

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

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Томск – 2018

Работа выполнена в Научно-исследовательском инженерном центре «Кристалл»
ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Лосев Владимир Николаевич

Официальные оппоненты: **Тихомирова Татьяна Ивановна**,
доктор химических наук, доцент,
ФГБОУ ВО «Московский государственный
университет им. М.В. Ломоносова», кафедра
аналитической химии, ведущий научный
сотрудник

Скворцова Лидия Николаевна
кандидат химических наук, доцент,
ФГАОУ ВО «Национальный
исследовательский Томский государственный
университет», кафедра аналитической химии,
доцент

Ведущая организация: Институт химии и химической технологии
ФГБНУ «ФИЦ КНЦ СО РАН»
(г. Красноярск)

Защита состоится « 20 » июня 2018 г. в 14.30 час. на заседании диссертационного совета Д 212.269.04 при федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634050 г. Томск, пр. Ленина, 30, 2 корпус, МХА

С диссертацией можно ознакомиться в Научно-технической библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: г. Томск, ул. Белинского, 53а и на сайте: <http://portal.tpu.ru/council/911/worklist>.

Автореферат разослан « » апреля 2018 г.

Ученый секретарь диссертационного
совета



Гиндуллина Т.М.

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 аминокбензтиазолпропильными) и разработка методик их сорбционно-спектро스코пического 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 аминокбенз-

тиазолпропильными 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 H₂SO₄, HCl и газовой фазы с использованием силикагеля, химически модифицированного дитиокарбаматными, тиодиазолтиольными, меркаптофенилпропилмочевинными, аминокбензтиазолпропильными 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 ломов и алюмоплатинорениевых катализаторов.

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, аминокбензтиазолпропильными 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 2 статьях в рецензируемых научных изданиях, в том числе 1 в журнале, рекомендованном 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.

Обзор литературы. В литературном обзоре рассмотрены различные виды сорбентов на органической и неорганической основе для выделения, концентрирования и сорбционно-спектроскопического определения платиновых металлов, золота, серебра и рения.

Экспериментальная часть. Исходные растворы Os(VIII) готовили растворением в 1 М H_2SO_4 и 2 М HCl коммерческого препарата OsO_4 . Растворы Ru(III), Pd(II), Pt(IV), Re(VII) готовили растворением в 2 М HCl точных навесок коммерческих препаратов ($\text{K}_2[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]$, PdCl_2 , $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$, NH_4ReO_4). Ru(IV)

получали непосредственно перед проведением эксперимента окислением Ru(III) перекисью водорода в 6 М HCl.

Для приготовления исходных растворов Pt(II), Ir(IV), Os(IV) и Rh(III) растворяли точные навески препаративно синтезированных соединений $K_2[PtCl_4]$, $H_2[IrCl_6]$, $K_2[OsCl_6]$ и $H_3[RhCl_6]$.

Исходный раствор Au(III) с концентрацией 5 мг/мл готовили растворением точной навески металлического золота марки ЗЛА-1 (99,99 %). Для приготовления исходного раствора Ag(I) с концентрацией 0,5 мг/мл в 6 М HCl растворяли точную навеску металлического серебра марки Ср 999. Исходный азотнокислый раствор Ag(I) готовили растворением точной навески нитрата серебра в 1 М HNO_3 .

Растворы тиомочевины (2, 5 и 10 %-ные) готовили растворением навесок препарата в дистиллированной воде или 1 М HCl. Раствор хлорида олова(II) (0,2 М) готовили растворением навески препарата $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ в 1 М HCl. Растворы $1 \cdot 10^{-5}$ – $5 \cdot 10^{-4}$ М тиокетона Михлера готовили растворением навески препарата 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 м²/г, средний диаметр пор ~12 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 аминокбензтиазолпропильными (АБТС) группами, приведены в таблице 1.

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). Спектры диффузного отражения регистрировали на спектрофотокolorиметре «Пульсар» (Химавтоматика,

Россия), спектры приведены в координатах $F(R) = \frac{(1 - R^2)}{2R}$ (функция Гуревича-

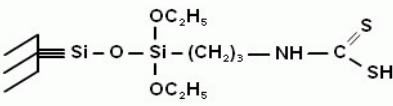
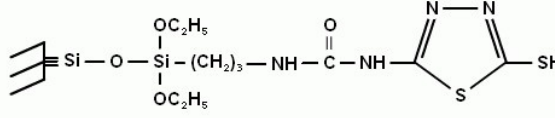
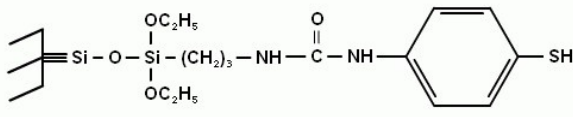
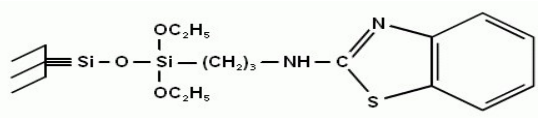
Кубелки-Мунка) – длина волны (нм), где R – коэффициент диффузного отражения. Спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) регистрировали на ЭПР спектрометре Alexsys 580 (Bruker, Германия).

Термический анализ проводили на синхронном термическом анализаторе STA449 C (Netzsch, Германия), совмещённом с ИК-Фурье спектрометром Nicolet 380 с TGA/FT-IR интерфейсом для анализа газовой фазы. ИК-спектры сорбентов регистрировали на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 6700 (Thermoscientific, США) с приставкой Smart Orbit. Электронно-микроскопические исследования проводили с помощью низковакуумного сканирующего электронного микроскопа ТМ-3000 (Hitachi, Япония).

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.

При исследовании сорбции Os(VIII) из газовой фазы использовали дистилляционный аппарат, в котором между дистилляционной колбой и первым приёмником с раствором тиомочевины установлен кварцевый патрон с сорбентом.

Таблица 1. Характеристики сорбентов

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 исследования влияния концентрации привитых групп на образование окрашенных комплексов использовали сорбент ДТКС с поверхностной концентрацией привитых групп 0,08 и 0,20 ммоль/г.

Закономерности сорбционного концентрирования платиновых металлов, Au(III), Ag(I) и Re(VII) сорбентами ДТКС, ТДТС, МФС и АБТС

Кинетически лабильные в реакциях замещения лигандов хлорокомплексы Au(III), Pd(II), Pt(II), Pt(IV) и Os(VIII) в виде OsO₄ количественно извлекаются сорбентами ДТКС, ТДТС, МФС и АБТС из 1-3 М HCl при температуре 25 °С с временами установления сорбционного равновесия, не превышающими 10 мин (рисунки 1, 2).

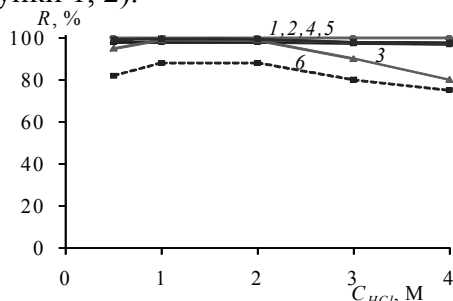


Рисунок 1. Зависимости степени извлечения Au(III) (1), Pd(II) (2), Ag(I) (3), Pt(II) (4), Pt(IV) (5,6) сорбентом ТДТС от концентрации HCl;

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

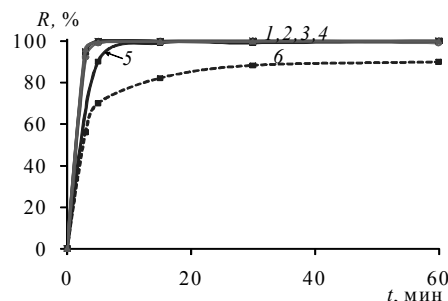


Рисунок 2. Зависимости степени извлечения Au(III) (1), Pd(II) (2), Ag(I) (3), Pt(II) (4), Pt(IV) (5,6) сорбентом ТДТС от времени контакта фаз при сорбции из 1 М растворов HCl; T , °С: 25 (1-4,6), 95 (5); $C_{Me} = 2,5$ мкг/мл; $V = 10$ мл; 0,1 г сорбента

Ag(I) не извлекается из 1-4 М HCl сорбентом ДТКС, а степень его извлечения из растворов сорбентами МФС и АБТС не превышает 82 и 9 % соответственно. Количественное извлечение Ag(I) достигается сорбентом ТДТС из растворов HCl и сорбентами ДТКС, ТДТС, МФС и АБТС из растворов HNO₃.

Кинетически инертные в реакциях замещения лигандов хлорокомплексы Rh(III), Ir(IV), Ru(IV), Os(IV) и Re(VII) в виде ReO₄⁻ сорбентами ДТКС, ТДТС, МФС и АБТС не извлекаются при 25 °С. Повышение температуры до 95°С и введение лабилизирующего агента SnCl₂ в мольном соотношении Me:Sn(II) 1:1000 приводит к значительному увеличению степени их извлечения (рисунки 3, 4).

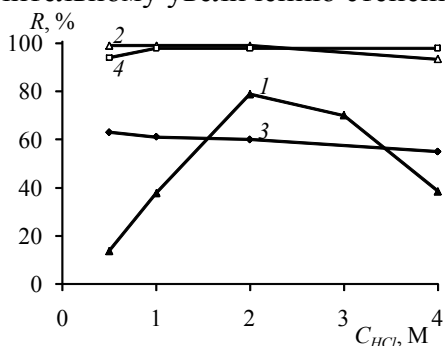


Рисунок 3. Зависимости степени извлечения Ru(IV) (1,2), Os(IV) (3,4) сорбентом ТДТС от концентрации HCl; $t=30$ мин; $T=95$ °С; $C_{SnCl_2}=0,025$ М (2,4); $C_{Me}=2,5$ мкг/мл; $V=10$ мл; 0,1 г сорбента

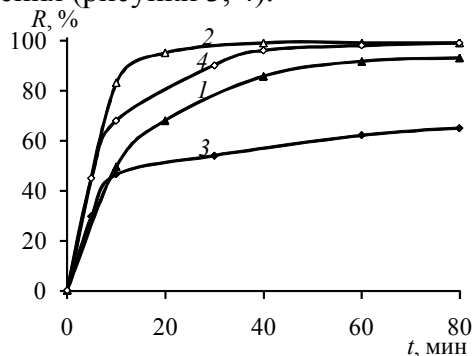


Рисунок 4. Зависимости степени извлечения Ru(IV) (1,2), Os(IV) (3,4) сорбентом ТДТС от времени контакта фаз при сорбции из растворов 2 М HCl; $T=95$ °С; $C_{SnCl_2}=0,025$ М (2,4); $C_{Me}=2,5$ мкг/мл; $V=10$ мл; 0,1 г сорбента

В таблице 2 приведены данные по влиянию температуры и наличия лабилизирующего агента на степень извлечения платиновых металлов, золота, серебра и рения. Как видно из таблиц, использование сорбентов ДТКС, ТДТС, МФС позволяет осуществить отделение кинетически лабильных хлорокомплексов Au(III), Pt(II), Pd(II), Pt(IV) при комнатной температуре от кинетически инертных Rh(III), Ru(IV), Ir(IV) и Os(IV).

Таблица 2. Извлечение платиновых металлов, золота, серебра и рения кремнезёмами, химически модифицированными серосодержащими группами

сорбент 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)		

сорбент ТДТС		
25 °C	95 °C	SnCl ₂ +95 °C
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)	
сорбент МФС		
25 °C	95 °C	SnCl ₂ +95 °C
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)	
сорбент АБТС		
25 °C	95 °C	SnCl ₂ +95 °C
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)	

Из горизонтальных участков изотерм сорбции определена сорбционная ёмкость сорбентов ДТКС, ТДТС, МФС и АБТС по отношению к ионам благородных металлов и Re(VII) (таблица 3). Как видно из соотношения количества сорбированного металла к количеству привитых групп, на поверхности сорбентов образуются координационно- ненасыщенные (по привитому лиганду) комплексные соединения.

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

Таблица 3. Сорбционная ёмкость (Γ , ммоль/г) ДТКС, ТДТС, МФС и АБТС по отношению к ионам благородных металлов и Re(VII) и молярное 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
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
Os(VIII)	0,06	1:2,7	0,07	1:2	0,05	1:2	0,01	1:10
Re(VII)	0,04	1:4	0,032	1:4	0,025	1:4	0,02	1:4,8

Спектроскопические характеристики комплексов благородных металлов и рения на поверхности сорбентов ДТКС, ТДТС, МФС и АБТС

В процессе сорбции Os(VIII) на поверхности сорбентов образуются окрашенные в различные цвета комплексные соединения. Цвет и спектры диффузного отражения (СДО) поверхностных комплексов осмия на сорбентах ДТКС, ТДТС, МФС и АБТС в процессе сорбции Os(VIII) из HCl отличаются от поверхностных комплексов осмия, полученных сорбцией из растворов H₂SO₄ (рисунок 5).

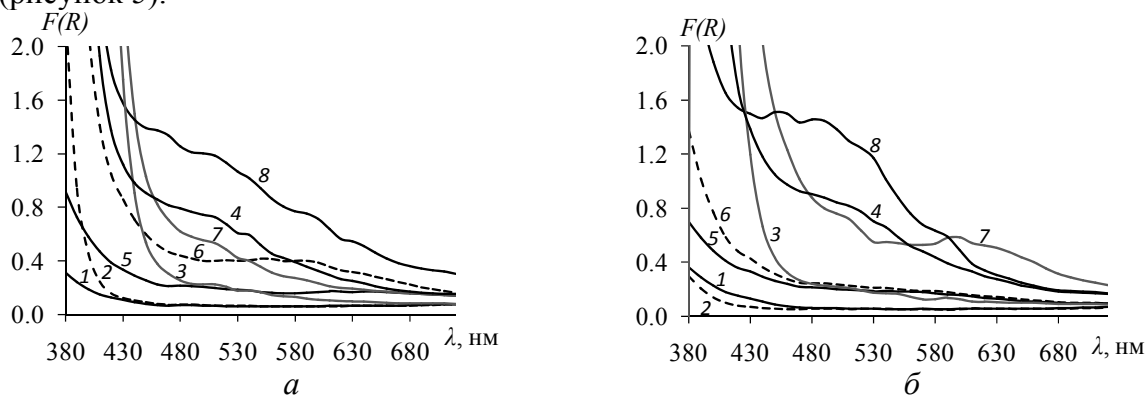


Рисунок 5. СДО комплексов осмия на поверхности сорбентов ДТКС (1,5), ТДТС (2,6), МФС (3,7), АБТС (4,8) после сорбции Os(VIII) из 1 М H₂SO₄ (а) и 2 М HCl (б). C_{Os} , мкг: 0 (1–4), 5 (5–8); $V=10$ мл; 0,1 г сорбента; время контакта фаз, мин: 25 (5–7), 60 мин (8)

Для комплексов осмия с серосодержащими группами сорбентов ДТКС, ТДТС, МФС, АБТС после сорбции Os(VIII) из растворов HCl и H₂SO₄ в спектрах ЭПР наблюдаются сигналы с аксиальной и ромбической анизотропией. Полученные параметры $g_{\perp} = 2,36 - 2,6$ соответствуют комплексам осмия в степени окисления +3. В спектрах ЭПР сорбентов наряду с сигналами, соответствующими комплексам Os⁺³, наблюдаются сигналы, соответствующие комплексам Os⁺⁵. Однако, с течением времени сигналы, соответствующие комплексам Os⁺⁵ исчезают. Данный эффект

связан с тем, что в процессе взаимодействия Os(VIII) с серосодержащими группами сорбентов происходит образование комплексных соединений, в которых осмий находится в одной из высших степеней окисления, а дальнейшее восстановление осмия до низших степеней окисления осуществляется уже в составе поверхностного соединения.

После сорбции Os(VIII) из растворов HCl с течением времени наблюдается изменение окраски поверхностных комплексов, соответствующее изменениям в спектрах ЭПР сорбентов. Так, сине-зелёная окраска сорбента МФС после сорбции Os(VIII) из растворов HCl постепенно переходит в коричнево-оранжевую, в СДО исчезает максимум при 600 нм и появляется плечо при 510 нм.

В процессе взаимодействия Ru(IV) с функциональными группами сорбентов ДТКС, ТДТС, МФС и АБТС происходит его восстановление до Ru(III), о чём свидетельствуют сигналы в спектрах ЭПР с параметрами $g_{\perp}=2,14 - 2,60$ и $g_{\parallel}=1,99 - 2,05$, характерными для комплексов Ru(III) с аксиальной анизотропией. На поверхности сорбентов ДТКС и ТДТС в спектрах ЭПР также наблюдаются сигналы комплексов с Ru(III) с ромбической анизотропией. В спектрах ЭПР сорбентов МФС и АБТС после сорбции Ru(IV) наблюдается ряд сигналов, характерных для кластерных образований Ru(III). Поверхность сорбентов ДТКС, АБТС в процессе сорбции Ru(IV) окрашивается в фиолетовый цвет, а сорбентов ТДТС и МФС в жёлто-зелёный. В СДО комплексов Ru(III) на поверхности сорбентов ДТКС и АБТС наблюдается максимум при 540 нм.

В процессе сорбции Ru(IV) в присутствии SnCl_2 поверхность сорбентов окрашивается в оранжево-коричневый цвет. СДО сорбентов представляют собой ниспадающие кривые со слабовыраженными максимумами при 540 и 510 нм. В спектрах ЭПР образцов сорбентов, полученных в процессе сорбции Ru(IV) в присутствии SnCl_2 , не зафиксирован сигнал, что свидетельствует об образовании поверхностных смешаннолигандных комплексов Ru(II) с привитыми серосодержащими группами и оловохлоридными лигандами. При хранении на воздухе в течение суток в спектре ЭПР появляется сигнал, параметры которого идентичны соединениям Ru^{+3} . 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 SnCl_2 , и зелёную на поверхности сорбентов ТДТС и МФС. СДО аналогичны СДО сорбентов, полученным в процессе сорбции Ru(IV) в отсутствие SnCl_2 (рисунок 6). Данные явления связаны с окислением Ru(II) в поверхностном комплексе до Ru(III) кислородом воздуха.

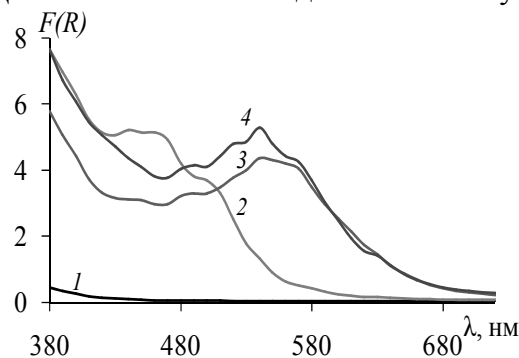


Рисунок 6. СДО сорбента ДТКС после сорбции Ru(IV) в присутствии (1-3) и в отсутствие SnCl_2 (4);

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

В процессе сорбции Re(VII) из растворов HCl в присутствии SnCl_2 на поверхности сорбентов развивается коричнево-жёлтая окраска, СДО представляют собой ниспадающие кривые со слабовыраженными максимумами при 510 и 560 нм. 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, свидетельствующих о нахождении рения в поверхностном комплексе в степени окисления +2 (рисунок 7).

В процессе сорбции Pt(IV) на поверхности сорбентов ДТКС, ТДТС, МФС, Au(III) и Ag(I) на поверхности сорбентов ТДТС, МФС образуются комплексные соединения, люминесцирующие жёлто-оранжевым светом при 77 К при их облучении УФ-светом (рисунок 8), что свидетельствует о нахождении золота и серебра в степени окисления +1, а платины в степени окисления +2. Комплексы, образующиеся на поверхности сорбента АБТС после сорбции Au(III), Ag(I) и Pt(IV), не обладают люминесценцией.

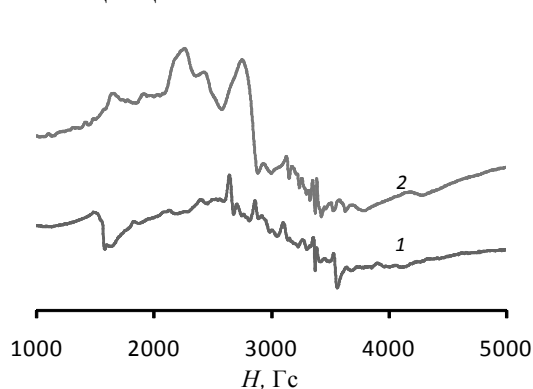


Рисунок 7. Спектры ЭПР комплексов рения, образующихся на поверхности сорбентов ДТКС (1), ТДТС (2) в процессе сорбции из 1 М HCl в присутствии SnCl₂

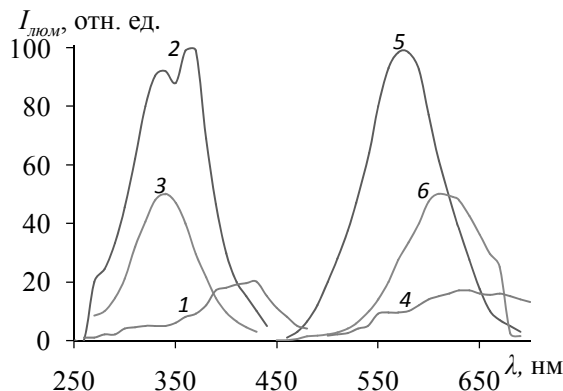


Рисунок 8. Спектры возбуждения люминесценции (1-3) и люминесценции (4-6) комплексов Pt(II) (1,4), Au(I) (2,5) и Ag(I) (3,6) на поверхности сорбента МФС; $C_{Me} = 100$ мкг, 0,1 г сорбента, 77 К

После сорбции Ag(I) из растворов азотной кислоты на поверхности сорбентов ДТКС, ТДТС, МФС и АБТС образуются соединения, не имеющие окраски.

Комплексы Au(I), Pt(II), Pd(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, что представляет определённые трудности при их определении при совместном присутствии. Как следует из таблицы 3, при сопоставлении количества сорбированного металла и количества закреплённых функциональных групп, на поверхности сорбентов ДТКС, ТДТС, МФС и АБТС образуются координационно-ненасыщенные (по привитому лиганду) комплексные соединения, что обеспечивает возможность координации «внешнего лиганда» из раствора. В качестве «внешнего лиганда» использован тиокетон Михлера (ТКМ), образующий окрашенные соединения с Pt(II), Pd(II) и Ag(I). При обработке растворами ТКМ сорбента после сорбции данных металлов на поверхности сорбента развивается интенсивная красная окраска, а в СДО появляется полоса с максимумом при 530-550 нм (рисунок 9).

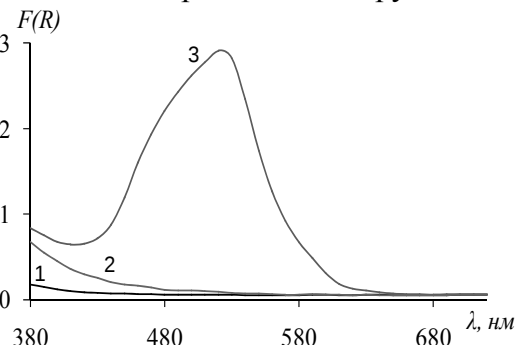


Рисунок 9. СДО комплексов Pd(II) на поверхности сорбента ДТКС без обработки ТКМ (2) и после обработки $3 \cdot 10^{-5}$ М раствором ТКМ (3);

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

Низкотемпературное сорбционно-люминесцентное определение серебра, золота и платины с использованием сорбентов МФС, ДТКС, ТДТС

С увеличением содержания золота или серебра на поверхности сорбента МФС, платины на поверхности сорбентов ДТКС, ТДТС, МФС возрастает интенсивность их люминесценции. Данный эффект использован при разработке методик их низкотемпературного сорбционно-люминесцентного определения. Метрологические характеристики методик приведены в таблице 4.

Таблица 4. Метрологические характеристики методик сорбционно-люминесцентного определения золота, серебра и платины ($n = 5$, $P = 0,95$)

Металл	Сор-бент	Среда	T, °C	t, мин	λ , нм	Предел обнаружения, мкг/0,1г	Диапазон опр. содержаний, мкг/0,1г	S_r^*
Au	МФС	1-4 М HCl	20	10	580	1,0	4-60	0,07
Ag		0,5-3 М HNO ₃	20	10	610	2,0	8-80	0,06
Pt	ДТКС	0,5-2 HCl	20	20	600	0,3	1-30	0,05
	ТДТС	0,5-2 HCl	95	40	620	0,1	0,5-100	0,06
	МФС	0,5-1 HCl	95	30	645	0,3	1-50	0,07

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

Разработанные сорбционно-люминесцентные методики использовали при определении золота в стандартных образцах предприятия ЗАО «Золотодобывающая компания «Полюс» состава руды золотосодержащей СОП ЗСР-1-99, состава концентрата золотосодержащего СОП ЗСК-1-99 (таблица 5) и платины в образцах алюмоплатинорениевых катализаторов (таблица 6).

Таблица 5. 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 таблиц 5, 6, данные методики позволяют проводить определение золота, платины в растворах и получать правильные и воспроизводимые результаты.

Таблица 6. 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

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 (таблица 7) использовали эффект образования интенсивно окрашенных комплексов Pt(II) с функциональными группами сорбента АБТС и тиокетоном Михлера. Методика сорбционно-фотометрического определения платины в виде разнолигандного комплекса с ТКМ на поверхности сорбента АБТС позволяет определять платину с пределом обнаружения 0,1 мкг/0,1 г. Диапазон определяемых содержаний платины составляет от 0,5 до 25 мкг/0,1 г, а относительное стандартное отклонение при определении более 1 мкг платины не превышает 0,07.

Таблица 7. 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 ± 0,01	0,30 ± 0,01
РБ-44У	0,24 ± 0,01	0,25 ± 0,01
КР-110	0,35 ± 0,01	0,34 ± 0,01

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

Осмий обладает уникальной способностью с относительной лёгкостью переходить в газовую фазу в виде его летучего тетраоксида при его окислении пероксидом водорода. Из газовой фазы OsO₄ количественно извлекается сорбентами ДТКС, ТДТС, МФС и АБТС с образованием поверхностных комплексных соединений Os(III), аналогичных соединениям, образующимся при извлечении Os(VIII) из растворов HCl и H₂SO₄, что было использовано при разработке методик его сорбционно-фотометрического определения. Метрологические характеристики методик определения осмия из газовой фазы, основанных на измерении интенсивности окраски поверхностных комплексов осмия с функциональными группами сорбентов, приведены в таблице 8.

Таблица 8. Метрологические характеристики сорбционно-фотометрического определения Os в газовой фазе при отгонке из растворов HCl и H₂SO₄ ($n = 5$; $P = 0,95$)

Сорбент	Среда	Длина волны, нм	Предел обнаружения Os(VIII),		Диапазон определяемых содержаний Os(VIII), мкг/0,2 г
			мкг/0,2 г	мкг/мл*	
ДТКС	1М H ₂ SO ₄	500	0,2	0,002	1,0-500 мкг
	2М HCl	540	0,3	0,003	2,0-100 мкг
ТДТС	1М H ₂ SO ₄	430	0,2	0,002	1,0-300 мкг
	2М HCl	500	0,1	0,001	0,5-100 мкг
МФС	1М H ₂ SO ₄	540	0,2	0,002	1,0 -100 мкг
	2М HCl	520	0,5	0,005	2,0-25 мкг
АБТС	1М H ₂ SO ₄	590	1,0	0,01	3,0-100 мкг
	2М HCl	660	2,0	0,02	5,0-100 мкг

* при отгонке из 100 мл раствора

Разработанные сорбционно-фотометрические методики использованы при определении осмия в стандартном образце штейна рудно-термической плавки ШТ-1 ГСО 2432-83 и техногенных растворах ОАО «Красноярский завод цветных металлов им. В.Н. Гулидова». Правильность определения осмия в техногенных водах подтверждена «введено-найденно» (таблица 9). Для определения низких содержаний осмия в газовой фазе наиболее предпочтительно применение ДТКС и ТДТС, так как с использованием данных сорбентов достигаются более низкие пределы обнаружения.

Таблица 9. 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), NH₄⁺ (10), SO₄²⁻ (20), Cl⁻ (30); мг/л: Cu (30), Ni (50), Co (1), Zn (500), Pb (70), Mn (30).

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

Образование на поверхности сорбентов окрашенных соединений Ru(II) в присутствии хлорида олова(II) использовано для разработки методик его сорбционно-

фотометрического определения. Методики позволяют определять рутений в растворах HCl при использовании сорбентов ДТКС, ТДТС, АБТС с пределом обнаружения 0,1 мкг/0,1 г и диапазоном определяемых содержаний от 0,5 до 100 мкг/0,1 г; при использовании сорбента МФС с пределом обнаружения 0,2 мкг/0,1 г и диапазоном определяемых содержаний от 1 до 20 мкг/0,1 г. Относительное стандартное отклонение не превышает 0,05 для сорбентов ДТКС, ТДТС, АБТС и 0,07 для сорбента МФС при определении рутения в 20 раз больше предела обнаружения. Методики опробованы при анализе модельных растворов.

Сорбционно-фотометрическое определение рения с использованием сорбентов ДТКС, ТДТС, МФС и АБТС

Интенсивность жёлто-коричневой окраски, развивающейся на поверхности ДТКС, ТДТС, МФС и АБТС в процессе сорбции Re(VII), пропорционально возрастает при увеличении его количества на поверхности сорбента. Данный эффект использован при разработке методик сорбционно-фотометрического определения рения. Метрологические характеристики методик приведены в таблице 10.

Разработанные методики сорбционно-фотометрического определения Re с использованием сорбентов ДТКС, ТДТС, МФС и АБТС использованы при определении рения в образцах алюмоплатинорениевых катализаторов (таблица 11). Платина(IV), присутствующая в растворах после вскрытия катализаторов и, образуя окрашенные в жёлтый цвет соединения на поверхности сорбентов, мешает определению рения. Для устранения мешающего влияния платины(IV) использовали её способность количественно извлекаться сорбентами в отсутствие хлорида олова(II).

Таблица 10. 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		Предел обнаружения,		Диапазон определяемых содержаний, мкг/0,1 г	S_r^{**}
		25°C	95°C	мкг/0,1 г	мкг/мл*		
ДТКС	2	5	5	0,1	0,01	0,5-30	0,05
ТДТС	4	10	10	0,1	0,01	0,5-100	0,06
МФС	2	30	10	0,3	0,03	1-50	0,07
АБТС	2	50	10	0,3	0,03	1-100	0,08

*при использовании 10 мл раствора

** при определении концентрации в 10 раз больше предела обнаружения

Таблица 11. 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

Правильность результатов подтверждена методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой.

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

Установлено, что интенсивность окраски поверхностных комплексов металлов с привитыми группами сорбентов возрастает с увеличением поверхностной концентрации привитых групп. Данный эффект связан с тем, что увеличение поверхностной концентрации функциональных групп приводит к образованию комплексов металлов с большим количеством координированных лигандов. В случае образования поверхностных разнолигандных комплексов металлов с ТКМ наблюдается обратная зависимость: с уменьшением количества привитых групп увеличивается интенсивность окраски поверхностных комплексов, поскольку уменьшение количества закреплённых групп на поверхности сорбентов приводит к образованию преимущественно координационно-ненасыщенных соединений, способных координировать большее число «внешних лигандов» из раствора.

Метрологические характеристики методик сорбционно-фотометрического определения осмия, палладия и серебра в виде разнолигандных комплексов с использованием сорбента ДТКС с разным количеством привитых групп представлены в таблице 12.

Таблица 12. 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	Метрологич. 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 опр. 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 опр. 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 опр. содержаний, мкг/0,1г	1-25		0,2-20	0,3-3		4-50

На основании полученных результатов 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.

Образование на поверхности сорбентов в процессе сорбции Ag(I), Pd(II), Pt(IV), Os(VII), Ru(IV) и Re(VII) окрашенных соединений также использовано при разработке тест-методик их определения в варианте цветowych шкал. Минимальные визуально определяемые содержания металлов в виде их поверхностных комплексов с функциональными группами сорбентов составляют 0,3-3 мкг/0,1 г, а в виде разнолигандных поверхностных комплексов с ТКМ - 0,1-1 мкг/0,1 г.

Сорбционно-атомно-эмиссионное определение золота, серебра, палладия и платины в геологических объектах, образцах шлаков и электронного лома с использованием сорбентов ДТКС и ТДТС

Для разработки методик сорбционно-атомно-эмиссионного с индуктивно связанной плазмой определения благородных металлов использовали динамический режим концентрирования. При пропускании 100 мл раствора через миниколонку, содержащую 0,1 г сорбента, со скоростью потока 0,5-1 мл/мин при 25 °С достигается групповое концентрирование ионов Pt(IV), Pd(II) и Au(III) сорбентом ДТКС, а при 95°С - сорбентами ТДТС, МФС и АБТС. ТДТС также количественно извлекает Ag(I). В присутствии SnCl₂ при 95°С сорбент ДТКС количественно извлекает Rh(III), Ru(IV) и Os(IV), ТДТС и МФС - Rh(III) и Ru(IV). Сорбированные благородные металлы количественно десорбируются с поверхности сорбентов ДТКС, ТДТС, МФС и АБТС 10 мл 10%-ного раствора тиомочевина в 1 М HCl при 95 °С, Rh(III) и Ru(IV) количественно десорбируются только с поверхности сорбентов ДТКС и ТДТС, а степень десорбции Rh(III) и Ru(IV) с поверхности сорбента МФС не превышает 70 %. Коэффициент концентрирования при данных условиях равен 10.

Использование сорбента ДТКС позволяет отделить Au(III), Pd(II), Pt(IV) при 25°С в 1-4 М HCl от цветных металлов, Ag(I), Rh(III), Ir(IV), Ru(IV), Os(IV). Сорбент ТДТС позволяет отделить Ag(I), Au(III), Pd(II), Pt(IV) при 95 °С в 1-2 М HCl от железа, цветных, щелочно-земельных и других сопутствующих металлов. Содержание благородных металлов в десорбирующем растворе определяли атомно-эмиссионным с индуктивно связанной плазмой методом по градуировочным графикам, построенным на основе растворов 10 %-ной тиомочевина.

Методика с использованием сорбента ДТКС использована при определении золота, палладия и платины в стандартных образцах 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), золотосодержащей руды месторождений «Миляевское» и «Каменное» (Приморский край, Россия). Результаты анализа представлены в таблице 13.

Методика с использованием сорбента ТДТС использована при определении серебра, золота, палладия, платины в стандартном образце предприятия состава шлака отвального СОП 44-15 (ОАО «Красцветмет»), шлаке оборотном и электронном ломе (таблица 14). Правильность полученных результатов определения благородных металлов в шлаке оборотном и электронном ломе подтверждена методом «введено-найденно». Сопоставление полученных результатов по определению Au, Pt, Pd, Ag в стандартных образцах состава, показывает, что разработанные методики позволяют получать правильные и воспроизводимые результаты.

Таблица 13. Результаты сорбционно-атомно-эмиссионного определения золота, палладия, платины 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 сульфидно медно-никелевая (ВТ-1 ГСО 929-86)	0,25±0,03 (0,26±0,04)	6,2±0,2 (6,40±0,45)	2,4±0,1 (2,55±0,34)
штейн рудно-термической плавки (ШТ-1 ГСО 2432-83)	1,58±0,07 (1,62±0,16)	49,8±0,2 (51,50±2,60)	15,9±0,2 (16,60±1,56)
руда золото-кварцевая (РЗК-4 ГСО 4178-87)	3,2±0,1 (3,28±0,33)	—	—
руда месторождения «Каменное» (Приморский край, Россия)	3,2±0,1 (3,28±0,1)	—	—
руда месторождения «Миляевское» (Приморский край, Россия)	0,34±0,1 (0,33±0,1)	—	—

Таблица 14. Результаты сорбционно-атомно-эмиссионного определения серебра, золота, 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 отвальный (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 $V = 250$ мл

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 МНCl. При 95 °С в присутствии лабилизирующего агента – хлорида олова(II) достигается количественное извлечение всех платиновых металлов, золота, серебра и рения из 1-3 М НCl 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-найдено».

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Лосев, В.Н. Концентрирование и определение осмия(VIII) с использованием силикагеля, химически модифицированного серосодержащими группами / В.Н. Лосев, **В.В. Парфёнова**, Е.В. Елсуфьев, А.К. Трофимчук // Журнал аналитической химии. – 2015. – Т. 70, № 7. – С. 686-692.
2. Losev, V.N. Silica gel with dithiocarbamate groups and its application as an adsorbent for preconcentration and determination of gold, palladium, and platinum in geological and herbal samples / V.N. Losev, **V.V. Parfenova**, E.V. Elsufev // Journal Research Analytica. – 2017. – V.3, № 4. – P. 122-127.
3. Парфёнова, В.В. Сорбционное извлечение осмия(VIII) из сернокислых сред кремнезёмами, химически модифицированными дитиокарбаматными и тиодиазолтиольными группами / **В.В. Парфёнова**, Е.В. Елсуфьев, В.Н. Лосев // Аналитика Сибири и Дальнего Востока: материалы IX научной конференции. – Красноярск, 2012 г. – С. 171.
4. Лосев, В.Н. Закономерности сорбционного концентрирования платиновых металлов кремнезёмами, химически модифицированными серосодержащими группами / В.Н. Лосев, Е.В. Елсуфьев, О.В. Буйко, **В.В. Парфёнова**, А.К. Трофимчук // XX Международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов: сборник докладов. – Красноярск, 2013. – С. 100.
5. Парфёнова, В.В. Сорбционно-фотометрическое определение осмия(VIII) в растворах серной и хлористоводородной кислот с использованием кремнезёмов, химически модифицированных серосодержащими группами / **В.В. Парфёнова**, Е.В. Елсуфьев, В.Н. Лосев // XX Международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов: сборник докладов. – Красноярск, 2013. – С. 108.
6. Парфёнова В.В. Сорбция хлорокомплексов рутения(IV) кремнезёмами, химически модифицированными серосодержащими группами / **В.В. Парфёнова**, Е.В. Елсуфьев // XX Международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов: сборник докладов. – Красноярск, 2013. – С. 213.
7. Лосев, В.Н. Сорбция рения(VII) из растворов хлористоводородной кислоты с использованием кремнезёмов, химически модифицированных серосодержащими группами / **В.В. Парфёнова**, Е.В. Елсуфьев // «Химия и химическая технология в XXI веке»: материалы XV Международной научно-практической конференции им. профессора Л.П. Кулёва студентов и молодых учёных. – Томск, 2014. – Т.1. – С. 216-218.
8. Парфёнова, В.В. Использование кремнезёмов, химически модифицированных серосодержащими группами, для определения платины и рения в катализаторе на основе оксида алюминия / **В.В. Парфёнова**, Е.В. Елсуфьев, В.Н. Лосев // IV Всероссийская научно-практическая конференция «Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды»: сборник докладов. – Чебоксары, 2014. – С. 47-48.
9. Парфёнова В.В. Сорбционно-фотометрическое определение Pd(II), Ag(I) и Os(VIII) с использованием силикагеля, химически модифицированного дитиокарбаматными группами / **В.В. Парфёнова**, О.В. Буйко, Е.В. Елсуфьев, В.Н. Лосев // VII Международный симпозиум «Химия и химическое образование»: сборник докладов. – Владивосток, 2017. – С. 88-89.
10. Способ фотометрического определения рения(VII): пат. 2615613 Рос. Федерация: МПК G 01 N 21/78/ Лосев В.Н., **Парфёнова В.В.**, Елсуфьев Е.В.; заявитель и патентообладатель Сибирский федеральный ун-т. - 2015155202; заявл. 22.12.2015; опубл. 05.04.2017, Бюл. №10.

11. Способ выделения и определения осмия(VIII) в газовой фазе: пат. 2592208 Рос. Федерация: МПК G 01 N 31/22/ Лосев. В.Н., **Парфёнова В.В.**, Елсуфьев Е.В.; заявитель и патентообладатель Сибирский Федеральный ун-т. - 2015129198/15; заявл. 16.07.2015; опубл. 20.07.2016, Бюл. №20.