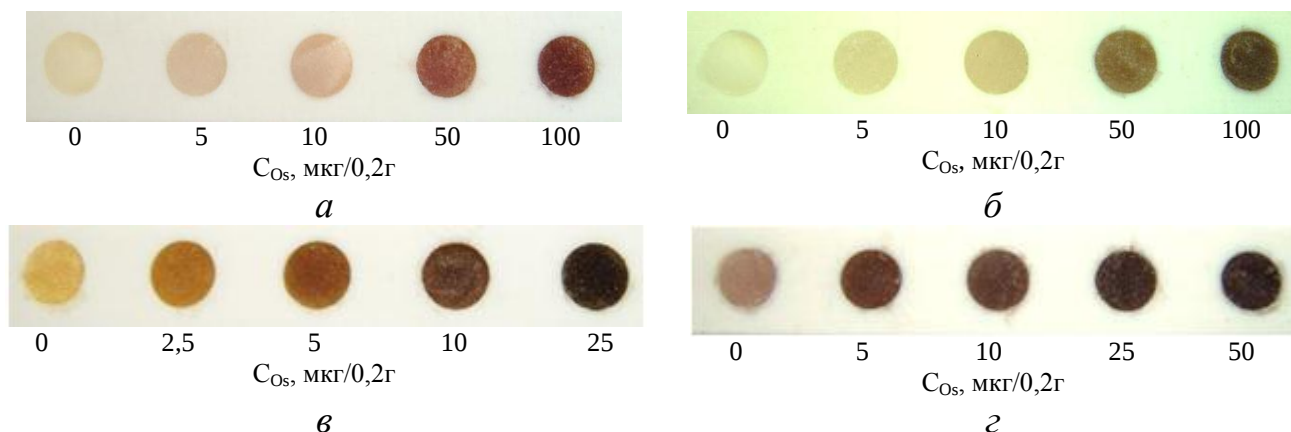


Рисунок 78. Фотографии цветowych шкал сорбентов ДТКС (а), ТДТС (б), МФС (в) и АБТС (г) после сорбции Os(VIII) из газовой фазы при отгонке из 2 М HCl;

$V=100$ мл; 0,2 г сорбента; время дистиляции – 80 мин; время выдерживания образцов после сорбции, мин: 0 (б,г), 40 (а,в)

Методика тест-определения осмия. Для получения цветовой шкалы проводили отгонку из растворов, содержащих осмий в концентрациях, покрывающих диапазон линейности градуировочного графика. После окончания отгонки сорбент вынимали из патрона, перемешивали и переносили последовательно с увеличением содержания осмия в соответствующие ячейки фторопластовой пластины. В ячейку отдельной пластины вносили сорбент с

неизвестной концентрацией иона металла. Перемещением вдоль контрольной пластины визуально подбирали соответствие окраски сорбента с неизвестной концентрацией осмия окраске сорбента в контрольной. Цветовая шкала после высыхания сорбентов устойчива в течение длительного времени (более 6 месяцев) (рисунки 77, 78).

5.2.3 Сорбционно-фотометрическое и тест-определение рутения с использованием сорбентов ДТКС, ТДТС, МФС и АБТС

В процессе сорбции Ru(IV) из растворов хлороводородной кислоты в присутствии SnCl₂ при 95 °С на поверхности сорбентов развивается оранжевая окраска за счёт образования поверхностных смешаннолигандных комплексов Ru(II) с координированными серосодержащими группами и оловохлоридными лигандами. Интенсивность окраски зависит от содержания рутения на поверхности, что делает возможным разработку методик сорбционно-фотометрического и тест-определения рутения в фазе серосодержащих сорбентов.

Были выбраны условия сорбции, представленные в таблице 30. Градуировочные графики для определения Ru(IV) в растворах хлороводородной кислоты, построенные в координатах функция Гуревича-Кубелки-Мунка, $F(R)$ – содержание рутения, мкг/0,1 г сорбента, представлены на рисунке 79.

Построение градуировочных графиков. В термостатированные пробирки, укрепленные в ячейке механического встряхивателя, вводили 0,5–100 мкг Ru(IV) в виде раствора в 1 М HCl, добавляли 1,0 мл 1 М SnCl₂ в 1 М HCl, доводили 1 М HCl до общего объема 10 мл, вносили 0,1 г сорбента. Пробирки интенсивно перемешивали в течение времени, указанного в таблице 30, при 95 °С. Раствор декантировали, сорбент переносили во фторопластовую кювету и измеряли коэффициент диффузного отражения при выбранной длине волны для данного сорбента (таблица 30). Градуировочный график строили в координатах функция Гуревича-Кубелки-Мунка, $F(R)$ – содержание рутения, C_{Ru} , мкг/0,1 г сорбента.

Таблица 30. Условия концентрирования и сорбционно-фотометрического определения рутения в растворах HCl методом спектроскопии диффузного отражения (1 М HCl; $C_{\text{SnCl}_2} = 0,098 \text{ М}$; $T = 95 \text{ }^\circ\text{C}$; $n = 5$, $P = 0,95$)

Сорбент	Время контакта фаз, мин	Длина волны, нм	Уравнения градуировочных графиков	r^2	Предел обнаружения Ru(IV), мкг/0,1 г	Диапазон определяемых содержаний Ru(IV), мкг/0,1 г	S_r^*
ДТКС	80	510	$\Delta F(R) = 0,081 \cdot C_{Ru}$	0,98	0,1	0,5-100	0,05
ТДТС	40	510	$\Delta F(R) = 0,120 \cdot C_{Ru}$	0,98	0,1	0,5-100	0,05
МФС	10	460	$\Delta F(R) = 1,392 \cdot C_{Ru}$	0,99	0,2	1-20	0,07
АБТС	60	430	$\Delta F(R) = 0,116 \cdot C_{Ru}$	0,99	0,1	0,5-100	0,05

* при определении содержаний рутения, в 20 раз превышающих предел обнаружения

Метрологические характеристики разработанных методик сорбционно-фотометрического определения рутения представлены в таблице 30. Предел обнаружения рутения, рассчитанный по 3s-критерию, при использовании МФС несколько выше, чем при использовании ДТКС, ТДТС, АБТС вследствие изменения окраски контрольной пробы в растворе SnCl_2 с белой на жёлтую.

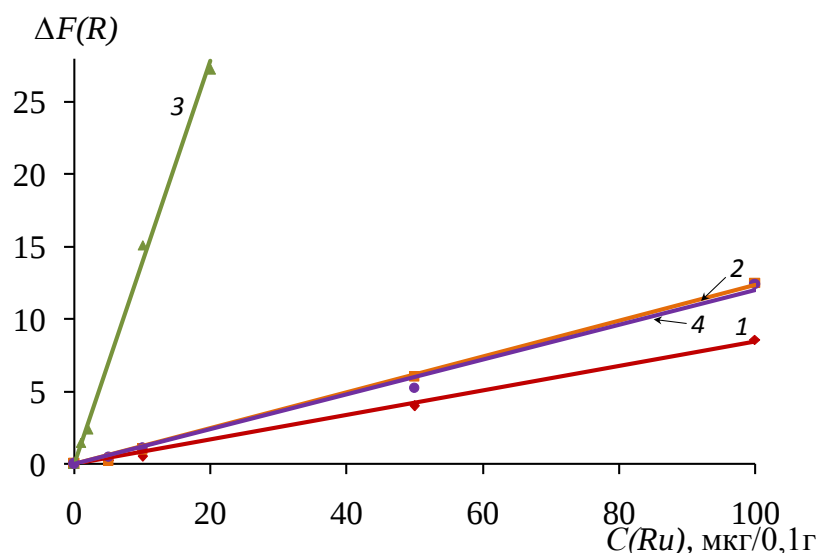


Рисунок 79. Градуировочные графики для определения рутения методом спектроскопии диффузного отражения в фазе сорбентов ДТКС (1), ТДТС (2), МФС (3), АБТС (4);

1 М НСl; время контакта фаз, мин: 10 (3), 40 (2), 60 (4), 80 (1); $T=95\text{ }^{\circ}\text{C}$; $C_{\text{SnCl}_2}=0,098\text{ М}$; λ , нм: 430 (4), 460 (3), 510 (1,2); $V=10\text{ мл}$; 0,1 г сорбента

Разработанную методику проверяли при анализе модельных растворов.

Методика определения рутения в модельных растворах. Модельный раствор объёмом 9,0 мл переносили в термостатированную пробирку, укреплённую в ячейке механического встряхивателя, добавляли 1,0 мл 1 М SnCl_2 в 1 М НСl, на термостате выставляли температуру, равную 95 $^{\circ}\text{C}$, вносили 0,1 г сорбента ДТКС, ТДТС, МФС или АБТС, пробирку плотно закрывали пробкой и встряхивали в течение 80, 40, 10 или 60 мин соответственно. Раствор декантировали, сорбент переносили во фторопластовую кювету и измеряли коэффициент диффузного отражения при 510 нм при использовании сорбентов ДТКС и ТДТС, при 460 нм для сорбента МФС или при 430 для сорбента АБТС.

Содержание рутения в растворах находили по градуировочному графику, построенному в аналогичных условиях (таблица 31).

Таблица 31. Результаты сорбционно-фотометрического определения рутения с использованием сорбентов ДТКС, ТДТС, МФС и АБТС в модельных растворах ($n = 5$, $P = 0,95$)

Сорбент	Количество Ru(IV) в модельном растворе, мкг	Результаты определения Ru(IV), мкг
ДТКС	1,00	0,98±0,06
ТДТС		1,01±0,06
МФС		0,97±0,09
АБТС		1,05±0,07
ДТКС	20,0	20,5±0,6
ТДТС		19,6±0,6
МФС		20,7±0,7
АБТС		19,8±0,5

Образование интенсивно окрашенных комплексов Ru(III) с функциональными серосодержащими группами на поверхности сорбентов использовано при разработке тест-метода определения рутения, основанного на методе цветовых шкал. Цветовые шкалы сорбентов после сорбции Ru(IV) в присутствии хлорида олова(II) приведены на рисунке 80.

Методика тест-определения рутения. Для получения цветовой шкалы в ряд термостатированных пробирок, укрепленных в ячейках механического встряхивателя, вводили раствор, содержащий Ru(IV) в концентрациях, покрывающих диапазон линейности градуировочного графика, добавляли 1 мл 1 М SnCl₂ в 1 М HCl, необходимое количество хлороводородной кислоты для получения концентрации HCl 1 М, на термостате выставляли температуру, равную 95 °С, вносили 0,1 г сорбента ДТКС, ТДТС, МФС или АБТС, сосуд плотно закрывали и встряхивали в течение 80, 40, 10 или 60 мин соответственно. Растворы отделяли от сорбентов декантацией, сорбенты переносили последовательно с увеличением содержания рутения в соответствующие ячейки

фторопластовой пластины. В ячейку отдельной пластины вносили сорбент с неизвестной концентрацией иона металла. Перемещением вдоль контрольной пластины (рисунок 80) визуально подбирали соответствие окраски сорбента с неизвестной концентрацией рутения окраске сорбента в контрольной. Цветовая шкала после высыхания сорбентов в течение суток изменяется вследствие окисления кислородом воздуха Ru(II) на поверхности сорбентов до Ru(III) .

Визуально определяемые концентрации рутения составляют 0,3-0,5 мкг/0,1 г.

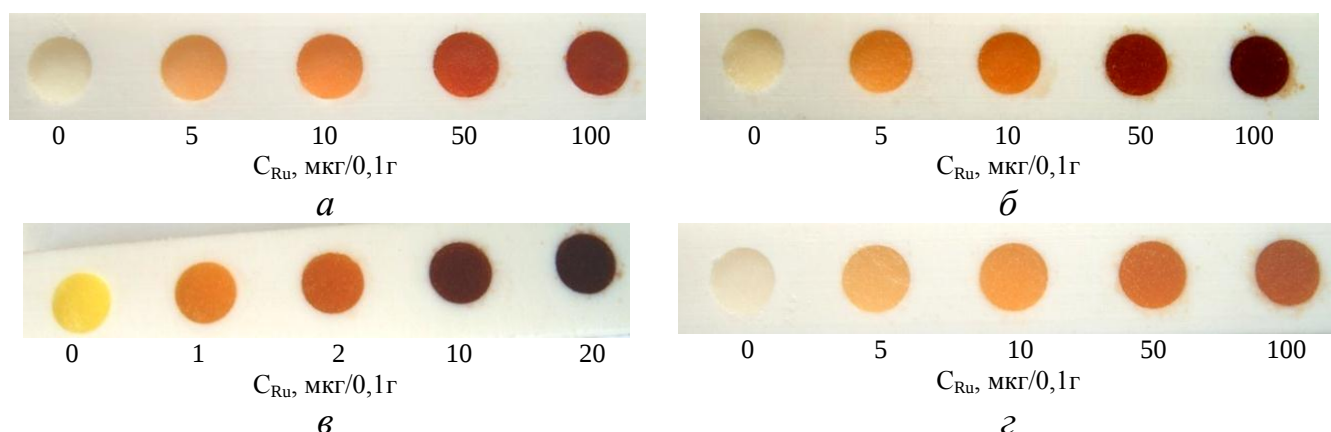


Рисунок 80. Фотографии цветowych шкал на поверхности ДТКС (а), ТДТС (б), МФС (в) и АБТС (з) после сорбции Ru(IV) из растворов хлороводородной кислоты в присутствии хлорида олова(II);

$C_{\text{SnCl}_2} = 0,098 \text{ M}$; $V=10 \text{ мл}$; 0,1 г сорбента; время контакта фаз, мин; 10 (в), 40 (б), 60 (з), 80 (а); 1 M HCl; $T=95^\circ\text{C}$

5.2.4 Сорбционно-фотометрическое и тест-определение Re(VII) с использованием сорбентов ДТКС, ТДТС, МФС и АБТС

Интенсивность жёлто-коричневой окраски, развивающейся на поверхности сорбентов ДТКС, ТДТС, МФС и АБТС, зависит от количества сорбированного рения, что делает возможным разработку методик сорбционно-фотометрического и тест-определения рения в фазе серосодержащих сорбентов.

Для построения градуировочных зависимостей были выбраны условия сорбции Re(VII) сорбентами ДТКС, ТДТС, МФС и АБТС, представленные в таблице 32.

Построение градуировочного графика. В пробирки с притёртыми пробками вводили 0,5–100 мкг Re(VII) в виде раствора в хлороводородной кислоте, 1,2 мл 0,5 М свежеприготовленного раствора хлорида олова(II) в 2 М HCl, доводили хлороводородной кислотой нужной концентрации до общего объёма 10 мл, вносили 0,1 г сорбента. Плотнo закрытые пробками пробирки интенсивно перемешивали в течение времени, указанного в таблице 32. Раствор декантировали, сорбент переносили во фторопластовую кювету и измеряли коэффициент диффузного отражения при 510 нм. Градуировочный график строили в координатах функция Гуревича-Кубелки-Мунка, $F(R)$ – содержание рения, C_{Re} , мкг/0,1 г сорбента (рисунок 81).

Метрологические характеристики разработанных методик сорбционно-фотометрического определения Re(VII) и уравнения градуировочных зависимостей приведены в таблице 32.

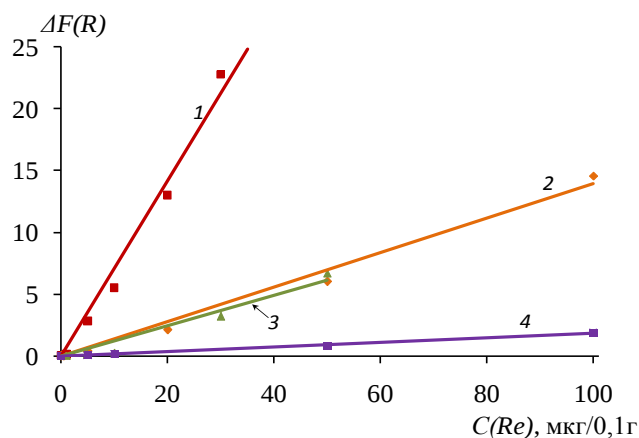


Рисунок 81. Градуировочные графики для определения рения методом спектроскопии диффузного отражения в фазе сорбентов ДТКС (1), ТДТС (2), МФС (3), АБТС (4) после сорбции Re(VII) из растворов хлороводородной кислоты;

$C_{SnCl_2} = 0,06$ М; $\lambda = 510$ нм; C_{HCl} , М: 2 (1,3,4), 4 (2); время контакта фаз, мин: 20 (1), 40 (2), 50 (4), 60 (3); $V = 10$ мл; 0,1 г сорбента

Таблица 32. Условия концентрирования и сорбционно-фотометрического определения Re(VII) в растворах HCl методом спектроскопии диффузного отражения ($C_{\text{SnCl}_2} = 0,06 \text{ M}$; $\lambda = 510 \text{ нм}$; $n = 5$, $P = 0,95$)

Сорбент	C_{HCl} , М	Время контакта фаз, мин		Уравнения градуировочных зависимостей	r^2	Предел обнаруже- ния		Диапазон опреде- ляемых содер- жаний, мкг/0,1г	S_r^{**}
		25 °C	95 °C			мкг/ 0,1г	мкг/ мл*		
ДТКС	2	5	5	$\Delta F(R) = 0,709 \cdot C_{Re}$	0,98	0,1	0,01	0,5-30	0,05
ТДТС	4	10	10	$\Delta F(R) = 0,139 \cdot C_{Re}$	0,99	0,1	0,01	0,5-100	0,06
МФС	2	30	10	$\Delta F(R) = 0,123 \cdot C_{Re}$	0,96	0,3	0,03	1-50	0,07
АБТС	2	50	10	$\Delta F(R) = 0,018 \cdot C_{Re}$	0,99	0,3	0,03	1-100	0,08

*при использовании 10 мл раствора

** при определении содержаний рения, в 20 раз превышающих предел обнаружения

Разработанные методики сорбционно-фотометрического определения рения с использованием сорбентов ДТКС, ТДТС, МФС и АБТС были применены для определения рения в алюмоплатинорениевых катализаторах. Платина, которая присутствует в образце катализатора, мешает определению рения сорбционно-фотометрическим методом, т.к. на поверхности сорбентов образует окрашенные в жёлтый цвет комплексные соединения. Однако Pt(IV), присутствующая в растворах после окислительного вскрытия катализаторов, может быть удалена из

растворов с использованием тех же сорбентов, поскольку сорбируется в отсутствие хлорида олова(II). Re(VII), образующийся в условиях окислительного вскрытия катализаторов, в отсутствие хлорида олова(II) сорбентами ДТКС, ТДТС, МФС и АБТС не извлекается. Таким образом, с использованием одного сорбента (ДТКС, ТДТС, МФС или АБТС) возможно последовательное выделение Pt(IV) и Re(VII) из одного раствора и их последующее определение, в том числе рения, методом спектроскопии диффузного отражения.

Методика определения рения в катализаторе. Образец катализатора навеской 0,5000 г растворяли в кварцевом автоклаве в 6 М HCl в присутствии MnO₂, как описано в работе [175]. Раствор после вскрытия в автоклаве переносили в колбу объёмом 100 мл, доводили до метки дистиллированной водой. Аликвоту (2 мл) полученного раствора помещали в пробирку с притёртой пробкой, доводили 2 М HCl до объёма 10 мл, вносили 0,1 г сорбента ДТКС, ТДТС, МФС или АБТС, плотно закрывали пробкой и интенсивно перемешивали при комнатной температуре в течение 20 мин при использовании сорбента ДТКС, при использовании сорбентов ТДТС, МФС и АБТС при 95 °С в течение 40 мин. Сорбент после сорбции Pt(IV) отделяли от раствора декантацией. В раствор после сорбционного отделения Pt(IV) добавляли 0,3 мл 0,5 М свежеприготовленного раствора хлорида олова(II) в 2 М HCl, вносили 0,1 г сорбента ДТКС, ТДТС, МФС или АБТС, закрывали пробкой и перемешивали в течение 10 мин при комнатной температуре при использовании сорбентов ДТКС, ТДТС или при 95 °С при использовании сорбента МФС или АБТС. Отделённые декантацией сорбенты помещали во фторопластовые кюветы и измеряли коэффициент диффузного отражения влажных образцов при 510 нм в области слабо выраженного максимума. Содержание рения находили по градуировочным графикам, построенным в аналогичных условиях для каждого сорбента.

Полученные результаты определения содержания рения в алюмоплатинорениевых катализаторах приведены в таблице 33. Правильность результатов подтверждена методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой.

Таблица 33. Результаты определения рения в образцах алюмоплатиновых катализаторов ($n = 5$; $P = 0,95$)

Катализатор Сорбент	Найдено Re, % масс.		
	РБ-33У	РБ-44У	КР-110
ДТКС	0,29±0,01	0,38±0,01	0,17±0,01
ТДТС	0,30±0,01	0,39±0,01	0,18±0,01
МФС	0,30±0,01	0,38±0,01	0,18±0,01
АБПС	0,31±0,01	0,39±0,01	0,18±0,01
АЭС-ИСП	0,30±0,01	0,39±0,01	0,18±0,01

Как видно из таблицы 33, разработанные методики позволяют получать правильные и воспроизводимые результаты и не требуют сложного и дорогостоящего оборудования.

Образование интенсивно окрашенных комплексов рения с функциональными серосодержащими группами на поверхности сорбентов использовано при разработке тест-метода определения рения, основанного на методе цветowych шкал. Цветовые шкалы сорбентов после сорбции Re(VII) в присутствии хлорида олова(II) приведены на рисунке 82.

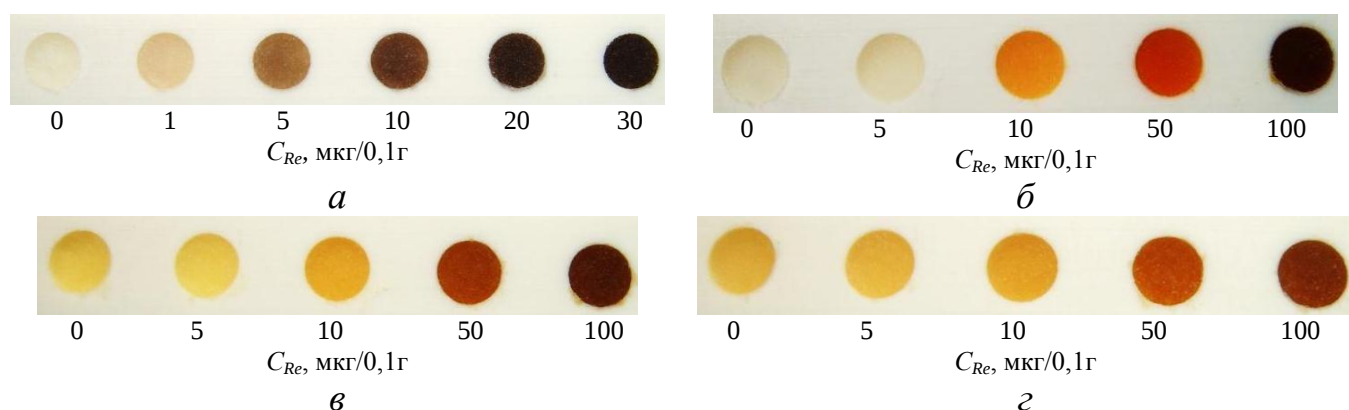


Рисунок 82. Фотографии цветowych шкал сорбентов ДТКС (а), ТДТС (б), МФС (в) и АБТС (г) после сорбции Re(VII) из растворов HCl в присутствии хлорида олова(II);

$C_{\text{SnCl}_2} = 0,06 \text{ M}$; $V = 10 \text{ мл}$; время контакта фаз, мин; 20 (а), 40 (б), 50 (г), 60 (в);

C_{HCl} , M: 2 (а, в, г), 4 (б); 0,1 г сорбента

Методика тест-определения рения. Для получения цветовой шкалы в ряд термостатированных пробирок, укрепленных в ячейках механического встряхивателя, вводили раствор, содержащий Re(VII) в концентрациях, покрывающих диапазон линейности градуировочного графика, добавляли 1,2 мл 0,5 М свежеприготовленного раствора хлорида олова(II) в 2 М HCl , доводили хлороводородной кислотой нужной концентрации до общего объема 10 мл, вносили 0,1 г сорбента. Плотнo закрытые пробками пробирки интенсивно перемешивали в течение оптимального для сорбции времени (таблица 32). Растворы отделяли от сорбентов декантацией, сорбенты переносили последовательно с увеличением содержания рения в соответствующие ячейки фторопластовой пластины. В ячейку отдельной пластины вносили сорбент с неизвестной концентрацией иона металла. Перемещением вдоль контрольной пластины (рисунок 82) визуально подбирали соответствие окраски сорбента с неизвестной концентрацией рения окраске сорбента в контрольной. Цветовая шкала после высыхания сорбентов устойчива в течение длительного времени (более 6 месяцев) (рисунок 82).

5.2.5 Влияние количества привитых функциональных групп на чувствительность сорбционно-фотометрического определения осмия, палладия и серебра с использованием сорбента ДТКС

В процессе сорбции Os(VIII) и Pd(II) из растворов HCl на поверхности ДТКС развивается розовая и оранжевая окраска соответственно, интенсивность которой прямо пропорциональна количеству сорбированного металла. Увеличение поверхностной концентрации групп должно приводить к образованию комплексов металлов с большим количеством координированных лигандов, закрепленных на поверхности силикагеля, что в свою очередь должно приводить к увеличению окраски поверхностных комплексов. Для исследования влияния количества привитых групп на образование окрашенных соединений Os(III) и Pd(II) использовали сорбент ДТКС с различным количеством

закреплённых групп: 0,08; 0,16 и 0,20 ммоль/г. При одинаковой концентрации металла на поверхности сорбента с увеличением количества привитых функциональных групп сорбента ДТКС увеличивается интенсивность окраски поверхностных комплексов Os(III) (рисунок 83) и Pd(II) (рисунок 84), что, как следует из приведённых градуировочных графиков, приводит к увеличению чувствительности их определения. Уравнения градуировочных графиков приведены в таблице 34.

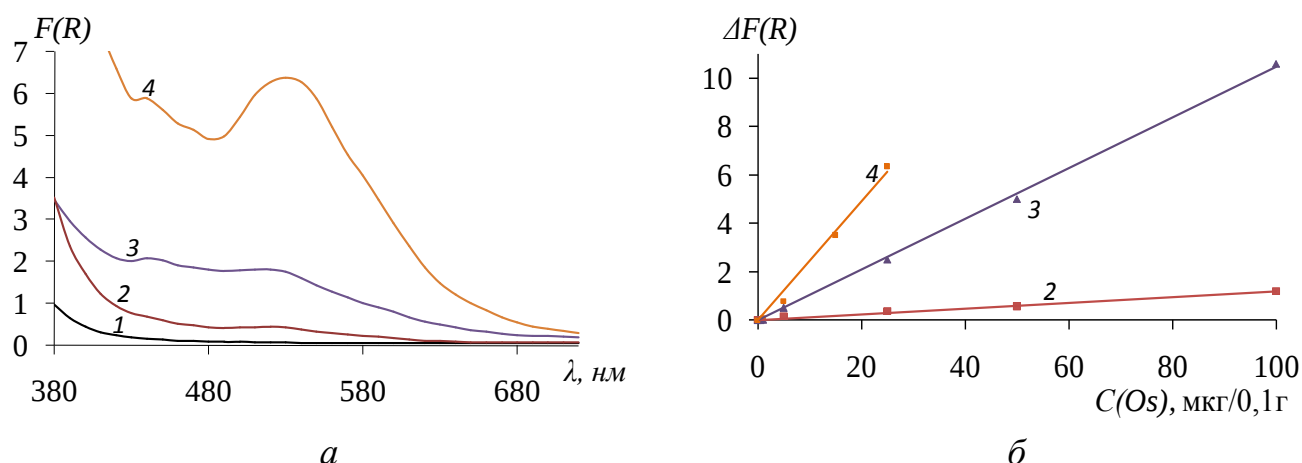


Рисунок 83. СДО комплексов Os(III) на поверхности ДТКС (а) и градуировочные графики при $\lambda = 540$ нм для определения осмия (б) после сорбции Os(VIII) из 2 М HCl;

$C_{\text{функц. групп}}$, ммоль/г: 0,08 (2), 0,16 (1,3), 0,20 (4); C_{Os} , мкг/0,1г: 0 (1а), 25 (2а,3а,4а); $V=10$ мл; время контакта фаз – 20мин; 0,1 г сорбента

Как видно из таблицы 35, увеличение количества привитых групп на поверхности сорбента ДТКС приводит к снижению предела обнаружения Os(VIII) и Pd(II). Наиболее низкие пределы обнаружения Os(VIII) и Pd(II) наблюдаются при использовании сорбента ДТКС с концентрацией привитых групп, равной 0,20 ммоль/г, и составляют 0,20 и 0,04 мкг/0,1 г соответственно. Относительное стандартное отклонение при определении осмия и палладия в концентрациях в 20 раз больше предела обнаружения не превышает 0,04.

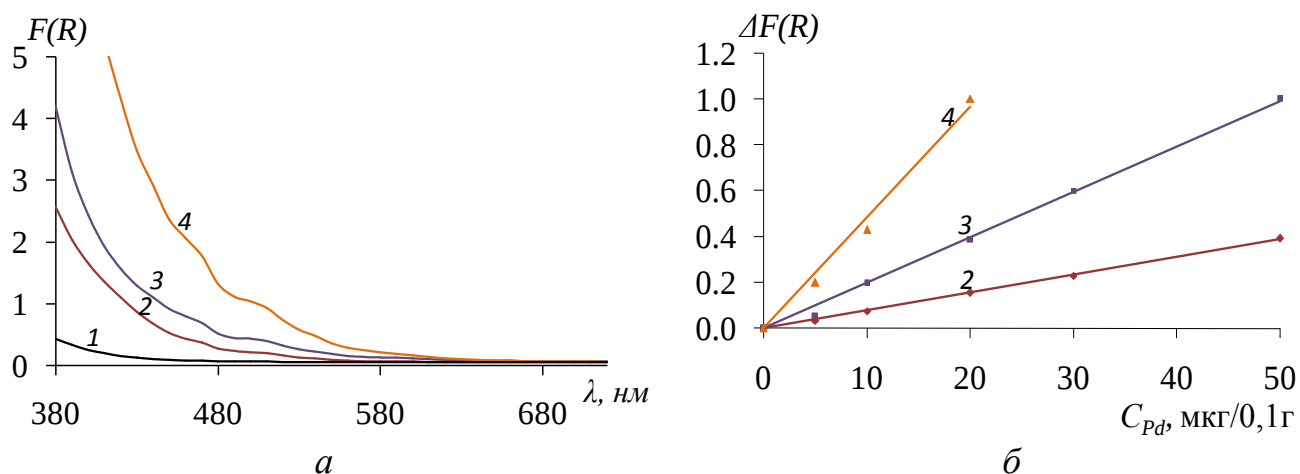


Рисунок 84. СДО комплексов Pd(II) на поверхности сорбента ДТКС (а) и градуировочные графики для определения палладия (б);

$C_{\text{функц. групп}}$ ммоль/г: 0,08 (2), 0,16 (1,3), 0,20 (4); C_{Pd} , мкг/0,1 г: 0 (1а), 20 (2а,3а,4а); $V=10$ мл; время контакта фаз – 10 мин; 2 М HCl; 0,1 г сорбента

В случае образования разнолигандных комплексов должна наблюдаться противоположная зависимость – уменьшение количества закреплённых групп на поверхности сорбентов должно приводить к образованию на поверхности сорбентов преимущественно координационно-ненасыщенных соединений, которые способны координировать большее число «внешних лигандов» из раствора.

Влияние количества привитых групп на образование разнолигандных комплексов, содержащих в своем составе привитые лиганды и тиокетон Михлера, рассматривали на примере Pd(II) и Ag(I).

При обработке сорбента ДТКС после сорбции Pd(II) или Ag(I) водно-этанольным раствором ТКМ поверхность сорбента окрашивается в красный цвет, интенсивность которого пропорциональна количеству сорбированного металла. В СДО наблюдается интенсивная полоса поглощения с максимумом при 530 нм.

При одинаковой концентрации металла с уменьшением количества привитых функциональных групп на поверхности сорбента ДТКС увеличивается интенсивность окраски поверхностных разнолигандных комплексов Pd(II) и Ag(I) с функциональными группами сорбента и ТКМ (рисунки 85, 86), что приводит к увеличению чувствительности их определения.

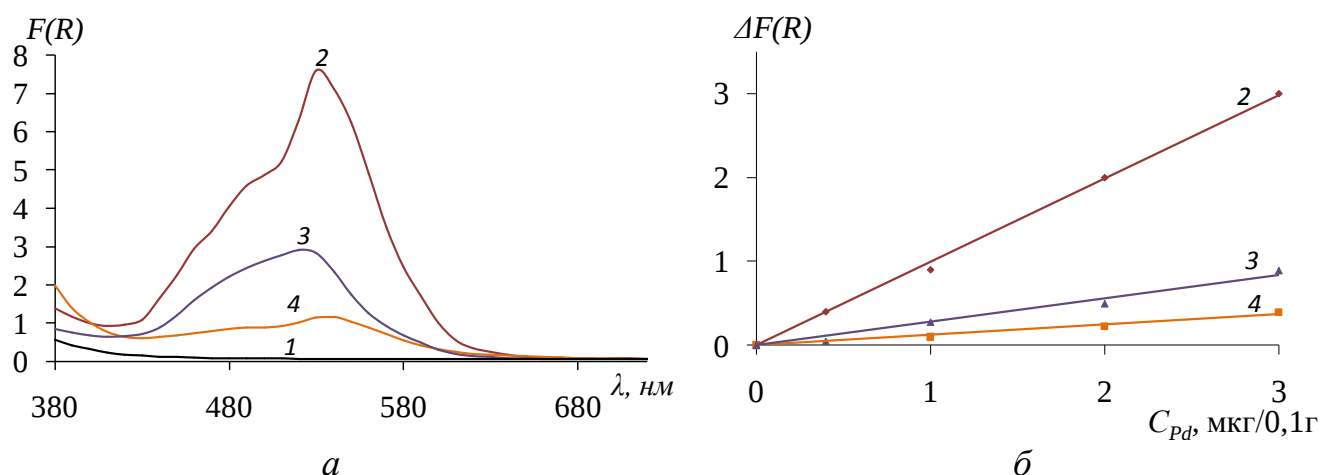


Рисунок 85. СДО разнолигандных комплексов Pd(II) с ТКМ на поверхности сорбента ДТКС (а) и градуировочные графики для определения палладия (б);

$C_{\text{функц. групп}}$ ммоль/г: 0,08 (2), 0,16 (1,3), 0,20 (4); C_{Pd} , мкг/0,1г: 0 (1а), 5 (2а,3а,4а); $C_{ТКМ}=3 \cdot 10^{-5}\text{M}$; $V=10\text{мл}$; 0,1 г сорбента; время обработки раствором ТКМ – 1 мин

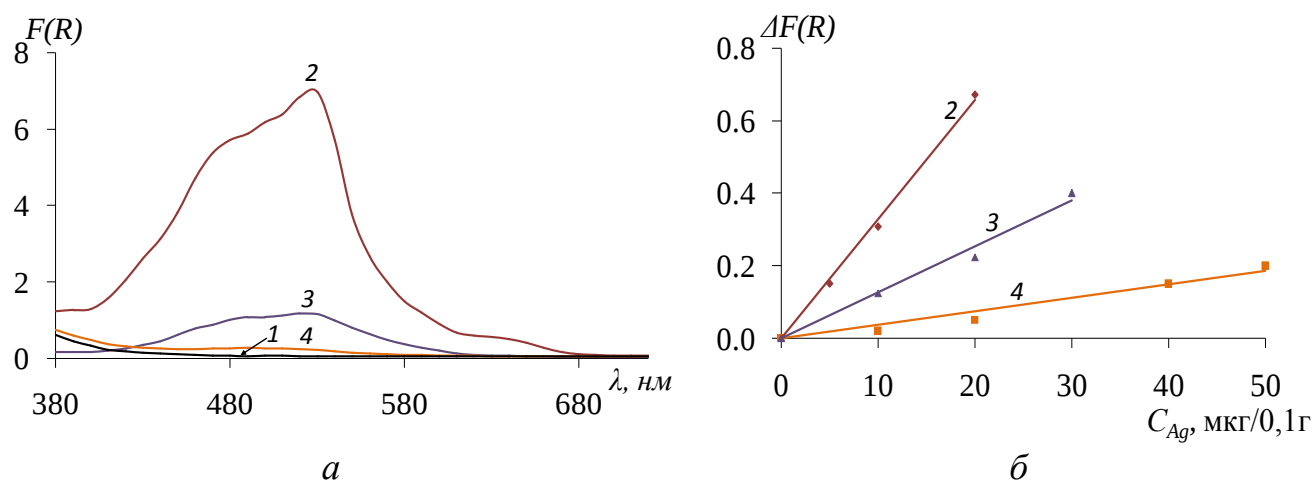


Рисунок 86. СДО разнолигандных комплексов Ag(I) на поверхности сорбента ДТКС (а) и градуировочные графики для определения серебра (б);

$C_{\text{функц. групп}}$ ммоль/г: 0,08 (2), 0,16 (1,3), 0,20 (4); C_{Ag} , мкг/0,1 г: 0 (1а), 50 (2а,3а,4а); $C_{ТКМ} = 3 \cdot 10^{-5}\text{M}$; $V=10\text{мл}$; 0,1 г сорбента; время обработки раствором ТКМ – 1 мин

Таблица 34. Условия концентрирования и уравнения градуировочных графиков для сорбционно-фотометрического определения осмия, палладия и серебра с использованием сорбента ДТКС с различным количеством привитых групп

Металл	Время контакта фаз, мин	Длина волны, нм	Концентрация привитых групп, ммоль/г	Уравнения градуировочных зависимостей	r^2
Os	20	540	0,08	$\Delta F(R) = 0,012 \cdot C_{Os}$	0,98
			0,16	$\Delta F(R) = 0,104 \cdot C_{Os}$	0,99
			0,20	$\Delta F(R) = 0,236 \cdot C_{Os}$	0,98
Pd	10	500	0,08	$\Delta F(R) = 0,007 \cdot C_{Pd}$	0,99
			0,16	$\Delta F(R) = 0,019 \cdot C_{Pd}$	0,99
			0,20	$\Delta F(R) = 0,048 \cdot C_{Pd}$	0,99
Pd+ТКС	10	530	0,08	$\Delta F(R) = 0,992 \cdot C_{Pd}$	0,99
			0,16	$\Delta F(R) = 0,280 \cdot C_{Pd}$	0,98
			0,20	$\Delta F(R) = 0,123 \cdot C_{Pd}$	0,98
Ag+ТКС	10	530	0,08	$\Delta F(R) = 0,032 \cdot C_{Ag}$	0,99
			0,16	$\Delta F(R) = 0,012 \cdot C_{Ag}$	0,98
			0,20	$\Delta F(R) = 0,003 \cdot C_{Ag}$	0,96

Метрологические характеристики методик определения осмия, серебра и палладия в виде комплексов с привитыми группами и в виде разнолигандных комплексов приведены в таблице 35.

Как видно из таблицы 35, уменьшение количества привитых групп на поверхности ДТКС приводит к снижению предела обнаружения палладия и серебра. Самые низкие пределы обнаружения палладия и серебра наблюдаются при использовании ДТКС с концентрацией привитых групп, равной 0,08 ммоль/г, и составляют 0,02 и 0,3 мкг/0,1 г соответственно. Относительное стандартное отклонение при определении палладия и серебра в концентрациях в 20 раз больше предела обнаружения не превышает 0,05.

Таблица 35. Метрологические характеристики сорбционно-фотометрического определения Os(VIII) и Pd(II) в виде разнолигандных комплексов в растворах HCl, Ag(I) в растворах HNO₃ методом спектроскопии диффузного отражения (n = 5, P = 0,95)

С _{ф. гр.} ДТКС, ммоль/г	Метрологические характеристики	Os(VIII)		Pd(II)		Ag(I)	
		Без ТКМ	С ТКМ	Без ТКМ	С ТКМ	Без ТКМ	С ТКМ
0,08	Предел обнаружения, мкг/0,1г	0,4	Не образуются окрашенные соединения	0,2	0,02	Не образуются окрашенные соединения	0,3
	Диапазон определяемых содержаний, мкг/0,1г	2-100		0,8-50	0,08-3		1-20
0,16	Предел обнаружения, мкг/0,1г	0,3		0,1	0,03		0,8
	Диапазон определяемых содержаний, мкг/0,1г	1-100		0,5-50	0,1-3		3-30
0,20	Предел обнаружения, мкг/0,1г	0,2		0,04	0,05		1
	Диапазон определяемых содержаний, мкг/0,1г	1-25		0,2-20	0,3-3		4-50

На основании полученных результатов по влиянию количества закреплённых на поверхности силикагеля функциональных групп на образование окрашенных соединений платиновых металлов можно сделать следующий вывод: для достижения низких пределов обнаружения элементов при измерении интенсивности окраски комплексов с привитыми лигандами, количество

закреплённых групп должно быть максимальным, а для достижения низких пределов обнаружения при измерении интенсивности окраски разнолигандных комплексов количество привитых групп должно быть минимальным.

На интенсивность окраски разнолигандных комплексов влияние оказывает и природа элемента. Так при переходе от Pd(II) с координационным числом, равным четырём, к серебру, для которого характерно координационное число, равное двум, образование разнолигандных комплексов наблюдается при большем содержании металла на поверхности сорбента. Это связано с тем, что в случае элемента с малым координационным числом возрастает количество образующихся координационно-насыщенных (по привитому лиганду) соединений, что в свою очередь приводит к невозможности образования разнолигандных комплексов при низких концентрациях элемента на поверхности сорбента. Образование на поверхности силикагеля координационно-насыщенных соединений маловероятно из-за труднодоступности привитых лигандов ко всем координационным местам металла, однако как видно из СЕМ-фотографии (рисунок 87), поверхность силикагеля представляет собой развитую структуру с наличием большого количества узких пор, в которых, наиболее вероятно, и происходит образование координационно-насыщенных соединений.

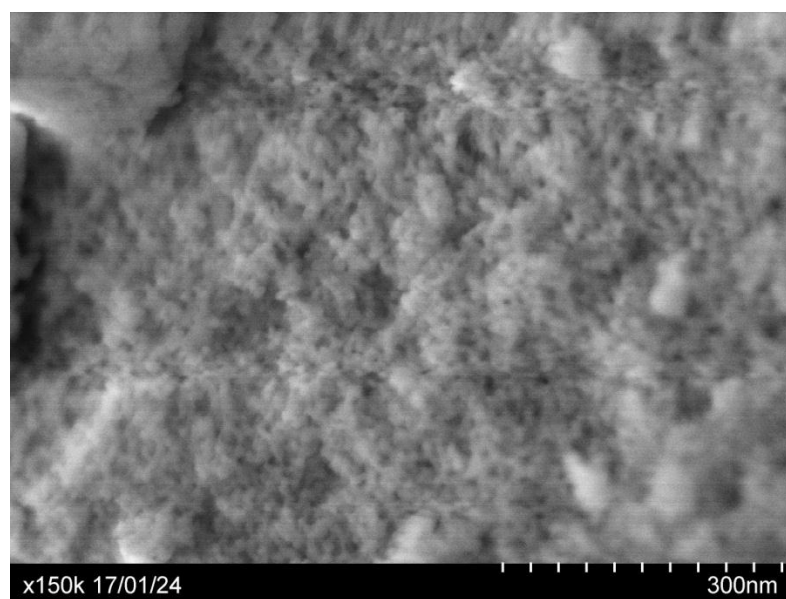


Рисунок 87. СЕМ-фотография поверхности силикагеля Silica gel 60

Образование интенсивно окрашенных комплексов Os(III) и Pd(II) с функциональными группами на поверхности сорбента ДТКС, Pd(II) и Ag(I) с привитыми группами сорбента ДТКС и тиокетоном Михлера использовано при разработке тест-методик определения осмия, палладия и серебра, основанных на методе цветowych шкал. Для разработки тест-методов определения металлов в виде разнолигандных комплексных соединений с тиокетоном Михлера был выбран сорбент ДТКС с минимальным количеством привитых функциональных групп (0,08 ммоль/г), а для тест-методов определения металлов без ТКМ использовали сорбент ДТКС с максимальным количеством групп на поверхности (0,20 ммоль/г). Цветовые шкалы сорбентов после сорбции Os(VIII), Pd(II) из растворов HCl и Ag(I) из растворов HNO₃ приведены на рисунке 88.

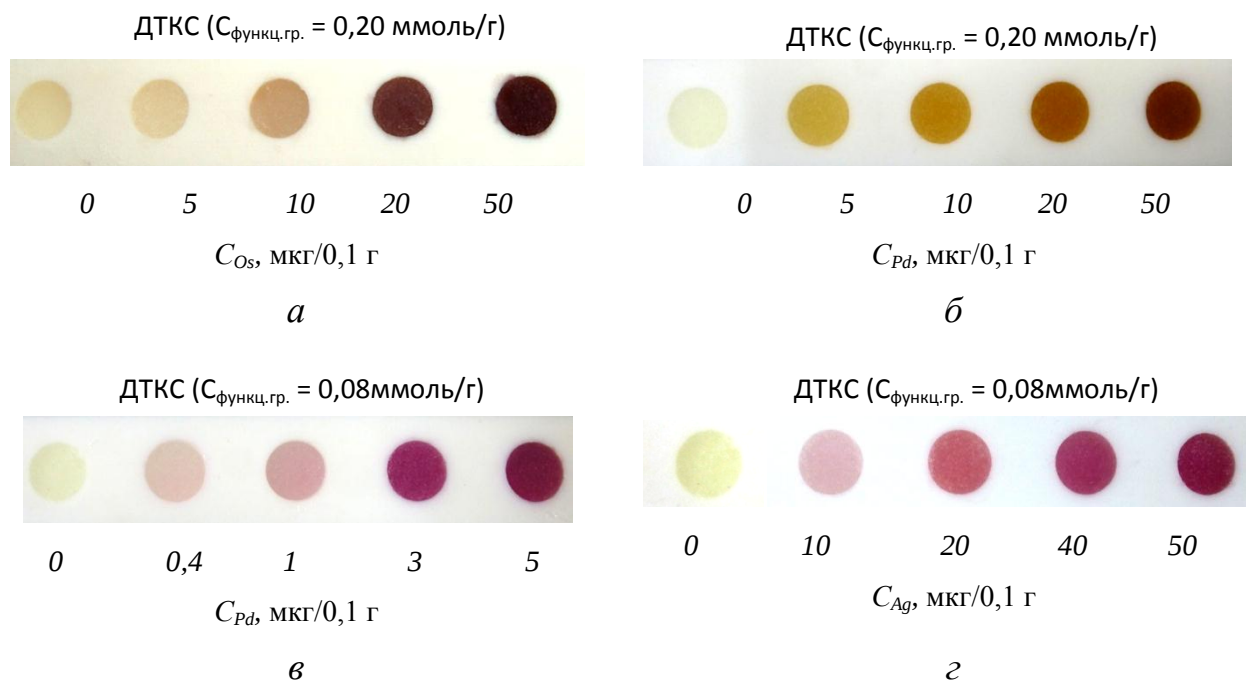


Рисунок 88. Фотографии цветowych шкал сорбента ДТКС для определения осмия (а), палладия (б, в) и серебра (z);

$V=10$ мл; 0,1 г сорбента; время контакта фаз, мин; 20 (а), 10 (б, в, z); $C_{\text{ТКМ}} = 3 \cdot 10^{-5}$ М (в, z); время обработки раствором ТКМ – 1 мин

Методики тест-определения осмия и палладия в виде окрашенных комплексов с привитыми группами. Для получения цветowych шкал в ряд пробирок

вводили раствор, содержащий Os(VIII) или Pd(II) в концентрациях, покрывающих диапазон линейности градуировочного графика, доводили 2 М HCl до общего объёма 10 мл, вносили 0,1 г сорбента ДТКС (0,20 ммоль/г). Плотнo закрытые пробками пробирки интенсивно перемешивали в течение 20 мин в случае Os(VIII) и 10 мин в случае Pd(II). Растворы отделяли от сорбента декантацией, сорбент переносили последовательно с увеличением содержания металла в соответствующие ячейки фторопластовой пластины. В ячейку отдельной пластины вносили сорбент с неизвестной концентрацией иона металла. Перемещением вдоль контрольной пластины (рисунок 88) визуальнo подбирали соответствие окраски сорбента с неизвестной концентрацией Os(VIII) или Pd(II) окраске сорбента в контрольной. Цветовая шкала после высыхания сорбентов устойчива в течение длительного времени (более 6 месяцев) (рисунок 88).

Минимальные визуальнo определяемые концентрации Os(VIII) составляют 3 мкг/0,1 г, Pd(II) – 0,3 мкг/0,1 г.

Методики тест-определения Pd(II) и Ag(I) в виде разнолигандного комплекса с привитыми группами и ТКМ. Для получения цветowych шкал в ряд пробирок вводили раствор, содержащий Pd(II) в 2 М HCl или Ag(I) в 0,5 М HNO₃ в концентрациях, покрывающих диапазон линейности соответствующего градуировочного графика, доводили 2 М HCl (в случае Pd(II)) или 0,5 М HNO₃ (в случае Ag(I)) до общего объёма 10 мл, вносили 0,1 г сорбента ДТКС (0,08 ммоль/г). Плотнo закрытые пробками пробирки интенсивно перемешивали в течение 10 мин. Раствор декантировали, промывали 10 мл 2 М HCl, к сорбенту приливали 10 мл $3 \cdot 10^{-5}$ М раствора ТКМ в 50 %-ном этаноле и интенсивно перемешивали в течение 1 мин. Раствор сливали, сорбент промывали 10 мл 50 %-ного этанола, переносили последовательно с увеличением содержания металла в соответствующие ячейки фторопластовой пластины. В ячейку отдельной пластины вносили сорбент с неизвестной концентрацией иона металла. Перемещением вдоль контрольной пластины (рисунок 88) визуальнo подбирали соответствие окраски сорбента с неизвестной концентрацией палладия или

серебра окраске сорбента в контрольной.

Цветовая шкала остаётся без изменений в течение 12 часов.

Минимальные визуально определяемые концентрации палладия составляют 0,1 мкг/0,1 г; серебра – 1 мкг/0,1 г.

5.3 Сорбционно-атомно-эмиссионное определение благородных металлов в геологических и промышленных образцах

5.3.1 Сорбционно-атомно-эмиссионное золота, палладия и платины в геологических образцах с использованием сорбента ДТКС

Анализ геологических объектов методом АЭС-ИСП сопряжён с рядом трудностей, возникающих в связи со сложностью матрицы и низким содержанием определяемых компонентов. Присутствующие в растворе легко ионизируемые щелочные и щелочно-земельные элементы подавляют излучение определяемого элемента, в результате найденное его содержание оказывается заниженным. Наличие в образце цветных металлов является причиной серьёзно искажающих результаты анализа спектральных интерференций. Использование предварительного сорбционного концентрирования позволяет повысить чувствительность и точность метода АЭС-ИСП. В динамическом режиме концентрирование микрокомпонентов производится из большого объёма раствора на относительно небольшой навеске сорбента, с последующей десорбцией исследуемых элементов небольшим количеством элюента.

Использование сорбента ДТКС позволяет отделить золото, палладий, платину при комнатной температуре и диапазоне кислотности 1-4 М HCl от цветных металлов, родия, иридия, рутения, осмия, серебра. Золото, палладий и платина количественно десорбируются с поверхности ДТКС 10 %-ным раствором тиомочевина в 1 М HCl при 95 °C (разделы 3.6 и 3.7).

Основными матричными компонентами геологических объектов являются: Na, K, Ca, Mg, Al, Si, в матрице в меньшем количестве присутствуют: Fe, Cu, Ni, Co, Cd, Pb, Mn. Для определения селективности разрабатываемой методики было

изучено влияние основных матричных компонентов на сорбционно-атомно-эмиссионное определение золота, платины и палладия с использованием сорбента ДТКС. Для этого были приготовлены бинарные системы, состоящие из 10 мкг Au(III), Pd(II), Pt(II) или Pt(IV) и посторонних ионов в количестве, многократно превышающим содержание БМ. Влияние каждого иона считалось мешающим, если аналитический сигнал изменялся более, чем на 5 %. Результаты представлены в таблице 36.

Таблица 36. Влияние посторонних ионов на сорбционно-атомно-эмиссионное определение 10 мкг Au(III), Pd(II), Pt(IV) с использованием сорбента ДТКС (2 М HCl; 0,1 г сорбента)

Посторонние компоненты	Максимальное содержание, мкг, при котором сохраняется селективность методики
Na ⁺ , K ⁺ , Sr ²⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Ba ²⁺ , Al ³⁺ , Zn ²⁺ , Mn ²⁺ , Pb ²⁺ , Cd ²⁺ , Fe ²⁺	10000
Fe ³⁺ , Ag ⁺	5000
Cu ²⁺	1000
Ru ⁴⁺ , Os ⁴⁺ , Ir ⁴⁺ , Rh ³⁺	500
NaCl, Na ₂ SO ₄	10000

Высокая селективность выделения Au(III), Pd(II), Pt(II) и Pt(IV) в присутствии цветных металлов, Rh(III), Ir(IV), Ru(IV) и Os(IV) связана с отсутствием их сорбции сорбентом ДТКС из 2 М HCl при комнатной температуре. Несмотря на то, что степень извлечения Cu²⁺ из 2 М HCl достигает 60 %, сорбционному извлечению благородных металлов в статическом режиме не мешает её 1000-кратный избыток. При пропускании 20 мл 2 М HCl через колонку, заполненную ДТКС, жёлто-зелёное окрашивание сорбента исчезает из-за десорбции меди, а окрашенная в коричнево-оранжевый цвет зона, соответствующая благородным металлам, остаётся без изменений. При последующем пропускании 10 %-ного раствора тиомочевина в 1 М HCl

происходит десорбция благородных металлов в раствор, а сорбент обесцвечивается. Сорбционному концентрированию благородных металлов в динамическом режиме не мешают 1000-кратные избытки Cu^{2+} .

Методика определения золота, палладия и платины в геологических образцах. В качестве геологических материалов и продуктов их технологического передела использовали стандартные образцы состава руды сульфидной медно-никелевой (ВТ-1 ГСО 929-86), руды золото-кварцевой (РЗК-4 ГСО 4178-87), штейна рудно-термической плавки (ШТ-1 ГСО 2432-83), а также руды месторождений «Миляевское» и «Каменное» (Приморский край, Россия).

Поскольку геологические образцы содержат большое количество сульфидов, навеску образца массой 2,0000 г предварительно прокаливали в муфельной печи в течение 2 часов при температуре 500 °С. Прокалённую навеску пробы помещали в тигель из стеклоуглерода, смачивали дистиллированной водой, приливали 25 мл конц. HF и 2 мл разбавленной H_2SO_4 (1:1), растворяли при медленном нагревании до выделения паров серного ангидрида. Далее приливали 30 мл смеси кислот HF:HClO₄:HCl:HNO₃ (2:2:3:3), растворяли при нагревании и упаривали досуха. К сухому остатку приливали 30 мл смеси кислот HCl:HNO₃ (3:1) и выпаривали до влажных солей. К остатку приливали 10 мл конц. HCl и упаривали до влажных солей, процедуру повторяли дважды. К влажным солям приливали 20 мл конц. HCl и 20 мл дистиллированной воды и растворяли соли при нагревании. Раствор переносили в колбу вместимостью 100 мл и доводили до метки 2 М HCl.

Раствор (100 мл), полученный после разложения геологических материалов, пропускали через стеклянную колонку, содержащую 0,3 г сорбента ДТКС, со скоростью потока раствора 1 мл/мин, затем через колонку пропускали 20 мл 2 М HCl для удаления адсорбированных ионов цветных и других сопутствующих металлов. Десорбцию благородных металлов осуществляли пропусканием через колонку 5 мл 10 %-ного раствора тиомочевины со скоростью 0,5 мл/мин. Содержание благородных металлов в десорбирующем растворе находили атомно-эмиссионным с индуктивно связанной плазмой методом по градуировочным

графикам, построенным на основе растворов 10 %-ной тиомочевины. Правильность полученных результатов подтверждена их сопоставлением с аттестованными содержаниями благородных металлов в стандартных образцах (таблица 37).

Таблица 37. Результаты сорбционно-атомно-эмиссионного определения Au(III), Pd(II), Pt(IV) в геологических материалах и продуктах их технологического передела ($n = 5$, $P = 0,95$)

Образец	Содержание, г/т (аттестованное значение, г/т)		
	Au	Pd	Pt
руда сульфидная медно-никелевая (ВТ-1 ГСО 929-86)	$0,25 \pm 0,03$ ($0,26 \pm 0,04$)	$6,2 \pm 0,2$ ($6,40 \pm 0,45$)	$2,4 \pm 0,1$ ($2,55 \pm 0,34$)
штейн рудно-термической плавки (ШТ-1 ГСО 2432-83)	$1,58 \pm 0,07$ ($1,62 \pm 0,16$)	$49,8 \pm 0,2$ ($51,50 \pm 2,60$)	$15,9 \pm 0,2$ ($16,60 \pm 1,56$)
руда золото-кварцевая (РЗК-4 ГСО 4178-87)	$3,2 \pm 0,1$ ($3,28 \pm 0,33$)	—	—
руда месторождения «Каменное» (Приморский край, Россия)	$3,2 \pm 0,1$ ($3,28 \pm 0,1$)	—	—
руда месторождения «Миляевское» (Приморский край, Россия)	$0,34 \pm 0,1$ ($0,33 \pm 0,1$)	—	—

Таким образом, предложенный для концентрирования и последующего АЭС-ИСП определения сорбент на основе силикагеля, химически модифицированного дитиокарбаматными группами, позволяет селективно выделить из сложных по составу растворов Au, Pt, Pd и отделить их от преобладающих количеств цветных и других благородных металлов.

Сопоставление полученных результатов по определению золота, платины и палладия в стандартных образцах состава, показывает, что разработанная методика позволяет получать правильные и воспроизводимые результаты.

5.3.2 Сорбционно-атомно-эмиссионное определение золота, серебра, палладия и платины в образцах шлаков, электронного лома с использованием сорбента ТДТС

В разделах 3.6 и 3.7 показано, что использование сорбента ТДТС позволяет отделить Au(III), Ag(I), Pd(II), Pt(IV) от цветных металлов в процессе сорбции из 1-2 М HCl при 95 °С. В данных условиях извлечение Cu(II) составляет 70 %, Rh(III) – 24 %, Ir(IV) – 10 %, Ru(IV) – 39 %, Os(IV) – 62 %. Золото, серебро, палладий и платина количественно десорбируются с поверхности ТДТС 10 %-ным раствором тиомочевина в 1 М HCl при 95 °С.

Методика определения золота, серебра, палладия и платины в стандартном образце предприятия ОАО «Красцветмет» состава шлака отвального СОП 44-15, шлаке оборотном, электронном ломе. Навеску пробы массой 0,5000 г помещали в стакан, добавляли 100 см³ свежеприготовленной смеси хлороводородной и азотной кислот (3:1) и растворяли при нагревании. В случае наличия нерастворимого остатка, полученный после растворения навески раствор охлаждали, фильтровали через фильтр «синяя лента» в мерную колбу вместимостью 250 см³. Фильтр с нерастворившимся остатком помещали в корундовый тигель, высушивали на электроплите и озоляли в муфельной печи при 750±50 °С. После озоления фильтра проводили сплавление нерастворившегося остатка с пятикратным избытком перекиси натрия при 550±50 °С в течение 30 минут. Расплав растворяли в хлороводородной кислоте (1:1) и объединяли в колбе вместимостью 250 см³ с раствором, полученным после растворения навески в смеси хлороводородной и азотной кислот (3:1).

Раствор образца объёмом 250 мл пропускали со скоростью 0,5 мл/мин через термостатируемую колонку при 95 °С, содержащую 0,3 г сорбента ТДТС. Десорбцию металлов с поверхности сорбента проводили пропусканием через термостатированную колонку 5 мл 10 %-ного раствора тиомочевина в 1 М HCl при 95 °С со скоростью потока десорбирующего раствора - 0,5 мл/мин. В

десорбирующем растворе определяли содержание платины, палладия, золота и серебра методом АЭС-ИСП.

Результаты определения содержания металлов приведены в таблице 38. Правильность найденных содержаний благородных металлов в растворах после вскрытия оборотного шлака и электронного лома проверяли методом «введено-найденно».

Таблица 38. Результаты сорбционно-атомно-эмиссионного определения золота, серебра, палладия и платины в СОП 44-15, оборотном шлаке и электронном ломе ($n = 5$, $P = 0,95$)

Образец	Кол-во добавки, % (мг)*	Содержание, (аттестованное значение)			
		Au	Ag	Pd	Pt
Шлак отвалный (СОП 44-15)	—	110,0±3,7 г/т (107,5±3,3 г/т)	2668,2±66,3 г/т (2675,9±54,9 г/т)	772,3±13,8 г/т (774,1±12,3 г/т)	252,8±7,3 г/т (259,7±7,8 г/т)
Электронный лом	0 (0) 0,05 (0,25) 0,1 (0,50)	—	—	—	0,024±0,007% 0,076±0,010% 0,12±0,02%
шлак оборотный	0 (0) 0,05 (0,25) 0,1 (0,50)	0,10±0,02% 0,16±0,01% 0,22±0,01%	—	0,084±0,013% 0,13±0,02% 0,19±0,01%	0,016±0,005% 0,063±0,015% 0,12±0,02%

* Рассчитано для навески образца $m = 0,5$ г и $V_{\text{раствора}} = 250 \text{ см}^3$

Сопоставление полученных результатов по определению золота, серебра, палладия и платины в стандартном образце предприятия, показывает, что разработанная методика позволяет получать правильные и воспроизводимые результаты.

ВЫВОДЫ

1. Определены условия сорбционного концентрирования Pt(II), Pt(IV), Pd(II), Rh(III), Ir(IV), Ru(IV), Os(VIII), Os(IV), Au(III), Ag(I), Re(VII) в статическом и динамическом режимах сорбентами ДТКС, ТДТС, МФС и АБТС в зависимости от кислотности раствора, продолжительности сорбции, температуры, наличия лабилизирующего агента.

2. Показано, что при комнатной температуре с использованием сорбентов с серосодержащими группами достигается отделение кинетически лабильных хлорокомплексов платиновых металлов, Au(III) и Ag(I) от кинетически инертных хлорокомплексов платиновых металлов Rh(III), Ir(IV), Ru(IV), Os(IV), и Re(VII) в виде ReO_4^- в 1-4 М HCl. При 95 °С в присутствии лабилизирующего агента – хлорида олова(II) достигается количественное извлечение всех платиновых металлов, золота, серебра и рения из 1 -3 М HCl и их отделение от преобладающих количеств цветных и ряда других металлов, максимальная степень извлечения которых достигается в диапазоне pH 4-8.

3. На основании данных ЭПР, люминесценции и спектроскопии диффузного отражения показано, что в поверхностных комплексах платиновые металлы, золото, серебро и рений находятся в низших степенях окисления. Обнаружено присутствие на поверхности сорбентов комплексных соединений осмия в степени окисления +5 при извлечении осмия(VIII) из растворов хлороводородной и серной кислот. В присутствии хлорида олова(II) на поверхности сорбентов образуются разнолигандные поверхностные комплексы, в которых рутений, осмий и рений находятся в степени окисления +2.

4. На поверхности сорбентов образуются координационно-ненасыщенные (по привитому лиганду) комплексы, способные координировать «внешний лиганд» (тиокетон Михлера) из раствора с образованием интенсивно окрашенных поверхностных разнолигандных комплексов, содержащих во внутренней координационной сфере привитые лиганды и тиокетон Михлера.

5. На примере ДТКС показано, что на чувствительность сорбционно-фотометрического определения влияет количество привитых на поверхности сорбента

групп: с увеличением количества привитых групп чувствительность определения возрастает для методик, основанных на измерении интенсивности окраски поверхностных комплексов металлов с привитыми лигандами, и уменьшается для методик, основанных на измерении интенсивности окраски разнолигандных поверхностных комплексов.

6. Разработаны комбинированные методики сорбционно-фотометрического определения:

- Os(VIII) в растворах серной и хлороводородной кислот с пределами обнаружения 0,2; 0,1; 0,3 и 0,5 мкг/0,1 г при использовании ДТКС, ТДТС, МФС и АБТС соответственно.

- Os(VIII) в газовой фазе при отгонке из растворов серной кислоты с пределами обнаружения 0,2; 0,2; 0,2; 1,0 мкг/0,2 г и отгонке из растворов хлороводородной кислоты с пределами обнаружения 0,3; 0,1; 0,5 и 2,0 мкг/0,2 г при использовании ДТКС, ТДТС, МФС и АБТС соответственно.

- рутения с пределами обнаружения 0,1 мкг/0,1 г при использовании ДТКС, ТДТС, АБТС и 0,2 мкг/0,1 г при использовании МФС.

- рения с пределами обнаружения 0,1 мкг/0,1 г при использовании ДТКС, ТДТС и 0,3 мкг/0,1 г при использовании МФС и АБТС.

- палладия с использованием сорбента ДТКС с пределом обнаружения 0,04 мкг/0,1 г.

- палладия в виде разнолигандного комплекса с тиокетоном Михлера с использованием сорбента ДТКС с пределом обнаружения 0,02 мкг/0,1 г.

- серебра в виде разнолигандного комплекса с привитыми лигандами и тиокетоном Михлера на поверхности сорбента ДТКС с пределом обнаружения 0,3 мкг/0,1 г.

7. Разработаны комбинированные методики сорбционно-атомно-эмиссионного с индуктивно связанной плазмой определения платины, палладия и золота с применением сорбента ДТКС, платины, палладия, золота и серебра с применением сорбента ТДТС.

8. Правильность разработанных методик подтверждена анализом государственных стандартных образцов состава, стандартных образцов предприятий и методом «введено-найденно».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Золотов, Ю.А. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов из растворов: применение в неорганическом анализе / Ю.А. Золотов, Г.И. Цизин, С.Г. Дмитриенко, Е.И. Моросанова. – М.: Наука, 2007. – 320 с.
2. Золотов, Ю.А. Химические тест-методы анализа / Ю.А. Золотов, В.М. Иванов, В.Г. Амелин. – М.: Едториал УРСС, 2002. – 302 с.
3. Гордеева, В.П. Концентрирование палладия на целлюлозных сорбентах, импрегнированных триоктиламином / В.П. Гордеева, А.И. Ермаков, Г.И. Цизин // Вестн. МГУ. Сер.2, Химия. – 2003. – Т. 44, № 3. – С. 183-188.
4. Писарева, В.П. Фильтры для концентрирования элементов из растворов / В.П. Писарева, Г.И. Цизин, Ю.А. Золотов // Журн. аналит. химии. – 2004. – Т. 59, № 10. – С. 1014-1032.
5. Власова, Н.Н. Карбофункциональные кремнийорганические мономеры и полимеры - реагенты для тест-систем нового поколения / Н.Н. Власова, Е.Н. Оборина, О.Ю. Григорьева, академик М.Г. Воронков // Доклады академии наук. – 2009. – Т. 429, № 2. – С. 196-200.
6. Мархол, М. Ионообменники в аналитической химии / М. Мархол. – пер. с англ. – М.: Мир, 1985. Ч. 1/2. – 545 с.
7. Мицуике А. Методы концентрирования микроэлементов в неорганическом анализе / А. Мицуике. – пер. с англ. – М.: Химия, 1986. – 151 с.
8. Green, T.E. Use of selective ion exchange paper in X-Ray spectrography and neutron activation application to the determination of gold / T.E. Green, S.L. Law, W.J. Campbell // Anal. Chem. – 1970. – Vol. 42, № 14. – P. 1749-1753.
9. Сакодынский, К.И. Полимерные сорбенты для молекулярной хроматографии / К.И. Сакодынский, Л.И. Панина. – М.: Наука, 1977. – 168 с.
10. Моходоева, О.Б. Сорбционное концентрирование в комбинированных методах определения благородных металлов / О.Б. Моходоева, Г.В. Мясоедова, И.В. Кубракова // Журн. аналит. химии. – 2007. – Т. 62. № 7. – С. 679-695.

11. Лурье, А.А. Сорбенты и хроматографические носители / А.А. Лурье. – М.: Химия, 1972. – 319 с.
12. Зубакова, Л.Б. Синтетические ионообменные материалы / Л.Б. Зубакова, А.С. Тевлина, А.Б. Даванков. – М.: Химия, 1978. – 416 с.
13. Иониты в цветной металлургии / К.Б. Лебедев, Е.И. Казанцев, В.М. Розманов, В.С. Пахолков, В.А. Черезов. – М.: "Металлургия", 1975. – 352 с.
14. Салдадзе К.М. Комплексообразующие иониты (комплекситы) / К.М. Салдадзе, В.Д. Копылова-Валова. – М.: Химия, 1980. – 336 с.
15. Мясоедова, Г.В. Комплексообразующие сорбенты для извлечения и концентрирования платиновых металлов / Г.В. Мясоедова, П.Н. Комозин // Журн. неорг. химии. – 1994. – Т. 39, № 2. – С. 280-288.
16. Müller, M. Isotope dilution inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometry in connection with a chromatographic separation for ultra trace determinations of platinum group elements (Pt, Pd, Ru, Ir) in environmental samples / M. Müller, K.G. Heumann // Fresenius J. of Analit. Chem. – 2000. – V. 368, № 1. – P. 109-115.
17. Kovacheva, P. Ion-exchange method for separation and concentration of platinum and palladium for analysis of environmental samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry / P. Kovacheva, R. Djingova // Analytica Chimica Acta. – 2002. – V. 464. – P 7-13.
18. Sung, H.L. Ion exchange characteristics of palladium from nitric acid solution by anion exchangers / H.L. Sung , R.K. Kwang , H.J. Chong , Ch. Hongsuk // Korean Journal Chemical Engineering. – 1999. – V. 16, № 5. – P. 571-575.
19. Петров, Г.В. Изучение поведения сульфатных комплексов иридия при сорбции ионообменными смолами / Г.В. Петров, Т.Н. Грейвер, А.М. Беленький, А.Я. Бодуэн, В.Н. Ковалев // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. – 2006. – №6. – С. 34-37.
20. Hubiki, Z. Application of ion exchange methods in recovery of Pd(II) ions - a review / Z. Hubiki, M. Wawrzekiewicz, A. Wołowicz // Chem. Anal. (Warsaw). – 2008. V. 53. – P. 759-784.

21. Mladenova, E. Solid-phase extraction in the determination of gold, palladium, and platinum / E. Mladenova, I. Karadjova, D. Tsalev // *Journal of Separation Science*. – 2012. – V. 35, Issue 10-11. – P. 1249-1265.
22. Холмогоров, А.Г. Сорбционное извлечение родия(3+) анионитами макросетчатой структуры / А.Г. Холмогоров, О.Н. Кононова, С.В. Качин // *Журнал физической химии*. – 1998. – Т. 72, № 9. – С. 1681-1685.
23. Hubicki, Z. Studies of removal of platinum(IV) ion microquantities from the model solutions of aluminium, copper, iron, nickel and zink chloride macroquantities on the anion exchanger Duolite S 37 / Z. Hubicki, G. Wójcik // *Journal of Hazardous Materials*. – 2006. – V. 136. – P. 770-775.
24. Rojas, F.S. On-line preconcentration of rhodium on an anion-exchange resin loaded with 1,5-bis(2-pyridyl)-3-sulphophenyl methylene thiocarbonohydrazide and its determination in environmental samples / F.S. Rojas, C.B. Ojeda, J.M.C. Pavón // *Talanta*. – 2004. – V. 64. – P. 230-236.
25. Палант, А.А. Металлургия рения / А.А. Палант, И.Д. Трошкина, А.М. Чекмарев. – М.: Наука, 2007. – 298 с.
26. Петров, Г.В. Сорбционное извлечение рения из хромсодержащих сульфатных растворов низкоосновными анионитами Cybber / Г.В. Петров, А.Я. Бодуэн, С.Б. Фокина, М.С. Сидорова // *Известия вузов. Цветная металлургия*. – 2015. – № 4. – С. 9-14.
27. Lukić, D.M. Concentration of rhenium from dilute sodium chloride solutions / D.M. Lukić, J.L. Vučina, S.K. Milonjić // *Journal of the Serbian Chemical Society*. – 2008. – V. 73, № 3. – P. 333-339.
28. Deventer, J. Selected ion exchange applications in the hydrometallurgical industry / J. Deventer // *Solvent Extraction and Ion Exchange*. – 2011. – № 29. – P. 695-718.
29. Marina, M.L. Retention of organic ligands on anionic and nonionic resins: application to the separation and preconcentration of metalions / M.L. Marina, V. Gonzales, A.R. Rodriguez // *Microchemical Journal*. – 1986. – Vol. 33, № 2. – P. 275-294.

30. Моходоева, О.Б. Новые твёрдофазные экстрагенты для концентрирования благородных металлов / О.Б. Моходоева, Г.В. Мясоедова, И.В. Кубракова, А.В. Никулин, О.И. Артюшин, И.Л. Одинец // Журн. Аналит. химии. – 2010. – Т. 65, № 1. – С. 15-19.
31. Moon, J.K. Adsorption of rhenium and rhodium in nitric acid solution by Amberlite XAD-4 impregnated with Aliquat 336 / J.K. Moon, Y.J. Han, C.H. Jung, E.H. Lee, B.C. Lee // Korean J. Chem. Eng. – 2006. – № 23, Issue 2. – P. 303-308.
32. Gandhi, M.R. p-Sulfonatocalix[6]arene-impregnated resins for the sorption of platinum group metals and effective separation of palladium from automotive catalyst residue / M.R. Gandhi, M.Yamada, Y. Kondo, A. Shibayama, F. Hamada // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2015. – V. 30. – P. 20-28.
33. Godlewska-Żyłkiewicz, B. Preconcentration and separation procedures for the spectrochemical determination of platinum and palladium / B. Godlewska-Żyłkiewicz // Microchimica Acta. – 2004. – № 147. – P. 189-210.
34. Мясоедова, Г.В. Хелатообразующие сорбенты / Г.В. Мясоедова, С.Б. Саввин. – М. : Наука, 1984. – 171 с.
35. Синявский, В.Г. Селективные иониты / В.Г. Синявский. – Киев : Техніка, 1967. – 167 с.
36. Myasoedova, G.V. Chelating Sorbents in Analytical Chemistry / G.V. Myasoedova, S.B. Savvin // Critical Reviews in Analytical Chemistry. – 1986. – V. 17, № 1. – P. 1-57.
37. Шеррингтон, Д. Получение, свойства и применение реагентов, закреплённых на полимерных носителях / Д. Шеррингтон // Успехи химии. – 1991. – Т. 60, № 7. – С. 1494-1512.
38. Antico, E. Adsorption of palladium by glycolmethacrylate chelating resins / E. Antico, A. Masana, V. Salvado, M. Hidalgo, M. Valiente // Analytica Chimica Acta. – 1994. – V. 296, № 3. – P. 325 -332.
39. Захарченко, Е.А. Использование волокнистых "наполненных" сорбентов для динамического концентрирования благородных металлов / Е.А. Захарченко, О.Б. Моходоева, Г.В. Мясоедова // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2006. – Т. 6, № 2. – С. 233-241.

40. Liu, R. Synthesis and Characteristics of Chelating Fibers Containing Imidazoline Group or Thioamide Group / R. Liu, Y. Li, H. Tang // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2002. – V. 83. – P. 1608-1616.
41. Мясоедова, Г.В. Комплексообразующий сорбент с группами 1,3(5)-диметилпиразола для концентрирования благородных металлов / Г.В. Мясоедова, И.И. Антокольская, И.Л. Крылова и др. // *Журн. аналит. химии*. – 1991. – Т. 46, № 6. С. 1077-1087.
42. Hubiki, Z. Palladium(II) removal from chloride and chloride–nitrate solutions by chelating ion-exchangers containing N-donor atoms / Z. Hubiki, M. Leszczyńska, B. Łodiga, A. Łodiga // *Minerals Engineering*. – 2006. – V. 19, №13. – P. 1341-1347.
43. Jermacowicz-Bartkowiak, D. Selective resins, synthesis and sorption for precious metals / D. Jermacowicz-Bartkowiak, B.N. Kolarz // *Macromolecular Symposia*. – 2004. – V. 210, № 1. – P. 141-146.
44. Jermakowicz-Bartkowiak, D. Sorption of precious metals from acid solutions by functionalized vinylbenzyl chloride–acrylonitrile–divinylbenzene copolymers bearing amino and guanidine ligands / D. Jermakowicz-Bartkowiak, B. N. Kolarz, A. Serwin // *Reactive and Functional Polymers*. – 2005. – V. 65, №1. – P. 135-142.
45. Chen, Y.Y. Synthesis of N-methyl-2-thioimidazole resin and its complex behavior for noble metal ions / Y.Y. Chen, G.P. Cai, N.D. Wang // *J. Macromolecular Science. Part A: Chemistry*. – 1990. – V. 27. – P. 1321-1333.
46. Chen, Y. Synthesis and characterization of polyacrylonitrile-2-amino-2-thiazoline resin and its sorption behaviors for noble metal ions / Y. Chen, Y. Zhao // *Reactive and Functional Polymers*. – 2003. – V. 55, № 1. – P. 89-98.
47. Татьянакина, Э.М. Атомно-эмиссионное определение золота, платины и палладия в растворах после сорбционного концентрирования волокнистым комплексообразующим сорбентом ТИОПАН-13 / Э.М. Татьянакина // *Журн. аналит. химии*. – 1996. – Т. 51, №5. – С. 498-501.
48. Chen, Y.Y. Synthesis and characterization of polyacrylonitrile-thiosemicarbazide resin and its sorption behavior for Rh(III), Ru(IV), Pd(II) and Ir(IV) ions / Y.Y. Chen, C. Liang, Y. Chao // *Reactive and Functional Polymers*. – 1998. – V. 36, № 1. – P. 51-58.

49. Сипкина, Е.И. Сорбционные материалы для извлечения платины(IV) из хлоридных растворов / Е.И. Сипкина // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. – 2015. – Т. 15, № 4. – С. 7-19.

50. Моходоева, О.Б. Концентрирование благородных металлов комплексообразующим сорбентом ПОЛИОРГС 4 под воздействием микроволнового излучения / О.Б. Моходоева, Г.В. Мясоедова, И.В. Кубракова // Журн. аналит. химии. – 2007. – Т. 62, № 5. – С. 454-458.

51. Саввин, С.Б. Сорбционно-спектроскопические и тест-методы определения ионов металлов на твердой фазе ионообменных материалов / С.Б. Саввин, В.П. Дедкова, О.П. Швоева // Успехи химии. – 2000. – Т. 69? № 3. – С. 203.

52. Бондарева, В.В. Извлечение палладия(II) из солянокислых растворов волокнистым сорбентом Фибан АК-22 / В.В. Бондарева, И.Д. Трошкина, Д.А. Брыскин, А.С. Волощенко, А.С. Чирков // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2006. – Т. 6, Вып. 6. – С. 977-980.

53. Оо, N. Сорбция рения и ванадия из минерализованных растворов волокнистыми ионитами / N. Оо, И.Д. Трошкина, А. Min, А.В. Шилиев // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2014. – № 2. – С. 42-47.

54. Grote, M. Matrix effects of dehydrodithizone modified polymers on the sorption and desorption of precious metals / M. Grote, M. Sandrock, A. Kettrup // Reactive Polymers. – 1990. – V. 13. – P. 267-290.

55. Адеева, Л.Н. Сорбция платины(IV) и палладия(II) на хелатной смоле Purolite S920 / Л.Н. Адеева, А.В. Миронов // Вестник Омского Университета. 2013. № 4. С. 128-131.

56. Саундерс, Д.Х. Химия полиуретанов: пер. с англ. / Д.Х. Саундерс, К.К. Фриш. – М.: Химия, 1986. – 470 с.

57. Lemos, V.A. Application of polyurethane foam as a sorbent for trace metal pre-concentration — A review / V.A. Lemos, M.S. Santos, E.S. Santos, M.J.S. Santos, W.N.L. dos Santos, A.S. Souza, D.S. de Jesus, C.F. das Virgens, M.S. Carvalho, N. Oleszczuk, M.G.R. Vale, B. Welz, S.L.C. Ferreira // Spectrochimica Acta. Part B. – 2007. – V. 62. – P. 4–12.

58. Золотов, Ю.А. Сорбционное концентрирование для целей химического анализа / Ю.А. Золотов, Г.И. Цизин, Е.И. Моросанова, С.Г. Дмитриенко // Успехи химии. – 2005. – Т. 74, № 1. – С. 41-66.
59. Braun, T. Polyurethane foams and microspheres in analytical chemistry // T.Braun, A.B. Farag *Analytica Chimica Acta*. – 1978. – V. 99. – P. 1-36.
60. Sukiman, S. The extraction of gold from aqueous solution with treated and untreated polyurethane foam / S. Sukiman // *Radiochemical and Radioanalytical Letters*. – 1974. – V. 18, № 3. – P. 129- 134.
61. Schroeder, S.G. Polyurethane foam extraction of platinum-tin halide complexes / S.G. Schroeder, A. Chow // *Talanta*. – 1992. – V. 39, № 7. – P. 837-847.
62. Jones, L. Polyurethane foams as selective sorbents for noble metals. Quantitative extraction and separation of rhodium from iridium in hydro-chloric acid containing tin (II) chloride / L. Jones, I. Nel, K.R. Koch // *Analytica Chimica Acta*. – 1986. – V. 182, № 1. – P. 61-70.
63. Al-Bazi, S.J. Extraction of rhodium and iridium with polyurethane foam / S.J. Al-Bazi, A. Chow // *Analytical Chemistry*. – 1981. – V. 53, № 7. – P. 1073 - 1076.
64. Al-Bazi, S.J. Extraction of osmium thiocyanate and its separation from ruthenium by polyurethane foam / S.J. Al-Bazi, A. Chow // *Analytica Chimica Acta*. – 1984. – V. 157, № 1. – P. 83-89.
65. Al-Bazi S.J. Extraction of palladium thiocyanate with polyurethane foam / S.J. Al-Bazi, A. Chow // *Talanta*. – 1982. V. 29, № 6. – P. 507 510.
66. Al-Bazi, S.J.Extraction of ruthenium thiocyanate and its separation from rhodium by polyurethane foam / S.J. Al-Bazi, A. Chow // *Talanta*. – 1984. – V. 31. № 3. P. 189-193.
67. Al-Bazi, S.J. Extraction of platinum and its separation from palladium by polyurethane foam / S.J. Al-Bazi, A. Chow // *Analytical Chemistry*. 1983. V. 55. № 7. P. 1094-1098.
68. Caletka, R.The distribution of elements between polyether-type polyurethane foam, cyclic polyether and hydrofluoric acid solution / R. Caletka, R. Hausbeck, V. Krivan // *Talanta*. – 1986. – V. 33, № 3. – P. 219-224.

69. Braun, T. Reversed-phase foam chromatography. Separation of palladium, bismuth and nickel in tributylphosphate thiourea - perchloric acid system / T. Braun, A.B.Farag // *Analytica Chimica Acta*. – 1972. – V. 61, № 2. – P. 265 - 276.

70. Braun T, The recovery of gold from thiourea solutions with open-cell polyurethane foam / T. Braun, A.B.Farag // *Analytica Chimica Acta*. – 1973. – V. 66, № 3. – P. 419-426.

71. Farag, A.B. Reagent foam test for the detection and semiquantitative determination of silver in aqueous solution / A.B. Farag, A.M. El-Wakil, M.E.M. Hassouna, M.N. Abdel-Rahman // *Analytical Sciences*. – 1987. – V. 3, № 6. – P. 541-542.

72. Шестаков, В.А. Сорбционно-рентгенофлуоресцентное определение платиновых металлов в технологических растворах / В.А. Шестаков, Г.И. Малофеева, О.М. Петрухин и др. // *Журн. аналит. химии*. – 1984. – Т. 39, № 2. – С. 311-312.

73. Барсукова, Л.Д. Нейтроно-активационное определение иридия в осадочных породах с предварительным сорбционным концентрированием / Л.Д. Барсукова, Г.М. Колесов, Г.И. Малофеева и др. // *Журн. аналит. химии*. – 1986. – Т. 41, № 5. – С. 874-878.

74. Казанова, Н.Н. Сорбция платиновых металлов полимерным третичным амином / Н.Н. Казанова, О.М. Петрухин, И.И. Антипова-Каратаева и др. // *Координационная химия*. – 1986. – Т. 12, № 1. – С. 108-115.

75. Ширяева, О.А. Атомно-абсорбционное определение платиновых металлов после их сорбционного концентрирования на полимерном тиоэфире / О.А. Ширяева, Л.Н. Колонина, И.Н. Владимирская // *Журн. аналит. химии*. – 1982. – Т. 37, № 2. – С. 281-284.

76. Петрухин, О.М. Сорбция платиновых металлов полимерным тиоэфиром / О.М. Петрухин, Г.И. Малофеева, В.И. Нефедов // *Журн. аналит. химии*. – 1983. – Т. 38, № 2. – С. 250-255.

77. Афонин, М.Ф. Сорбционное извлечение хлорокомплексов иридия(III) и иридия(IV) новым сероазотсодержащим сорбентом / М.Ф. Афонин, С.А. Симанова, Н.М. Бурмистрова, О.А. Ширяева, Ю.А. Карпов, Ю.С. Дальнова, Н.С.

Панина // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2008. – Т. 74, №9. – С. 3-7.

78. Актуганова, К.В. Усовершенствованная атомно-абсорбционная методика определения иридия и родия во вторичном сырье / К.В. Актуганова, Ю.А. Карпов, О.А. Ширяева, Ю.С. Дальнова // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2006. – Т. 72, № 6. – С. 3-9.

79. Афонин М.В. Сорбционное извлечение хлорокомплексов платины(II) и платины(IV) гетероцепным серосодержащим сорбентом / М.В. Афонин, С.М. Симанова, Н.М. Бурмистрова, Н.С. Панина, Ю.А. Карпов, О.А. Дальнова // Журнал прикладной химии. – 2008. – Т. 81, № 11. – С. 1816-1820.

80. Дьячкова, А.В. Разработка методов пробоподготовки отработанных автомобильных катализаторов на металлической основе с использованием гетероцепных S,N-содержащих сорбентов / А.В. Дьячкова, А.Д. Кириллов, О.А. Дальнова, Ю.А. Карпов // Успехи в химии и химической технологии: Сб. науч. тр. – 2011. – Т. XXV, № 2 (118). – С. 29-32.

81. Величко, Б.А. Био- и фитосорбенты / Б.А. Величко, Н.У. Венсковский – Ч. I. – М. : Изд-во РУДН, 2001. – 78 с.

82. Baba, Y.. Selective adsorption of palladium(II), platinum(IV) and mercury(II) on a new chitosan derivative possessing pyridil group / Y. Baba, H. Hirakawa // Chemistry Letters. – 1992. – № 10. – P. 1905-1908.

83. Azarova, Yu.A. Application of chitosan and its N-heterocyclic derivatives for preconcentration of noble metal ions and their determination using atomic absorption spectrometry / Yu.A. Azarova, A.V. Pestov, A.Yu. Ustinov, S.Yu. Bratskaya // Carbohydrate Polymers. – 2015. – № 134. – P. 680-686.

84. Ruiz, M. Osmium and iridium sorption on chitosan derivatives / M. Ruiz, A. Sastre, E. Guibal // Solvent Extraction and Ion Exchange. – 2003. – Vol. 21, № 2. – P. 307-329.

85. Пестов, А.В. Тиокарбамоилхитозан – новый сорбент с высокой ёмкостью и селективностью к ионам золота(III), платины(IV) и палладия(II) / А.В. Пестов, С.Ю. Братская, А.Б. Слободюк, В.А. Авраменко, Ю.Г. Ятлук // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2010, № 7. – С. 1273-1276.

86. Буйновский, А.С. Концентрирование золота и металлов платиновой группы на углеродных сорбентах / А.С. Буйновский, Т.В. Ковыркина, Л.Д. Агеева, Н.А. Колпакова. – Северск: СГТИ, 2005. – 110 с.
87. Фенелонов, В.Б. Пористый углерод / В.Б. Фенелонов. – Новосибирск: Институт катализа СО РАН, 1995. – 513с.
88. Шешин, Е.П. Структура поверхности и автоэмиссионные свойства углеродных материалов / Е.П. Шешин. – М.: МФТИ. Физматкнига, 2001. – 288 с.
89. Головизин, В.С. Сорбция платинохлористоводородной кислоты модифицированными углеродными материалами / В.С. Головизин, Л.М. Левченко, С.В. Трубин, А.Н. Саланов, А.Н. Серкова // Вестник МИТХТ. Химия и технология неорганических материалов. – 2012. – Т. 7, № 1. – С. 23-28.
90. Рандин, О.И. О природе активных центров при сорбции цианидных комплексов благородных металлов на углеродных сорбентах / О.И. Рандин, Т.Ю. Афонина, В.И. Дударев, Н.Ю. Москаева, Ю.С. Сырых // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2008. – № 4. – С. 22-26.
91. Леонов, С.Б. Получение и применение синтетических углеродных сорбентов для извлечения благородных металлов / С.Б. Леонов, В.В. Елшин, В.И. Дударев, Ю.Э. Голодков, Л.М. Ознобихин. – Иркутск, 1997. – 119 с.
92. Афонина, Т.Ю. Применение углеродных сорбентов для извлечения ионов серебра из растворов и пульп / Т.Ю. Афонина, В.И. Дударев, Л.М. Ознобихин, Ю.С. Сырых // Журнал физической химии. Химия поверхности и адсорбционные процессы. – 2007. – Т. 81, № 3. – С. 432-437.
93. Rofouei, M.K. Application of multivariate optimization procedures for preconcentration and determination of Au(III) and Pt(IV) in aqueous samples with graphene oxide by X-ray fluorescence spectrometry / M.K. Rofouei, N. Amiri, J.B. Ghasemi // Environ Monit Assess. – 2015. – V. 187. – P. 149-164.
94. Буйновский, А.С. Определение рения в рудном сырье методом рентгенофлуоресцентного анализа / А.С. Буйновский, Н.А. Колпакова, И.А. Мельникова // Изв. Томского политехнич. ун-та. – 2007. – Т. 311, № 3. – С. 92-95.

95. Kononova, O.N. Sorption of platinum and rhodium on carbon adsorbents from chloride solutions / O.N. Kononova, T.A. Leyman, V.N. Gavrilova, S.G. Konontsev, D.M. Kashirin // *Journal Porous Materials*. – 2010. – V. 17. – P. 351–358.

96. Tarkovskaya, I.A. Effect of the Porous Structure Parameters of Carbon Materials on the Sorption of Platinum Metal Chloride Complexes / I.A. Tarkovskaya, N.V. Kulik, S.V. Rosokha, S.S. Stavitskaya, L.P. Tikhonova // *Theoretical and Experimental Chemistry*. – 1999. – Vol. 35, №. 4. – P. 225-230.

97. Moghaddam, F.H. Modified carbon nanotubes as adsorbent for solid-phase extraction of gold, and its determination by graphite furnace atomic adsorption spectrometry / F.H. Moghaddam, M.A. Taher, M. Behzadi, M. Naghizadeh // *Microchim Acta*. – 2015. – V. 182. – P. 2123–2129.

98. Akimbaeva, A.M. Sorption of Palladium(II) Chloride Complexes by Nitrogen-containing Modified Shungites / A.M. Akimbaeva // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2006. – Vol. 79, №. 4. – P. 559-562.

99. Коновалов, П.Н. Нетрадиционный метод получения углеродных сорбентов из композитов на основе фенолформальдегидных смол / П.Н. Коновалов, М.А. Передерий // *Химия твёрдого топлива*. – 2009. – № 3. – С. 16-19.

100. Плевака, А.В. Сорбция рения хитозан-углеродными волокнистыми материалами / А.В. Плевака, И.Д. Трошкина, Л.А. Земскова, А.В. Войт // *Журн. неорг. химии*. – 2009. – Т. 54, № 7. – С. 1229-1232.

101. Pyrzyńska, K. Application of solid sorbents for enrichment and separation of platinum metal ions / K. Pyrzyńska // *Platinum Metals in the Environment* / editors F. Zereini, C. Wiseman. – Springer, 2015. – P. 67-78.

102. López-Lorente, A.I. Analytical potential of hybrid nanoparticles / A.I. López-Lorente, B.M. Simonet, M. Valcárcel // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. – 2011. – Vol. 399. – P. 43-54

103. Uheida, A. Sorption of palladium(II), rhodium(III) and platinum(IV) on Fe₃O₄ nanoparticles / A. Uheida, M. Iglesias, C. Fontás, M. Hidalgo, V. Salvadó, Y. Zhang, M. Muhammed // *J. of colloid and interface science*. – 2006. – V. 301. – P. 402-408.

104. Giakisikli, G. Magnetic materials as sorbents for metal/metalloid preconcentration and/or separation. A review / G. Giakisikli, A.N. Anthemidis // *Analitica Chimica Acta*. – 2013. – V. 789. – P. 1-16.

105. Farahani, M. D. Ferrofluid-based dispersive solid phase extraction of palladium / M. D. Farahani, F. Shemirani, M. Gharehbaghi // *Talanta*. – 2013. – Vol. 109. – P. 121-127.

106. Bagheri, A. Synthesis and characterisation of magnetic-organic framework as novel sorbent, and its optimization by experimental design methodology for determination of palladium in environmental samples / A. Bagheri, M. Taghizadeh, M. Behbahani, A.A. Asgharinezhad, M. Salarian, A. Dehghani, H. Ebrahimzadeh, M.M. Amini // *Talanta*. – 2012. – Vol. 99. – P. 132-139.

107. Zhou, L. Adsorption of platinum(IV) and palladium(II) from aqueous solution by magnetic cross-linking chitosan nanoparticles modified with ethylenediamine / L. Zhou, J. Xu, X. Liang, Z. Liu // *J. of Hazardous Materials*. – 2010. Vol. – 182. – P. 518-524.

108. Цыганова, С.И. Формирование магнитных углеродных сорбентов на основе модифицированной древесины / С.И. Цыганова, В.В. Патрушев, Г.Н. Бондаренко, Д.А. Великанов // *Журнал СФУ. Химия*. – 2011. – Т. 4. – С. 369-376.

109. Химия привитых поверхностных соединений / под ред. Г.В. Лисичкина. – М.: Физматлит, 2003. – 592 с.

110. Moldovan, M. On-line preconcentration of palladium on alumina microcolumns and determination in urban waters by inductively coupled plasma mass spectrometry / M. Moldovan, M.M. Gómez, M.A. Palacios // *Analytica Chimica Acta*. – 2003. – № 478. – P. 209-217.

111. Kara, D. Modified Silica Gels and Their Use for the Preconcentration of Trace Elements / D. Kara, A. Fisher // *Separation and Purification Reviews*. – 2012. – № 41. – С. 267-317.

112. Власова, Н.Н. Кремнийорганические ионообменные и комплексообразующие сорбенты / Н.Н. Власова, Е.Н. Оборина, О.Ю. Григорьева, М.Г. Воронков // *Успехи химии*. – 2013. – № 82 (5). – С. 449-464.

113. Нестеренко, П.Н. Модифицирование поверхности кремнезёма оксидом алюминия / Нестеренко П.Н., Нестеренко Е.П., Иванов А.В. // Вестник московского университета. 2001. – Т. 2, № 2. – С. 106-108.

114. Дидух, С.Л. Сорбционно-фотометрическое и тест-определение палладия с использованием кремнезёмов, модифицированных полигексаметиленгуанидином и нитрозо-R-солью / С.Л. Дидух, Н.В. Мазняк, В.Н. Лосев / Заводская лаборатория. – 2016. – Т. 82, № 9. – С. 22-25.

115. Zaporozhets, O. Determination of Ag(I), Hg(II) and Pb(II) by using silica gel loaded with dithizone and zinc dithizonate / O. Zaporozhets, N. Petruniack, V. Sukhan // Talanta. – 1999. – № 50. – P. 865-873.

116. Золотов, Ю.А. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов из растворов: применение в неорганическом анализе / Ю.А. Золотов, Г.И. Цизин, С.Г. Дмитриенко, Е.И. Моросанова. – М. : Наука, 2007 – 320 с.

117. Radi, S. Surface modification of porous silica with bi-thiophen tripodal ligand and application to adsorption of toxic metal cations / S. Radi, A. Attayibat, A. Ramdani, M. Bacquet // Phosphorus, Sulfur and Silicon. – 2010. – № 185. – P. 232-241.

118. Karbasia, M.H. Simultaneous trace multielement determination by ICP-OES after solid phase extraction with modified octadecyl silica gel / M.H. Karbasia, B. Jahanparast, M. Shamsipurb, J. Hassanc // J. of Hazard. Materials. – 2009. – № 170. – P. 151-155.

119. Otruba, V. Determination of Platinum in Plants by Emission Spectrometry after Preconcentration on Modified Silicagel / V. Otruba, M. Strnadová, B. Skalníková // Talanta. – 1993. – Vol. 40, № 2. – P. 221-224.

120. Vlašánková, R. Preconcentration of platinum group metals on modified silicagel and their determination by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry in airborne particulates / R. Vlašánková, V. Otruba, J. Bendl, M. Fišera, V. Kanický // Talanta. – 1999. – № 48. – P. 839-846.

121. Tikhomirova, T.I. Sorption of Noble-Metal Ions on Silica with Chemically Bonded Nitrogen-Containing Ligands / T.I. Tikhomirova, V.I. Fadeeva, G.V.

Kudryavtsev, P.N. Nesterenko, V.M. Ivanov, A.T. Savichev, N.S. Smirnova // *Talanta*. – 1991. – Vol 38, № 3. – P. 267-274.

122. Liu, F. Study on preconcentration and separation of trace Pd (II) and Pt (IV) with silica gel bonded by aminopropyl-benzoylazo-1-(2-pyridylazo)-2-naphthol / F. Liu, K.A. Li, Y.S. Wu, X. Wang, S.Y. Tong // *Microchem. J.* – 1995. – Vol. 52, № 3. – P. 274–281.

123. Коншина, Дж.Н. Получение и исследование свойств силикагелей с ковалентно иммобилизованными азогидразонными (формазановыми) группами для извлечения благородных металлов / Дж.Н. Коншина, В.В. Коншин, Р.Х. Дженлода, В.М. Шкинев, Т.В. Данилова, В.К. Карандашев // *Сорбционные и хроматографические процессы*. – 2014. – Т. 14, Вып. 3. – С. 485-493.

124. Imamoglu, M. Determination of gold, palladium and copper by flame atomic absorption spectrometry after preconcentration on silica gel modified with 3-(2-aminoethylamino)propyl group / M. Imamoglu, A.O. Aydin, M.S. Dundar // *Central European Science J. of Chem.* – 2005. – №3 (2). – P. 252-262.

125. Бимиш Ф. Аналитическая химия благородных металлов / Ф. Бимиш. – в 2 ч.: пер. с англ. / под ред. С.И. Гинзбург. – М.: Мир, – 1969.

126. Лосев, В.Н. Закономерности сорбционного выделения осмия в различных степенях окисления (VIII, VI, IV) кремнезёмами, химически модифицированными производными тиомочевина / В.Н. Лосев, М.П. Бахтина, И.П. Бахвалова, А.К. Трофимчук, В.К. Рунов // *Журн. аналит. химии*. – 2001. – Т. 56, № 4. – С. 386-393.

127. Бахвалова, И.П. Сорбция осмия(VIII) из серноокислых растворов кремнезёмами, химически модифицированными производными тиомочевина / И.П. Бахвалова, М.П. Бахтина, Г.В. Волкова, В.Н. Лосев, А.К. Трофимчук // *Химия и химическая технология*. – 1997. – Т. 410, № 6. – С. 9-11.

128. Лосев, В.Н. Сорбция рутения на кремнезёмах, модифицированных производными тиомочевина / В.Н. Лосев, М.П. Бахтина, П.Н. Комозин // *Журн. неорг. химии*. – 1999. – Т. 44, № 11. – С. 1935-1939.

129. Лосев В.Н. Концентрирование и определение палладия с использованием силикагелей, химически модифицированных меркапто- и

дисульфидными группами / В.Н. Лосев, Ю.В. Кудрина, А.К. Трофимчук // Журн.аналит. химии. – 2003. – Т. 58, № 7. – С. 692-693.

130. Лосев, В.Н. Применение силикагеля, химически модифицированного меркаптогруппами, для выделения, концентрирования и определения палладия спектроскопическими методами / В.Н. Лосев, Ю.В. Кудрина, Н.В. Мазняк, А.К. Трофимчук // Журн. аналит. химии. – 2003. – Т. 58, № 2. – С. 146-150.

131. Способ определения осмия: пат. 2221750 Рос. Федерация. МПК C01G55/00, G01N31/00 Кудрина Ю.В., Лосев В.Н., Трофимчук А.К.; заявитель и патенообладатель Красноярский государственный университет. - 2002106335/15; заявл. 11.03.2002; опубл. 20.01.2004, Бюл. № 2.

132. Лосев, В.Н. Сорбционно-фотометрическое определение осмия после его выделения из газовой фазы силикагелем, химически модифицированным меркаптогруппами / В.Н. Лосев, И.П. Бахвалова, Ю.В. Кудрина, А.К. Трофимчук // Журн. аналит. химии. – 2004. – Т. 59, № 8. – С. 796-799.

133. Способ выделения и определения осмия(VIII) в газовой фазе: пат. 2230316 Рос. Федерация. МПК G01N21/00, G01N31/00 Бахвалова И.П., Кудрина Ю.В., Лосев В.Н., Трофимчук А.К.; заявитель и патентообладатель Красноярский государственный университет. - 003101041/042003101041/04; заявл. 14.01.2003; опубл. 10.06.2004, Бюл. № 16.

134. Способ выделения и отдельного определения осмия(VI) : пат. 2227290 Рос. Федерация. МПК G01N30/48, B01J20/10 Кудрина Ю.В., Лосев В.Н., Трофимчук А.К.; заявитель и патентообладатель Красноярский государственный университет. - 2003101024/152003101024/15; заявл. 14.01.2003; опубл. 20.04.2004.

135. Лосев, В.Н. Низкотемпературное сорбционно-люминесцентное определение золота с использованием силикагеля, химически модифицированного меркаптогруппами / В.Н. Лосев, Е.В. Елсуфьев, Ю.В. Алейникова, А.К. Трофимчук // Журн. аналит. химии. – 2003. – Т. 58, № 3. – С. 269-272.

136. Лосев, В.Н. Применение силикагеля, химически модифицированного меркаптопропильными и дипропилдисульфидными группами для сорбционного концентрирования и сорбционно-фотометрического определения рения / В.Н.

Лосев, Е.В. Буйко // Вестник КрасГУ. Сер. "Естественные науки". – 2005. – № 2. – С. 34-39.

137. Schilling, T. Separation of Noble Metal Ions on Silica with Chemically Bonded Ligands / T. Schilling, P.Schramel, B.Michalke, G. Knapp // Mikrochim. Acta. – 1994. – № 116. – P. 83-90.

138. Лосев, В.Н. Низкотемпературное сорбционно-люминесцентное определение платины с использованием силикагеля, химически модифицированного дитиокарбаминатными группами / В.Н. Лосев, Е.В. Елсуфьев, А.К. Трофимчук, А.В. Легенчук // Журн. аналит. химии. – 2012. – Т. 67, № 9. – С. 860-865.

139. Лосев, В.Н. Особенности взаимодействия оловохлоридных комплексов палладия и платины с N-(2,6-диметил-4-метилентрифенил-фосфонийхлорид)фенил-N'-пропилтиомочевинными группами, ковалентно закреплёнными на поверхности кремнезёма / В.Н. Лосев, Ю.В. Кудрина, А.К. Трофимчук // Журн. неорг. химии. – 2003. – Т. 48, № 6. – С. 923-930.

140. Лосев, В.Н. Сорбция осмия и рутения в различных степенях окисления кремнезёмом, химически модифицированным N-(2,6-диметил-4-метилентрифенилфосфонийхлорид)фенил-N'-пропилтиомочевинными группами / В.Н. Лосев, М.П. Бахтина, Ю.В. Кудрина, А.К. Трофимчук, П.Н. Комозин // Журн. неорг. химии. – 2005. – Т. 50, № 5. – С. 779-785.

141. Elçi, L. Spectrophotometric determination of gold and palladium in anode slimes after separation with Amberlite XAD-7 resin / S. Işildar, M. Doğan // Analytica Chimica Acta. – 1994. – Vol. 293. – P. 319-324.

142. Moawed, E.A. Sinthesis, characterization of carbon polyurethane powder and its application for separation and spectrophotometric determination of platinum in pharmaceutical and ore samples / E.A. Moawed, I. Ishaq, A. Abdul-Rahman, M.F. El-Shahat // Talanta. – 2014. – Vol. 121. – P. 113-121.

143. Борисова, Л.В. Сорбционно-спектрофотометрическое определение рения по спектрам отражения его комплексов на сорбенте ПАН-АВ-17 / Л.В. Борисова, Н.Г. Гатинская, С.Б. Саввин, В.А. Рябухин // Журн. аналит. химии. – 2002. – Т. 57, № 2. – С. 161-165.

144. Лосев, В.Н. Сорбция палладия кремнезёмом, модифицированным N-аллил-N'-пропилтиомочевиной с последующим спектрометрическим определением / В.Н. Лосев, Г.В. Волкова, Н.В. Мазняк, Э.Я. Яновская // Журн. аналит. химии. – 1999. – № 54. – С. 1254-1258.

145. Лосев, В.Н. Выделение осмия(VIII) из газовой фазы и его определение с использованием серосодержащих органо кремнезёмов / В.Н. Лосев, И.П. Бахвалова, Ю.В. Кудрина // Вестник КрасГУ. Сер. "Естественные науки". – 2003. – № 2. – С. 153-158.

146. Лосев, В.Н. Сорбционно-фотометрическое определение осмия с применением кремнезёмов, химически модифицированных производными тиомочевины / В.Н. Лосев, М.П. Бахтина, И.П. Бахвалова, А.К. Трофимчук, В.К. Рунов // Журн. аналит. химии. – 1998. – Т. 53, № 11. – С. 1170-1173.

147. Лосев, В.Н. Сорбционно-фотометрическое определение золота после его выделения кремнезёмами, химически модифицированными производными тиомочевины / Лосев В.Н., Мазняк Н.В., Трофимчук А.К., Рунов В.К. / Заводская лаборатория. – 1998. – № 6. – С. 11-14.

148. Lee, M.L. Preconcentration of palladium, platinum and rhodium by on-line sorbent extraction for graphite furnace atomic absorption spectrometry and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry / M.L. Lee, G. Tölg, E. Beinrohr, P. Tschöpel // Analytica Chimica Acta. – 1993. – Vol. 272. – P. 193-203.

149. Mohammadi, S.Z. Determination of trace amounts of Pd(II) and Rh(III) ions in Pt-Ir alloy and road dust samples by flame atomic absorption spectrometry after simultaneous separation and preconcentration on non-modified magnetic nanoparticles / S.Z. Mohammadi, M.A. Karimi, H. Hamidian, Y.M. Baghelani, L. Karimzadeh // Scientia Iranica. – 2011. – Vol. 18. – P. 1636-1642.

150. Schuster, M. Selective determination of palladium by on-line column preconcentration and graphite furnace atomic absorption spectrometry / M. Schuster, M. Schwarzer // Analytica Chimica Acta. – 1996. – Vol. 328. – P. 1-11.

151. Евдокимова, О.В. Современные методы определения рения / О.В. Евдокимова, Н.В. Печищева, К.Ю. Шуняев // Журн. аналит. химии. – 2012. – Т. 67, № 9. – С. 828-841.

152. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы. Справочник / под ред. И.И. Черняева. – М.: Наука, 1964. – 340 с.
153. Гинзбург, С.И. Руководство по химическому анализу платиновых металлов и золота / С.И. Гинзбург [и др.]. – М.: Наука, 1965. – 314 с.
154. Пробоотбирание и анализ благородных металлов / под ред. И.Ф. Барышникова. – М.: Металлургия, 1978. – 432с.
155. Namor, A.D. Diethyl sulfide modified silica and calix[4]pyrrole chelating resin: Synthesis and mercury(II) cation retention properties / A.D. Namor, I. Abbas // *Analytical Methods*. – 2010. – Vol. 2. – P. 63-71.
156. Venkatesan, K.A. Cobalt-extraction studies on dithiocarbamate grafted on silica gel surface / K.A. Venkatesan, T.G. Srinivasan, P.R.Vasudeva Rao // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2001. – Vol. 180. – P. 277.
157. Трохимчук А.К. Комплексоутворення Pd(II) на поверхності силикагелю, активованого N-(5-меркапто-1,3,4-тіодіазол)-N'-пропілсечовинними групами / А.К. Трохимчук, І.М. Бойченко, В.М. Лещенко // *Укр. хим. журнал*. – 2007. – Т. 73, № 7. – С. 9.
158. Гинзбург, С.И. Аналитическая химия платиновых металлов / С.И. Гинзбург [и др.]. – М.: Наука, 1972. – 613 с.
159. Борисова, Л.В. Аналитическая химия рения / Л.В. Борисова, А.Н. Ермаков. – М.: Наука, 1974. – 319 с.
160. Антонов, П.Г. Обмен лигандов в биметаллических комплексах платины(II), палладия(II), родия (III) и иридия(III) с оловом(II) / П.Г. Антонов // *Известия СПбГТИ(ТУ)*. – 2015. – №31. – С. 3-8.
161. Švorc, L. Analytical Methods for the Detection of Osmium Tetroxide: a Review / L. Švorc, P. Tomčík, J. Durdiak, M. Rievaj, D. Bustin // *Pol. J. Environ. Stud*. – 2012. – Vol. 21, № 1. – P. 7-13.
162. Комозин, П.Н. Строение и поведение комплексов Ru(III), Os(III) и Ir(IV) в растворах галогеноводородных кислот по данным ЭПР / П.Н. Комозин, Э.А. Бернгард, В.К. Беляева, И.Н. Маров // *Журн. неорган. химии*. – 1995. – Т. 40, № 3. – С.496.

163. Лосев, В.Н. Особенности сорбционного выделения осмия в различных степенях окисления силикагелями, химически модифицированными меркапто- и дисульфидными группами / В.Н. Лосев, Ю.В. Кудрина, А.К. Трофимчук, П.Н. Комозин // Журн. аналит. химии. – 2004. – Т. 59, № 6. – С. 614.

164. Лосев, В.Н. Сорбция рутения(III) и рутения(IV) силикагелями, химически модифицированными меркапто- и дисульфидными группами / В.Н. Лосев, Ю.В. Кудрина, А.К. Трофимчук, П.Н. Комозин // Журн. неорг. химии. – 2005. – Т. 50, № 4. – С. 640-644.

165. Sproules, S. Characterization and electronic structures of five members of the electron transfer series $[\text{Re}(\text{benzene-1,2-dithiolato})_3]^z$ ($z=1+$, 0,1-, 2-, 3-): A spectroscopic and density functional theoretical study / S. Sproules, F.L. Bedito, E. Bill, T. Weyhermüller, S.D. George, K. Wieghard // Inorg. Chem. – 2009. – Vol. 48, № 23. – P. 10926-41.

166. Stillman, M.J. Luminescence metallothioneins: vision properties of copper, silver, gold and platinum complexes of MT* / M.J. Stillman, A.J. Zelazowski, J. Szymanska, Z. Gasyna // Inorg. Chimica Acta. – 1989. – Vol.161. – P.275-279.

167. Bevilacqua, J.M. Synthesis and characterization of luminescent squareplanar platinum(II) complexes containing dithiolate or dithiocarbamate ligands / J.M. Bevilacqua, R. Eisenberg // Inorg. Chem. – 1994. – Vol. 33, № 13. – P. 2913-2923.

168. Головина, А.П. Определение малых концентраций элементов / А.П. Головина, В.К. Рунов, С.К. Садвакасова, И.М. Трещалова. – М.: Наука. –1986. – с. 205.

169. Лосев, В.Н. Сорбционно-люминесцентное определение золота, серебра и платины с использованием силикагеля, химически модифицированного N-(1,3,4-тиодиазол-2-тиол)-N'-пропилмочевинными группами / В.Н. Лосев, С.И. Метелица, Е.В. Елсуфьев, А.К. Трофимчук // Журн. аналит. химии. – 2009. – Т. 64, № 9. – С. 926-932.

170. Петрухин, О.М. Экстракция комплексов платиновых металлов и меди дифенилтиомочевинной / О.М. Петрухин, В.Н. Шевченко, И.А. Захарова, В.А. Прохоров // Журн. аналит. химии. – 1977. – Т.32, № 5. – С. 897-903.

171. Супрунович, В.И. Применение 8-меркаптохинолина для потенциометрического и амперометрического титрования осмия(VI) в присутствии платиновых металлов / В.И. Супрунович, Н.Г. Федорова, Т.Н. Авдиенко, Е.В. Лапенко // Журн. аналит. химии. – 1989. – Т.41, №8. – С.1452-1456.
172. Sauerbrunn, R.D. The Reaction of Osmium Tetroxide with Thiourea / R.D. Sauerbrunn, E.B. Sandell // J. Amer. Chem. Soc. – 1953. – Vol. 75. – P. 3554-3556.
173. Лосев, В.Н. Химическое дифференцирование в твёрдофазной спектрофотометрии комплексов серебра(I), золота(I) и палладия(II) с ковалентно закреплёнными на поверхности силикагеля дипропилдисульфидными группами и тиокетоном Михлера / В.Н. Лосев, О.В. Буйко, Е.В. Бородина, А.К. Трофимчук // Журн. аналит. химии. – 2015. – Т. 70, № 4. – С. 365-369.
174. Лосев, В.Н. Сорбционно-атомно-абсорбционное определение Ag, Au, Pd и Pt в меди, медных рудах и концентратах / В.Н. Лосев, Н.В. Мазняк // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 1999. – Т. 65, № 6. – С. 14-17.
175. Лосев, В.Н. Определение платины и рения в катализаторе на основе оксида алюминия с использованием кремнезёма, химически модифицированного N-аллил-N'-пропилтиомочевинной / В.Н. Лосев, Е.В. Буйко, Е.В. Елсуфьев, О.В. Белоусов, А.К. Трофимчук // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2005. – Т. 71, № 2. – С. 16-18.
176. Zolotov, Yu.A. Test methods for extra-laboratory analysis / Yu.A. Zolotov, V.M. Ivanov, V.G. Amelin // Trends in analytical chemistry. – 2002. – Vol. 21, № 4. – P. 302 – 319.