

На правах рукописи



МОХОДОЕВА ОЛЬГА БОРИСОВНА

**КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ
КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИМИ СОРБЕНТАМИ ПОЛИОРГС.
ПРИМЕНЕНИЕ В КОМБИНИРОВАННЫХ МЕТОДАХ АНАЛИЗА**

02.00.02 - Аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Москва – 2006

**Работа выполнена в лаборатории органических реагентов
Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского
Российской академии наук**

Научный руководитель:	доктор химических наук Мясоедова Галина Владимировна
Официальные оппоненты:	заслуженный деятель науки РФ, доктор химических наук, профессор Дедков Юрий Маркович кандидат химических наук Колесов Геннадий Михайлович
Ведущая организация:	Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН

Защита состоится «21» декабря 2006 г. в 14.00. на заседании диссертационного совета Д. 002.109.01 в Институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН по адресу: 119991, ГСП-1, Москва, ул. Косыгина, 19.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН.

Автореферат разослан «20» ноября 2006 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор химических наук



И.В. Кубракова

2006 А
24793

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Благородные металлы незаменимы во многих областях промышленности, технологии и медицины, что обуславливает необходимость разработки методов их определения в различных объектах. В настоящее время для инструментального определения благородных металлов широко применяют атомно-абсорбционный метод с электротермической или пламенной атомизацией (ЭТААС и ПААС), масс-спектрометрический и атомно-эмиссионный методы с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП и АЭС-ИСП), используют также рентгенофлуоресцентный (РФА), нейтронно-активационный (НАА) и другие методы. Несмотря на высокую чувствительность современных методов, прямое определение благородных металлов затруднено вследствие мешающего влияния матричных компонентов. Наиболее сложной задачей является определение малых и ультрамалых содержаний благородных металлов при оценке месторождений и в продуктах переработки вторичного сырья, при контроле за уровнем загрязнений окружающей среды, анализе биологических и других материалов. Для отделения основной массы макрокомпонентов используют предварительное концентрирование благородных металлов: пробирную плавку, осаждение и соосаждение, экстракционные и сорбционные методы и др. Наиболее эффективным способом концентрирования благородных металлов при анализе объектов сложного состава является сорбция комплексобразующими сорбентами, в частности, сорбентами ПОЛИОРГС, обладающими селективными свойствами по отношению к золоту и платиновым металлам в кислых растворах. Однако существующие способы сорбционного концентрирования во многих случаях длительны, трудоемки и недостаточно эффективны. Большинство методик разработано применительно к солянокислым растворам. В то же время представляет интерес концентрирование благородных металлов из растворов, получаемых при растворении анализируемых образцов в азотной кислоте или смесях кислот. Это обуславливает необходимость разработки способов концентрирования благородных металлов из растворов разного состава и использования приемов, позволяющих сократить время концентрирования, уменьшить возможность потерь и упростить подготовку полученных концентратов к последующему инструментальному определению. Использование микроволнового излучения и динамического концентрирования перспективно для совершенствования пробоподготовки при определении благородных металлов комбинированными методами.

РОС. НАЦИОНАЛЬНАЯ
БИБЛИОТЕКА
С.-Петербург
ОЗ 2006 г. 99 г

Современное микроволновое оборудование, предназначенное для химического анализа, позволяет повысить эффективность сорбционного извлечения и сократить время концентрирования благородных металлов.

Для динамического концентрирования наиболее эффективно использование волокнистых «наполненных» сорбентов ПОЛИОРГС, обладающих высокой селективностью по отношению к благородным металлам, хорошими кинетическими свойствами и формой, удобной для концентрирования и последующего определения благородных металлов инструментальными методами, в том числе, непосредственно на сорбенте.

Цель работы - изучение возможности интенсификации концентрирования Au(III), Pd(II), Pt(IV), Rh(III), Ir(IV) и Ru(IV) комплексобразующими сорбентами ПОЛИОРГС из солянокислых и азотнокислых растворов в условиях микроволнового нагрева и изучение сорбции благородных металлов волокнистыми «наполненными» сорбентами ПОЛИОРГС; выбор условий группового концентрирования благородных металлов и оценка эффективности разработанных способов концентрирования при использовании в комбинированных методах анализа.

Основные задачи работы:

- изучение влияния микроволнового излучения на концентрирование благородных металлов сорбентами ПОЛИОРГС из солянокислых и азотнокислых растворов с целью сокращения времени и повышения степени извлечения благородных металлов, включая родий, иридий и рутений;
- изучение концентрирования благородных металлов волокнистыми «наполненными» сорбентами ПОЛИОРГС из солянокислых и азотнокислых растворов с целью разработки способов динамического концентрирования;
- применение микроволнового излучения для разложения сорбентов ПОЛИОРГС в азотной кислоте с целью упрощения подготовки концентрата к инструментальному определению благородных металлов;
- изучение возможности РФА определения благородных металлов после концентрирования на волокнистых «наполненных» сорбентах в виде фильтров;
- применение разработанных способов концентрирования в комбинированных методах определения благородных металлов в сочетании с ЭТААС, МС-ИСП, АЭС-ИСП, РФА.

Научная новизна работы

1. Разработан способ концентрирования Au(III), Pd(II), Pt(IV), Rh(III), Ir(IV) и Ru(IV) в условиях микроволнового нагрева комплексобразующим сорбентом ПОЛИОРГС 4 из солянокислых и азотнокислых растворов.
2. Получены данные по извлечению благородных металлов из солянокислых и азотнокислых растворов волокнистыми «наполненными» сорбентами ПОЛИОРГС 4-н, ПОЛИОРГС 17-н и ПОЛИОРГС 33-н и разработаны способы динамического концентрирования Au(III), Pd(II), Pt(IV) и Rh(III) для их последующего определения инструментальными методами.
3. Предложены схемы комбинированных методов определения благородных металлов с использованием новых приемов концентрирования и современных методов определения (ЭТААС, МС-ИСП, АЭС-ИСП, РФА).

Практическая значимость работы. Разработаны новые приемы пробоподготовки при определении благородных металлов, включающие сорбционное концентрирование комплексобразующими сорбентами ПОЛИОРГС: концентрирование Au(III), Pd(II), Pt(IV), Rh(III), Ir(IV) и Ru(IV) мелкодисперсным сорбентом ПОЛИОРГС 4 в условиях микроволнового нагрева и динамическое концентрирование Au(III), Pd(II), Pt(IV) и Rh(III) волокнистыми «наполненными» сорбентами ПОЛИОРГС 4-н, ПОЛИОРГС 17-н и ПОЛИОРГС 33-н. Предложены схемы комбинированных методов определения благородных металлов с использованием новых приемов пробоподготовки и показана эффективность разработанных способов концентрирования при определении микроколичеств благородных металлов методами ЭТААС, МС-ИСП, АЭС-ИСП, РФА на примере анализа стандартных образцов состава различных руд, природных и промышленных объектов, фармацевтических препаратов и др.

Положения, выносимые на защиту:

- результаты изучения воздействия микроволнового излучения на концентрирование благородных металлов комплексобразующими сорбентами ПОЛИОРГС 4 и ПОЛИОРГС 3 и способы группового концентрирования благородных металлов сорбентом ПОЛИОРГС 4 из растворов HCl и HNO₃;
- результаты изучения сорбционного концентрирования благородных металлов волокнистыми «наполненными» сорбентами ПОЛИОРГС 4-н, ПОЛИОРГС 17-н и

ПОЛИОРГС 33-н и способы динамического концентрирования Au(III), Pd(II) и Pt(IV) из растворов HCl сорбентами ПОЛИОРГС 4-н, ПОЛИОРГС 17-н и концентрирования Pd(II) из растворов HNO₃ сорбентом ПОЛИОРГС 33-н;

- способ микроволнового разложения сорбентов ПОЛИОРГС в азотной кислоте в микроволновой печи для последующего определения благородных металлов инструментальными методами;

- схемы комбинированных методов определения благородных металлов с использованием новых приемов пробоподготовки при определении методами ЭТААС, ПААС, МС-ИСП, АЭС-ИСП, РФА и результаты использования разработанных способов концентрирования при определении благородных металлов в стандартных образцах состава, природных и промышленных объектах и фармацевтических препаратах.

Апробация работы. Основные результаты работы доложены на XVIII Международной Чернявской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов (Москва, 2006), International Congress on Analytical Sciences (ICAS-2006, Moscow), Международном симпозиуме «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» (Краснодар, 2005), Всероссийской конференции «Благородные металлы Сибири и Дальнего Востока» (Иркутск, 2005), International Conference «Trends in Sample Preparation» (Graz, Austria, 2004), Всероссийской конференции по аналитической химии «Аналитика России» (Москва, 2004), VII Всероссийской конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока» (Новосибирск, 2004), X Международной конференции «Физико-химические основы ионообменных процессов» (Воронеж, 2004)

Диссертационная работа выполнена в соответствии с планом НИР по направлению «Аналитическая химия» при поддержке Фонда содействия отечественной науке (грант «Лучшие аспиранты РАН») и Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 06-03-32117 и 03-03-32923).

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы (глава 1), экспериментальной части (главы 2 – 5), выводов и списка литературы. Работа изложена на 112 страницах машинописного текста, содержит 23 таблицы, 12 рисунков и 239 литературных ссылок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В обзоре литературы рассмотрены работы по применению комбинированных методов определения благородных металлов, включающих сорбционное концентрирование комплексобразующими, анионообменными и другими сорбентами. Приведены характеристики используемых сорбентов, способы выполнения сорбционного концентрирования и подготовки концентрата к последующему определению благородных металлов инструментальными методами. Обсуждены особенности ЭТААС, ПААС, АЭС-ИСП, МС-ИСП методов при определении благородных металлов в различных объектах. Приведены примеры сорбционного концентрирования в комбинированных методах определения благородных металлов, опубликованные за период 1996 – 2005 гг. Отмечена необходимость совершенствования пробоподготовки при определении микроколичеств благородных металлов в объектах сложного состава.

Используемые растворы, сорбенты, методика эксперимента и оборудование

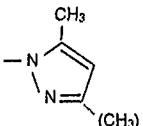
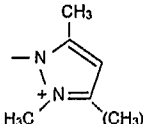
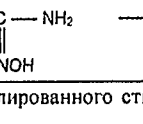
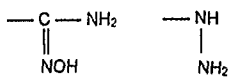
Растворы благородных металлов с концентрацией 1 – 3 мг/мл получали растворением точных навесок HAuCl_4 , PdCl_2 , $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$, RhCl_3 , $(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_6]$ квалификации ч. в 6 М HCl . Использовали также стандартные растворы Au(III) , Pd(II) , Pt(IV) , Rh(III) и Ir(IV) с концентрацией 1 мг/мл в 3 – 10 %-ной HCl фирмы «SIGMA» (Германия); растворы нитрата палладия(II) (4.97 г/л в 1 М HNO_3) и нитрата родия(III) (5.24 г/л в 2 М HNO_3) ОАО «Аурат» (Московский химический завод им. Войкова). Перед сорбцией исходные растворы разбавляли соляной или азотной кислотами соответствующей концентрации, приготовленными из конц. HCl и HNO_3 квалификации х.ч. и осч. Концентрация металлов в модельных растворах составляла 0.5 – 20 мкг/мл, концентрация кислот HCl и HNO_3 – 1 – 4 М.

В работе использовали полимерные комплексобразующие сорбенты марки ПОЛИОРГС: мелкодисперсные сорбенты ПОЛИОРГС 3 и ПОЛИОРГС 4 и волокнистые «наполненные» сорбенты ПОЛИОРГС 4-н, ПОЛИОРГС 17-н и ПОЛИОРГС 33-н (в качестве наполнителей использовали сорбенты ПОЛИОРГС 4, ПОЛИОРГС 17 и ПОЛИОРГС 33). В табл. 1 приведены характеристики и комплексобразующие группы используемых сорбентов.

Сорбенты ПОЛИОРГС 3, ПОЛИОРГС 4 и наполнители сорбентов ПОЛИОРГС 4-н, ПОЛИОРГС 17-н и ПОЛИОРГС 33-н синтезированы в ГЕОХИ РАН. Волокнистые «наполненные» сорбенты изготовлены по специальной техно-

логии во ВНИИСВ (г. Тверь) и представляют собой нетканое полотно из тонких пористых полиакрилонитрильных волокон, внутри которых прочно удерживается наполнитель. Мелкодисперсные сорбенты и волокнистые «наполненные» сорбенты использовали для проведения сорбции в статическом и динамическом режимах.

Таблица 1. Используемые сорбенты

Форма сорбента	Название сорбента	Комплексообразующие группы
Мелкодисперсный порошок размер частиц 30 – 100 мкм	ПОЛИОРГС 3 *	
	ПОЛИОРГС 4 *	
Волокнистый «наполненный» материал толщина нити 30 – 100 мкм, размер частиц наполнителя 10 – 30 мкм, степень наполнения 50 %, поверхностная плотность 80 – 120 г/м ²	ПОЛИОРГС 4-н *	
	ПОЛИОРГС 17-н *	
	ПОЛИОРГС 33-н **	

Примечание: *) на основе гранулированного сополимера хлорметилированного стирола и дивинилбензола (10 %) макропористой структуры,

**) на основе порошкообразного сополимера акрилонитрила и метакрилата (9%).

Изучение сорбции в статических условиях проводили при комнатной температуре (20 – 25 °С), при термическом нагреве (кипячение раствора с сорбентом. ~ 100 °С) и при микроволновом нагреве в закрытых тефлоновых сосудах (120 – 140 °С). Объем раствора составлял 25 или 50 мл, соотношение объема раствора (V, мл) к массе сорбента (m, г) составляло 500 или 1000. Сорбент массой от 0.025 до 0.050 г выдерживали в течение 15 мин в растворе соляной или азотной кислоты соответствующей концентрации для набухания и затем помещали в раствор, содержащий исследуемые металлы. При комнатной температуре раствор с сорбентом перемешивали на шейкере, при термическом нагреве – кипятили на электроплитке, при микроволновом нагреве раствор с сорбентом помещали в микроволновую печь. Время концентрирования составляло 10 – 120 мин.

Изучение сорбции в динамических условиях проводили при комнатной температуре пропусканием раствора через слой волокнистого «наполненного» сор-

бента в виде дисков (фильтров). Диски диаметром 2.5 – 4.0 см и общей массой 0.04 – 0.40 г предварительно выдерживали в течение 15 мин в растворе соляной или азотной кислоты соответствующей концентрации для набухания и затем укладывали на перфорированную поверхность в специальную ячейку (без закрепления слоя). Высота слоя сорбента в набухшем состоянии составляла 0.08 – 0.32 см. Раствор объемом 25 – 100 мл, содержащий исследуемые металлы, прокачивали с помощью перистальтического насоса по каплям в центр диска. Скорость пропускания раствора составляла 0.25 – 4 мл/мин.

Подготовка концентрата к определению. После концентрирования сорбент растворяли или выполняли определение непосредственно на твердой фазе. Растворение сорбента проводили в микроволновой печи при 240 °С в смеси конц. HNO_3 с водой. При термическом нагреве сорбент разлагали кипячением со смесью кислот $\text{HNO}_3:\text{HClO}_4:\text{H}_2\text{SO}_4 = 2:1:1$. В отдельных экспериментах сорбент озоляли в муфеле при 400 – 500 °С, растворяли остаток в смеси $\text{HCl}:\text{HNO}_3 = 3:1$ и после выпаривания – в 1 М HCl . Для определения металлов на твердой фазе диски сорбента высушивали на воздухе и прессовали; тонкий слой сорбента использовали для определения без прессования.

Анализируемые образцы: международный стандартный образец состава платиновой руды SARM - 7B, стандартные образцы состава сульфидных медно-никелевых руд BT - 1 и ВП - 1, никелевого концентрата КН - 1, «хвостов» обогащения ХО-1, пирротиновой руды РП-4 и «хвостов» флотации золотомышьяковистой углеродсодержащей сульфидной руды (СОП ЗСХ-2-99), стандартные образцы благородных металлов на медной основе ГСО №№ 931-76, 934-76 и фармацевтические препараты на основе лактозы растворяли в смеси кислот ($\text{HCl}+\text{HNO}_3+\text{HF}$) или в конц. HNO_3 при нагревании или в микроволновой печи. Для концентрирования готовили растворы в 1 М HCl или 1 М HNO_3 .

Определение концентрации металлов проводили в растворах до и после сорбции методами ЭТААС, АЭС-ИСП и спектрофотометрическим методом, а также в фазе сорбента после сорбции методом РФА. Степень извлечения рассчитывали по соотношению количества металлов в фазе сорбента и в исходном растворе.

Аппаратура. Определение методом ЭТААС проводили на спектрометре «SOLAAR MQZ» (Thermo Electron Corp., USA) с зеemanовской (для Au, Pd и Pt) и дейтериевой (для Rh, Ir и Ru) коррекцией фонового поглощения. В качестве источ-

ников излучения использовали лампы с полым катодом на золото, палладий, платину, родий, иридий, рутений. Сигнал измеряли по высоте пика; использовали графитовые печи с пиропокрытием.

Определение методом АЭС-ИСП проводили на спектрометре «IRIS Intrepid II XDL» (Thermo Electron Corp., USA) с радиальным и аксиальным наблюдением.

Определение методом РФА проводили на волновом спектрометре «Axios Advanced» (PANalytical (Philips Analytical), Голландия), оснащенном рентгеновской трубкой с Rh-анодом мощностью до 4 кВт и кристалл-анализатором LiF 220. В отдельных экспериментах использовали кристалл-дифракционный сканирующий спектрометр «Спектроскан-У» (Санкт-Петербург, Россия) с молибденовым анодом (4 Вт).

Спектрофотометрическое определение проводили на спектрофотометре «Specord M 40» (Karl Zeiss, Германия) в присутствии хлорида олова. Оптическую плотность окрашенных соединений палладия, платины и родия измеряли в кюветах с толщиной слоя поглощения 5 см.

В экспериментах использовали микроволновую печь «MARS-5» (CEM Corp., USA) мощностью 1200 Вт, снабженную закрытыми сосудами XP-1500 Plus (тефлон[®] TFM) емкостью 100 мл, рассчитанными для работы при температуре до 300 °С под давлением до 100 атм. Микроволновая печь «MARS-5» оборудована оптоволоконным зондом RTP-300 Plus для измерения температуры (с погрешностью определения $\Delta T = 2$ °С) и датчиком контроля давления ESP-1500 Plus. В отдельных экспериментах использовали микроволновую печь «MDS-2000» (CEM Corp., USA).

Для прокачивания раствора через слой сорбента использовали перистальтические насосы «Росаналит» (Россия) и «PP 304» (Zalimp, Польша); для перемешивания раствора с сорбентом использовали шейкер «Labotec» (Польша); для озолечения сорбентов использовали камерную электропечь «Термикс-СНОЛ-2.2,5.1.8/10-ИЗ» (Россия) мощностью 2,5 кВт.

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ СОРБЕНТОМ ПОЛИОРГС 4 В УСЛОВИЯХ МИКРОВОЛНОВОГО НАГРЕВА

Ранее на примере сорбции Pd(II), Pt(IV) и Rh(III) сорбентом ПОЛИОРГС 4 из солянокислых растворов была показана возможность повышения эффективности сорбции под воздействием микроволнового излучения в открытых сосудах. В данной работе изучено концентрирование Au(III), Pd(II), Pt(IV), Rh(III), Ir(IV) и Ru(IV) из солянокислых и азотнокислых растворов в условиях микроволнового нагрева с

использованием закрытых систем. Для этого были выбраны сорбенты ПОЛИОРГС 4 (с 3(5)-метилпиразольными группами) и ПОЛИОРГС 3 (с имидазольными группами), полученные на полимерной матрице сополимера стирола с дивинилбензолом и обладающие достаточной термической и химической устойчивостью в кислых растворах при высоких температурах в микроволновом поле.

Изучение сорбции благородных металлов из растворов HCl и выбор условий концентрирования

Предварительные эксперименты по концентрированию благородных металлов из 1 М HCl сорбентом ПОЛИОРГС 4 при комнатной температуре и при термическом нагреве показали, что золото и палладий полностью сорбируются при комнатной температуре за время контакта раствора с сорбентом 15 мин, полное извлечение платины достигается при нагревании в течение 30 – 60 мин, количественное извлечение родия, иридия и рутения достигается в течение 2-х ч. Изучение влияния микроволнового излучения в зависимости от времени контакта фаз и температуры проводили на примере сорбции Rh(III) как наиболее труднсорбируемого металла платиновой группы. Экспериментальные данные по извлечению родия в условиях микроволнового нагрева приведены в табл. 2.

Таблица 2. Концентрирование Rh(III) в условиях микроволнового нагрева при различных температурах и времени контакта фаз
1М HCl, ПОЛИОРГС 4, объем раствора 50 мл, масса сорбента 0.05 г

Время контакта, мин	Степень извлечения, %		
	120 °C	130 °C	140 °C
10	54	70	-
15	67	90	72
30	76	92	65
60	91	96	-

Полученные данные показали, что максимальная степень извлечения родия сорбентом ПОЛИОРГС 4 за время контакта фаз 15 мин достигается при 130 °C; при 140 °C степень извлечения родия существенно снижается, что, вероятно, связано с частичной деструкцией сорбента. Повышение степени извлечения родия и сокращение времени концентрирования под воздействием микроволнового излучения, по-видимому, обусловлено как тепловыми, так и нетепловыми эффектами. Большой вклад вносит высокая температура (130 °C), достигаемая при проведении сорбции в закрытой системе при повышенном давлении. Кроме того, воздействие

электромагнитного поля может приводить к разрушению гидратных оболочек ионов, лабильзации внутренней координационной сферы комплексов родия в растворе, устранять стерические препятствия и, таким образом, облегчать взаимодействие металла с функциональными группами сорбента ПОЛИОРГС 4.

В условиях наиболее полного извлечения родия проведены эксперименты по концентрированию других благородных металлов. Полученные данные приведены в табл. 3.

Таблица 3. Концентрирование благородных металлов в условиях микроволнового нагрева

1М HCl, ПОЛИОРГС 4, объем раствора 50 мл, масса сорбента 0.05 г, 130 °С, время контакта фаз 15 мин

Металл	Au(III)	Pd(II)	Pt(IV)	Rh(III)	Ir(IV)	Ru(IV)
Степень извлечения, %	100	100	98	90	99	80

Результаты изучения концентрирования благородных металлов сорбентом ПОЛИОРГС 4 под воздействием микроволнового излучения и данные, полученные ранее по концентрированию благородных металлов в обычных условиях, представлены на рис. 1. На основании проведенных исследований сделан вывод, что в условиях микроволнового нагрева в течение 15 мин достигается групповое концентрирование благородных металлов из растворов 1 М HCl.

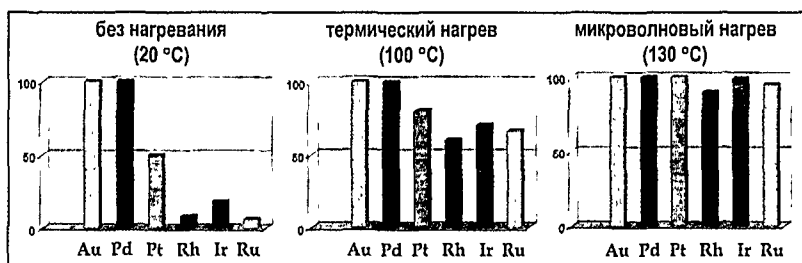


Рис. 1. Степень извлечения (%) благородных металлов мелкодисперсным сорбентом ПОЛИОРГС 4 из солянокислых растворов; 1 М HCl, время контакта фаз 15 мин, объем раствора 50 мл, масса сорбента 0.05 г

Выбраны условия группового концентрирования Au(III), Pd(II), Pt(IV), Rh(III), Ir(IV) и Ru(IV) сорбентом ПОЛИОРГС 4 из растворов 1 М HCl под воздействием микроволнового излучения: объем раствора 50 мл, масса сорбента 0.05 г, 130 °С, время контакта фаз 15 мин.

Изучение сорбции благородных металлов из растворов HNO_3 и выбор условий концентрирования

Концентрирование благородных металлов из азотнокислых растворов представляет интерес, поскольку при растворении анализируемых образцов, особенно с высоким содержанием органических веществ, часто используется азотная кислота. Однако сорбционное концентрирование благородных металлов из азотнокислых растворов используется редко. Возможность применения сорбентов ПОЛИОРГС для этих целей ранее не изучалась.

Проведенные эксперименты по концентрированию благородных металлов сорбентом ПОЛИОРГС 4 из растворов HNO_3 показали, что золото и палладий практически полностью сорбируются при комнатной температуре в широком диапазоне концентраций азотной кислоты. Степень извлечения платины существенно уменьшается с увеличением концентрации HNO_3 . Родий, иридий и рутений при комнатной температуре не сорбируются, а при нагревании их извлечение не превышает 30 %. Изучение влияния микроволнового излучения на степень извлечения благородных металлов проводили из растворов 1 М HNO_3 на примере сорбции платины и родия. Проведены эксперименты по извлечению этих элементов в условиях, выбранных для концентрирования благородных металлов из растворов 1 М HCl : 130 °С, время контакта фаз 15 мин. Установлено, что степень извлечения платины и родия при этом существенно возрастает: до 100 % и 86 % соответственно. В этих же условиях получены данные по степени извлечения других благородных металлов (табл. 4).

Таблица 4. Концентрирование благородных металлов
под воздействием микроволнового излучения

*1М HNO_3 , ПОЛИОРГС 4, объем раствора 50 мл, масса сорбента 0.05 г,
130 °С, время контакта фаз 15 мин*

Металл	Au(III)	Pd(II)	Pt(IV)	Rh(III)	Ir(IV)	Ru(IV)
Степень извлечения, %	100	100	98	86	75	36

Как показывают приведенные данные, в выбранных условиях иридий и рутений сорбируются не полностью. Возможно, это связано с тем, что в азотнокислых растворах иридий и рутений образуют комплексные формы, слабо взаимодействующие с функциональными группами сорбента ПОЛИОРГС 4, и для их лабильзации требуется более высокая температура или более длительное время контакта фаз, что может привести к частичному разложению сорбента.

Сравнительные данные по концентрированию благородных металлов в различных условиях приведены на рис. 2.

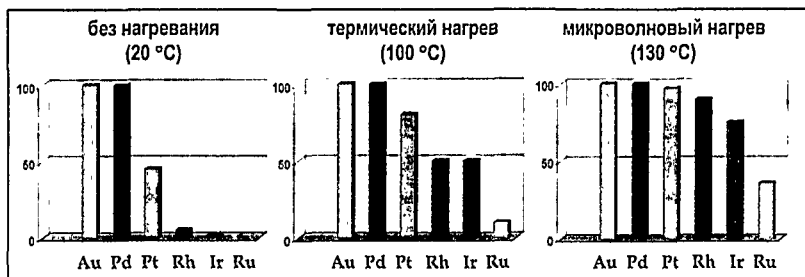


Рис. 2. Степень извлечения (%) благородных металлов мелкодисперсным сорбентом ПОЛИОРГС 4 из азотнокислых растворов; 1М HNO_3 , время контакта фаз 15 мин, объем раствора 50 мл, масса сорбента 0.05 г

На основании полученных данных выбраны условия группового концентрирования Au(III) , Pd(II) , Pt(IV) и Rh(III) из растворов 1 М HNO_3 сорбентом ПОЛИОРГС 4 под воздействием микроволнового излучения: объем раствора 50 мл, масса сорбента 0.05 г, 130 °C, время контакта фаз 15 мин.

Изучение влияния микроволнового излучения на концентрирование благородных металлов сорбентом ПОЛИОРГС 4 показало, что их количественное извлечение достигается в течение 15 мин при 130 °C при использовании закрытых сосудов. Выбраны условия концентрирования Au(III) , Pd(II) , Pt(IV) , Rh(III) , Ir(IV) и Ru(IV) из растворов 1 М HCl и концентрирования Au(III) , Pd(II) , Pt(IV) и Rh(III) из растворов 1 М HNO_3 .

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ВОЛОКНИСТЫМИ «НАПОЛНЕННЫМИ» СОРБЕНТАМИ ПОЛИОРГС

Волокнистые «наполненные» материалы в отличие от других типов волокнистых сорбентов представляют собой композицию из двух полимеров: тонких пористых полиакрилонитрильных волокон и мелкодисперсного наполнителя. Волокнистые «наполненные» сорбенты ПОЛИОРГС характеризуются высокой селективностью по отношению к благородным металлам, хорошими кинетическими свойствами и удобной для применения формой в виде нетканого полотна. Наиболее полно изучены свойства сорбентов ПОЛИОРГС 17-н для концентрирования Pd(II) и Pt(IV) и сорбента ПОЛИОРГС 33-н для концентрирования Pd(II) из солянокислых растворов. В данной работе изучено поведение Au(III) , Pd(II) , Pt(IV) , Rh(III) , Ir(IV)

и Ru(IV) при сорбции в статических и динамических условиях сорбентами ПОЛИОРГС 4-н и ПОЛИОРГС 17-н из солянокислых и азотнокислых растворов. Изучена также сорбция Pd(II) сорбентом ПОЛИОРГС 33-н из азотнокислых растворов.

Изучение сорбции благородных металлов сорбентами ПОЛИОРГС 4-н и ПОЛИОРГС 17-н из растворов HCl

Ранее было показано, что золото, платина и палладий полностью сорбируются из растворов 1 – 3 М HCl сорбентами ПОЛИОРГС 4-н и ПОЛИОРГС 17-н в статических условиях. Исследована также сорбция платины и палладия из солянокислых растворов сорбентами ПОЛИОРГС 4-н, ПОЛИОРГС 17-н и ПОЛИОРГС 33-н в динамических условиях. В данной работе изучено поведение родия, иридия и рутения при сорбции из растворов 1 М HCl сорбентами ПОЛИОРГС 4-н и ПОЛИОРГС 17-н при комнатной температуре и при нагревании (~100 °C). Установлено, что Rh(III), Ir(IV) и Ru(IV), присутствующие в солянокислых растворах в виде кинетически инертных комплексов, практически не сорбируются сорбентами ПОЛИОРГС в обычных условиях, а при нагревании степень их извлечения не превышает 40 %.

С целью повышения степени извлечения родия была изучена сорбция Rh(III) в присутствии хлорида олова. Из литературных данных известно, что извлечение родия из солянокислых растворов в присутствии SnCl_2 существенно повышается. Например, при использовании анионообменных сорбентов, модифицированного хитозана, полиуретановых пен и других сорбентов извлечение родия в присутствии SnCl_2 повышается до 80 – 100 %. По мнению авторов, это обусловлено образованием оловохлоридных анионных комплексов родия, являющихся более лабильными при сорбции и экстракции. При этом отмечено, степень извлечения родия зависит от концентрации SnCl_2 в растворе. Эксперименты по концентрированию родия сорбентами ПОЛИОРГС 4-н и ПОЛИОРГС 17-н в присутствии SnCl_2 показали, что при добавлении в раствор хлорида олова степень извлечения Rh(III) существенно возрастает. Наиболее полное извлечение родия обеспечивается при концентрации $\text{SnCl}_2 \geq 0.05$ М. Изучено также влияние хлорида олова на концентрирование платины и палладия при сорбции сорбентом ПОЛИОРГС 17-н. Установлено, что SnCl_2 практически не влияет на извлечение платины, а степень извлечения палладия существенно уменьшается. Сорбцию иридия и рутения в присутствии SnCl_2 не исследовали, поскольку в этих условиях возможно восстановление Ir(IV) и Ru(IV), что существенно уменьшает степень их извлечения сорбентами ПОЛИОРГС.

Изучение сорбции благородных металлов в динамическом режиме проводили в условиях, выбранных ранее для концентрирования Pd(II) и Pt(IV): 1 М HCl, объем раствора 100 мл, масса сорбента (m) 0.16 – 0.36 г (4 фильтра диаметром 2.5 см или 3 фильтра диаметром 4 см), высота слоя 0.24 – 0.32 см, скорость пропускания раствора 1 – 2 мл/мин. В табл. 5 приведены результаты по извлечению Pd(II), Pt(IV), Rh(III) и Au(III) в этих условиях. Поскольку полное концентрирование родия достигается только в присутствии хлорида олова, при необходимости группового концентрирования благородных металлов в динамических условиях вначале раствор пропускают через слой сорбента ПОЛИОРГС 4-н или ПОЛИОРГС 17-н для концентрирования Au(III), Pd(II) и Pt(IV), затем к эффлюенту добавляют хлорид олова до 0.1 М SnCl_2 и пропускают раствор через тот же или другой слой сорбента для концентрирования родия.

Таблица 5. Концентрирование благородных металлов сорбентами ПОЛИОРГС 4-н и ПОЛИОРГС 17-н в динамическом режиме
1М HCl, объем раствора 100 мл, $[Me]=2$ мкг/мл,
скорость пропускания раствора 1-2 мл/мин

Сорбент	Количество фильтров	Степень извлечения, %			
		Au(III)	Pd(II)	Pt(IV)	Rh(III)*
ПОЛИОРГС 4-н	4 фильтра Ø 2.5 см ($m = 0.16$ г)	97	96	95	90
	3 фильтра Ø 4 см ($m = 0.36$ г)	98	100	98	98
ПОЛИОРГС 17-н	4 фильтра Ø 2.5 см ($m = 0.16$ г)	99	97	98	98
	3 фильтра Ø 4 см ($m = 0.36$ г)	99	99	99	100

*) в присутствии 0.1 М SnCl_2 ,

На основании изучения сорбции благородных металлов волокнистыми «наполненными» сорбентами в статических и динамических условиях показана возможность концентрирования Au(III), Pd(II), Pt(IV) и Rh(III) из растворов 1 М HCl сорбентами ПОЛИОРГС 4-н и ПОЛИОРГС 17-н в динамическом режиме.

Изучение сорбции благородных металлов сорбентами ПОЛИОРГС 4-н, ПОЛИОРГС 17-н и ПОЛИОРГС 33-н из растворов HNO_3

Сорбция благородных металлов волокнистыми «наполненными» сорбентами ПОЛИОРГС из азотнокислых растворов ранее не исследовалась. Изучение поведения золота, палладия и платины при сорбции сорбентами ПОЛИОРГС 4-н и ПОЛИОРГС 17-н из растворов 1 – 3 М HNO_3 показало, что золото и палладий пол-

ностью сорбируются при комнатной температуре, а наиболее полное извлечение платины достигается из растворов 1 М HNO_3 только при нагревании в течение 1 ч. В связи с этим эксперименты по динамическому концентрированию из азотнокислых растворов проводили на примере Au(III) и Pd(II). В табл. 6 приведены результаты по динамическому концентрированию Au(III) и Pd(II) сорбентами ПОЛИОРГС 4-н и ПОЛИОРГС 17-н из азотнокислых и смешанных растворов $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$.

Таблица 6. Концентрирование Au(III) и Pd(II) сорбентами ПОЛИОРГС 4-н и ПОЛИОРГС 17-н в динамическом режиме
Объем раствора 25 мл, масса сорбента 0.04 г. (1 фильтр \varnothing 2.5 см),
скорость пропускания раствора 0.25 мл/мин, $[\text{Me}] = 1 \text{ мкг/мл}$

Раствор	Степень извлечения, %			
	ПОЛИОРГС 4-н		ПОЛИОРГС 17-н	
	Au(III)	Pd(II)	Au(III)	Pd(II)
1М HNO_3	86	99	90	100
3М HNO_3	90	99	98	99
1М $\text{HNO}_3 + 1\text{М HCl}$	95	98	95	99
1.2М $\text{HNO}_3 + 3.6\text{М HCl}$	98	100	99	98
3.6М $\text{HNO}_3 + 1.2\text{М HCl}$	98	100	98	100

Полученные данные показали возможность концентрирования золота и палладия как из азотнокислых, так и смешанных растворов, что позволяет проводить их концентрирование непосредственно из растворов, получаемых после разложения анализируемых образцов в азотной кислоте или растворах $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ (например, при использовании для разложения царской водки или «обратной» царской водки).

Для извлечения палладия из азотнокислых растворов использовали также сорбент ПОЛИОРГС 33-н, обладающий селективностью по отношению к Pd(II) при сорбции из солянокислых растворов. Проведенные эксперименты по сорбции палладия из азотнокислых растворов показали, что сорбент ПОЛИОРГС 33-н полностью извлекает палладий из 1 – 2 М HNO_3 и обладает хорошими кинетическими свойствами: полное концентрирование палладия достигается за время контакта фаз 15 мин. Это позволяет использовать сорбент ПОЛИОРГС 33-н для динамического концентрирования палладия. В табл. 7 представлены результаты по концентрированию палладия в динамическом режиме из азотнокислых растворов различного объема (25 – 1000 мл) при скорости пропускания раствора 1 – 4 мл/мин.

Таблица 7. Степень извлечения (%) Pd(II) сорбентом ПОЛИОРГС 33-н из азотнокислых растворов в динамическом режиме

1 – 2 М HNO₃, диаметр фильтра 2.5 см

Условия концентрирования			Степень извлечения, %
Масса сорбента, г (количество фильтров)	Объем раствора, мл	Скорость пропускания раствора, мл/мин	
0.05 (1)	25	1 – 2	100
	50		99
	100		99
0.10 – 0.12 (2)	100	1 – 2	98
	200		96
0.16 – 0.18 (3)	800*	3 – 4	94
	1000*		95

Полученные данные показали возможность полного извлечения палладия из азотнокислых растворов на фильтрах сорбента ПОЛИОРГС 33-н в динамических условиях, что может быть использовано для концентрирования палладия из растворов, полученных после растворения анализируемых образцов в азотной кислоте.

ПРИМЕНЕНИЕ РАЗРАБОТАННЫХ СПОСОБОВ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ В КОМБИНИРОВАННЫХ МЕТОДАХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Использованные в данной работе сорбенты ПОЛИОРГС 4, ПОЛИОРГС 4-н, ПОЛИОРГС 17-н и ПОЛИОРГС 33-н характеризуются высокой селективностью по отношению к благородным металлам. Так, на примере концентрирования сорбентом ПОЛИОРГС 17-н при определении благородных металлов в продуктах переработки медно-никелевых руд ранее было показано, что содержание Fe, Cu, Ni и других макрокомпонентов в сорбенте после концентрирования не превышает 0.1 мкг/мл. Это позволяет избежать мешающего влияния сопутствующих элементов при определении микроколичеств благородных металлов инструментальными методами. Разработанные методики сорбционного концентрирования благородных металлов в условиях микроволнового нагрева и с использованием волокнистых «наполненных» сорбентов характеризуются экспрессностью и простотой выполнения.

На основе разработанных способов концентрирования предложены схемы комбинированных методов определения благородных металлов в сочетании с

ЭТААС, ПААС, МС-ИСП, АЭС-ИСП и РФА, которые были опробованы при определении благородных металлов в стандартных образцах состава различных руд, промышленных продуктах и других объектах. Схемы включают растворение анализируемого образца, концентрирование сорбентами ПОЛИОРГС и способы подготовки концентрата к последующему определению. Для разложения сорбентов могут быть использованы традиционные методы: озоление сорбента с последующим растворением остатка или кипячение сорбента со смесью кислот («мокрое» озоление). В данной работе применен экспрессный и простой способ разложения сорбентов в микроволновой печи в азотной кислоте. Определение благородных металлов после концентрирования может проводиться в растворе после разложения сорбента или непосредственно на волокнистых «наполненных» сорбентах методом РФА, а также известным приемом дозирования суспензии сорбента в атоизатор при определении методом ЭТААС.

Концентрирование Au(III), Pd(II), Pt(IV), Rh(III) и Ir(IV) сорбентом ПОЛИОРГС 4 в условиях микроволнового нагрева при их определении методами ЭТААС и АЭС-ИСП

Концентрирование благородных металлов под воздействием микроволнового излучения использовали при анализе международного стандартного образца платиновой руды SARM-7B, стандартных образцов сульфидной медно-никелевой руды ВТ-1 и сплавов на медной основе ГСО №№ 931-76, 934-76. Для анализа использовали образцы массой 1 г, которые растворяли в кислотах известными способами. После растворения и кипячения растворов с «царской водкой» и конц. HCl полученный раствор в 1 М HCl объемом 50 мл помещали в тефлоновый сосуд, добавляли мелкодисперсный сорбент ПОЛИОРГС 4 массой 0.05 г, закрывали сосуд и помещали в микроволновую печь. Раствор с сорбентом выдерживали в течение 15 мин при температуре 130 °С. После концентрирования благородных металлов сорбент отделяли от раствора и растворяли в 6 мл конц. HNO₃ (с добавлением 2 мл воды) в микроволновой печи при температуре 240 °С или озолляли в муфельной печи при температуре 400 – 500 °С. В полученных после разложения сорбентов растворах определяли благородные металлы методами ЭТААС и АЭС-ИСП. При определении благородных металлов в сплавах на медной основе образцы массой 0.2 г растворяли в конц. HNO₃ при нагревании и проводили концентрирование из раствора 1 М HNO₃ объемом 50 мл в условиях, приведенных выше. Результаты определения благородных металлов приведены в табл. 8.

Таблица 8. Результаты определения благородных металлов в стандартных образцах состава после концентрирования сорбентом ПОЛИОРГС 4 в условиях микроволнового нагрева (из 1 М HCl¹⁾ и 1 М HNO₃²⁾)

Образец	Метод определения	Найдено, $\text{с} \cdot 10^{-4} \%$, $n = 3$, $P = 0.95$				
		Au	Pd	Pt	Rh	Ir
SARM-7B ¹⁾	ЭТААС	$0.27 \pm 0.02^*$	$1.54 \pm 0.03^*$	$3.74 \pm 0.05^*$	$0.24 \pm 0.01^*$	$0.09 \pm 0.01^*$
		0.26 ± 0.01	1.56 ± 0.03	3.69 ± 0.08	0.23 ± 0.09	0.08 ± 0.04
BT-1 ¹⁾	ЭТААС	$0.26 \pm 0.04^*$	$6.40 \pm 0.45^*$	$2.55 \pm 0.34^*$	-	-
		0.22 ± 0.01	6.29 ± 0.59	2.30 ± 0.17	-	-
	АЭС-ИСП	0.30 ± 0.05	6.79 ± 0.15	2.44 ± 0.22	-	-
ГСО № 934-76 ²⁾	ЭТААС	$5.0 \pm 1.0^*$	$49 \pm 2^*$	$15 \pm 2^*$	$4.9 \pm 0.3^*$	$5.0 \pm 0.4^*$
		4.3 ± 1.4	49 ± 3	13 ± 1	4.7 ± 0.2	4.9 ± 0.7
ГСО № 931-76 ²⁾	АЭС-ИСП	$93 \pm 7^*$	$1000 \pm 100^*$	$300 \pm 20^*$	$100 \pm 10^*$	$90 \pm 10^*$
		94 ± 8	994 ± 13	308 ± 30	91 ± 5	89 ± 12

*) паспортные данные.

Удовлетворительное совпадение экспериментальных и паспортных данных показывает, что разработанный способ концентрирования сорбентом ПОЛИОРГС 4 в условиях микроволнового нагрева может быть применен при определении благородных металлов в различных объектах. Использование микроволнового излучения для концентрирования и растворения полученного концентрата упрощает пробоподготовку при определении благородных металлов инструментальными методами.

Концентрирование Au(III), Pd(II) и Pt(IV) сорбентом ПОЛИОРГС 17-н при их определении методами ЭТААС, МС-ИСП и АЭС-ИСП в природных и промышленных объектах

Концентрирование сорбентом ПОЛИОРГС 17-н было применено при анализе стандартных образцов пирротиновой руды РП-4, «хвостов» обогащения ХО-1, «хвостов» флотации золотомышьяковистой углеродсодержащей сульфидной руды (СОП ЗСХ-2-99) и углей. Анализируемые образцы массой 0.10 – 0.25 г растворяли в кислотах, образцы с высоким содержанием органических веществ растворяли в азотной кислоте в микроволновой печи. Полученные растворы переводили в 100 мл 1 М HCl и пропускали через слой сорбента ПОЛИОРГС 17-н массой 0.16 г (4 фильтра диаметром 2.5 см; высота слоя 0.03 см) со скоростью 1 мл/мин. После концентрирования благородных металлов сорбент разлагали в растворе конц.

HNO_3 с водой (6:2) при 240 °С в микроволновой печи. Раствор концентрата разбавляли водой до 10 мл и определяли благородные металлы методами ЭТААС, МС-ИСП и АЭС-ИСП. Полученные результаты приведены в табл. 9.

Таблица 9. Результаты определения благородных металлов в различных образцах после динамического концентрирования сорбентом ПОЛИОРГС 17-н (из 1 М НСl)

Образец	Найдено, с·10 ⁴ %, n = 3, P = 0.95			
	Метод определения	Au	Pd	Pt
«Хвосты» обогащения ХО-1 (стандартный образец состава)	АЭС-ИСП	0.07 ± 0.01*	0.84 ± 0.17*	0.43 ± 0.09*
		0.08 ± 0.01	0.78 ± 0.10	0.49 ± 0.09
Пирротиновая руда РП-4 (стандартный образец состава)	МС-ИСП	0.44 ± 0.07*	17.6 ± 0.6*	3.1 ± 0.3*
		0.38 ± 0.06	14.6 ± 0.8	3.1 ± 0.2
Уголь	ЭТААС	0.35 ± 0.06	2.40 ± 0.18	0.39 ± 0.08
	АЭС-ИСП	0.40 ± 0.03	2.24 ± 0.11	0.43 ± 0.08
	МС-ИСП	0.38 ± 0.05	2.33 ± 0.20	0.36 ± 0.04
«Хвосты» флотации золотомышьяковистой углеродсодержащей сульфидной руды (СОП ЗСХ-2-99)	МС-ИСП	-	-	0.80 ± 0.06*
		-	-	0.82 ± 0.05

*) паспортные данные.

Удовлетворительное совпадение экспериментальных и паспортных данных показывает, что концентрирование сорбентом ПОЛИОРГС 17-н в динамических условиях обеспечивает полное извлечение золота, палладия и платины и их отделение от матричных элементов и может быть использовано при анализе объектов сложного состава.

Концентрирование Au(III), Pd(II) и Pt(IV) сорбентом ПОЛИОРГС 4-н при их определении методом РФА в стандартных образцах состава

Концентрирование сорбентом ПОЛИОРГС 4-н применено при определении Au(III), Pd(II) и Pt(IV) в стандартных образцах платиновой руды SARM-7B, сульфидных медно-никелевых руд ВТ-1 и ВП-1, никелевого концентрата КН-1. Анализируемые образцы массой 1 г растворяли в кислотах, получали раствор объемом 100 мл в 1М НСl и пропускали через слой сорбента ПОЛИОРГС 4-н массой 0.3 г (3 фильтра диаметром 4 см, высота слоя 0.24 см) при скорости пропускания раствора 2 мл/мин. После концентрирования сорбент высушивали на воздухе, прессо-

вали и проводили определение непосредственно в фазе сорбента методом РФА. Полученные результаты приведены в табл. 10.

Таблица 10. Результаты РФА определения благородных металлов в стандартных образцах состава после динамического концентрирования сорбентом ПОЛИОРГС 4-н (из 1 М НСl)

Образец	Найдено, $\cdot 10^4$ %, $n = 3$, $P = 0.95$		
	Au	Pd	Pt
SARM-7B	$0.27 \pm 0.02^*$	$1.54 \pm 0.03^*$	$3.74 \pm 0.05^*$
	0.32 ± 0.05	1.26 ± 0.12	2.82 ± 0.07
BT-1	$0.26 \pm 0.04^*$	$6.40 \pm 0.45^*$	$2.55 \pm 0.34^*$
	0.32 ± 0.05	6.65 ± 0.09	2.41 ± 0.04
ВП-2	$0.27 \pm 0.06^*$	$6.63 \pm 0.45^*$	$2.64 \pm 0.34^*$
	0.29 ± 0.07	7.6 ± 0.2	2.21 ± 0.12
KH-1	$0.84 \pm 0.09^*$	$30.0 \pm 2.2^*$	$8.6 \pm 0.3^*$
	1.12 ± 0.09	26.6 ± 2.8	8.3 ± 0.3

*) паспортные данные.

Полученные данные показали, что разработанный способ концентрирования золота, палладия и платины сорбентом ПОЛИОРГС 4-н в динамических условиях может быть использован при их определении непосредственно на твердой фазе методом РФА, что существенно упрощает пробоподготовку.

Концентрирование Pd(II) сорбентом ПОЛИОРГС 33-н при определении методом РФА в фармацевтических препаратах

В связи с широким использованием платиновых металлов в фармацевтической промышленности актуальна разработка надежных методов определения малых содержаний этих элементов в лекарственных препаратах. На примере анализа лекарственных препаратов на основе лактозы нами было показано, что динамическое концентрирование сорбентом ПОЛИОРГС 33-н позволяет существенно снизить пределы обнаружения палладия методом РФА.

Предварительными экспериментами было установлено, что после разложения пробы в азотной кислоте при комнатной температуре и при нагревании палладий сорбируется не полностью. Вероятно, это связано с неполным разрушением комплексных или других форм палладия, содержащихся в исследуемых препаратах. В связи с этим для разложения анализируемых образцов использовали микро-

волновое излучение. Для этого 0.2-1 г препарата и 4-6 мл конц. HNO_3 помещали в микроволновую печь и проводили разложение в закрытых сосудах при температуре 240 °С. Затем раствор разбавляли водой до 50 – 100 мл и полученный раствор в 1 – 2 М HNO_3 пропускали через слой сорбента ПОЛИОРГС 33-н массой 0.05 – 0.10 г (1 или 2 фильтра диаметром 2.5 см, высота слоя 0.08 – 0.16 см) со скоростью 1 мл/мин. Определение проводили непосредственно на фильтрах сорбента методом РФА (без прессования). Полученные результаты приведены в табл. 11.

Таблица 11. Результаты определения палладия в фармацевтических препаратах после динамического концентрирования сорбентом ПОЛИОРГС 33-н (из 1 – 2 М HNO_3)

Образец	Найдено, $\text{с} \cdot 10^4 \%$, $n = 3$, $P = 0.95$	
	РФА	паспортные данные
1	36 ± 2	35 ± 1
2	8.2 ± 0.3	8.1 ± 0.1
3	9.0 ± 0.3	9.0 ± 0.1
4	1.0 ± 0.1	1.0 ± 0.1
5	111 ± 6	108 ± 3
6	67 ± 2	62 ± 2

Удовлетворительное совпадение экспериментальных и паспортных данных определения палладия показывает, что методика сорбционного концентрирования Pd(II) сорбентом ПОЛИОРГС 33-н из растворов азотной кислоты в динамических условиях и последующее определение палладия непосредственно на сорбенте позволяет определять низкие содержания палладия методом РФА.

ВЫВОДЫ

- 1) Изучено концентрирование Au(III) , Pd(II) , Pt(IV) , Rh(III) , Ir(IV) и Ru(III) сорбентами ПОЛИОРГС с целью повышения эффективности и экспрессности концентрирования благородных металлов при их определении инструментальными методами.
- 2) Изучено влияние микроволнового излучения на сорбционное концентрирование Au(III) , Pd(II) , Pt(IV) , Rh(III) , Ir(IV) и Ru(III) комплексообразующими сорбентами ПОЛИОРГС 3 и 4 из солянокислых и азотнокислых растворов с целью сокращения времени, необходимого для полного концентрирования благородных металлов, включая родий, иридий и рутений. Установлено, что при проведении

сорбции в микроволновой печи при 130 °С групповое концентрирование благородных металлов из растворов 1 М HCl и 1 М HNO₃ достигается в течение 15 мин. На основании полученных экспериментальных данных определены условия группового концентрирования благородных металлов сорбентом ПОЛИОРГС 4 в микроволновом поле.

- 3) Изучено концентрирование благородных металлов волокнистыми «наполненными» сорбентами ПОЛИОРГС 4-н, ПОЛИОРГС 17-н и ПОЛИОРГС 33-н в статических и динамических условиях из солянокислых, азотнокислых и смешанных растворов. Выбраны условия динамического концентрирования Au(III), Pd(II), Pt(IV) и Rh(III) из растворов HCl сорбентами ПОЛИОРГС 4-н и ПОЛИОРГС 17-н, концентрирования Au(III) и Pd(II) из растворов HNO₃ и смесей HCl + HNO₃ сорбентами ПОЛИОРГС 4-н и ПОЛИОРГС 17-н и концентрирования Pd(II) из растворов HNO₃ сорбентом ПОЛИОРГС 33-н.
- 4) Предложен способ микроволнового растворения сорбента в азотной кислоте после концентрирования благородных металлов для их последующего определения инструментальными методами.
- 5) На основании полученных экспериментальных данных предложены схемы комбинированных методов определения благородных металлов с использованием ЭТААС, ПААС, МС-ИСП, АЭС-ИСП и РФА, включающие разработанные способы концентрирования и способы подготовки сорбента к определению.
- 6) Получены результаты определения благородных металлов в стандартных образцах состава и некоторых природных и промышленных объектах с использованием разработанных способов концентрирования, позволяющих повысить эффективность и упростить схемы пробоподготовки при определении благородных металлов современными инструментальными методами.

Автор искренне признателен зав. лабораторией геохимии и аналитической химии благородных металлов ГЕОХИ РАН д.х.н. Ирине Витальевне Кубраковой за предоставление оборудования и материалов для проведения экспериментов, научные консультации и помощь при обсуждении результатов и зав. сектором рентгеноспектральных методов анализа ЦЛАВ ГЕОХИ РАН к.т.н. Ирме Адамовне Роциной за помощь при определении элементов методом РФА.

Основное содержание диссертации изложено в опубликованных работах:

- 1) Кубракова И.В., Мясоедова Г.В., Еремин С.А., Плетнев И.В., Моходоева О.Б., Морозова В.А., Хачатрян К.С. Подготовка проб в условиях микроволнового нагрева // Методы и объекты химического анализа. 2006. Т. 1. № 1. С. 25 – 34.
- 2) Кубракова И.В., Мясоедова Г.В., Шумская Т.В., Кудинова Т.Ф., Захарченко Е.А., Моходоева О.Б. Определение следов благородных металлов в природных объектах комбинированными методами // Журн. аналит. химии. 2005. Т. 60. № 5. С. 536 – 542.
- 3) Захарченко Е.А., Моходоева О.Б., Мясоедова Г.В. Использование волокнистых «наполненных» сорбентов для динамического концентрирования благородных металлов // Сорбционные и хроматографические процессы. 2005. Т. 5. № 5. С. 679 – 689.
- 4) Мясоедова Г.В., Захарченко Е.А., Моходоева О.Б., Кубракова И.В., Никашина В.А. Сорбционное концентрирование платиновых металлов «наполненными» волокнистыми сорбентами ПОЛИОРГС // Журн. аналит. химии. 2004. Т. 59. № 6. С. 604 – 608.
- 5) Mokhodoeva O.B., Zakharchenko E.A., Myasoedova G.V., Kubrakova I.V. Noble metal preconcentration using complexing sorbents in combination with instrumental methods // International Congress on Analytical Sciences (ICAS-2006), Moscow, Russia, June 25 – 30, 2006. Book of Abstracts. V. 2. P. 601.
- 6) Моходоева О.Б., Кубракова И.В., Мясоедова Г.В. Микроволновое концентрирование платиновых металлов и золота сорбентом ПОЛИОРГС 4 при определении инструментальными методами // XVIII Международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов, Москва, 9 – 13 октября 2006 г. Тез. докл. С. 11.
- 7) Моходоева О.Б., Мясоедова Г.В., Кубракова И.В. Концентрирование платиновых металлов и золота из азотнокислых растворов комплексобразующими сорбентами ПОЛИОРГС // XVIII Международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов, Москва, 9 – 13 октября 2006 г. Тез. докл. С. 78.
- 8) Захарченко Е.А., Рощина И.А., Моходоева О.Б., Мясоедова Г.В. Концентрирование и рентгенофлуоресцентное определение платиновых металлов и золота с использованием волокнистых «наполненных» сорбентов ПОЛИОРГС // XVIII

Международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов, Москва, 9 – 13 октября 2006 г. Тез. докл. С. 46.

- 9) *Моходоева О.Б., Мясоедова Г.В., Захарченко Е.А., Кубракова И.В.* Сорбционное концентрирование в комбинированных методах определения благородных металлов // Всероссийская конференция «Благородные металлы Сибири и Дальнего Востока», Иркутск, 3 – 7 октября 2005. Тез. докл. Т. 2. С. 231.
- 10) *Mokhodoeva O.B., Myasoedova G.V., Zakharchenko E.A.* Sorption methods of noble metal preconcentration. Recent approaches // International Conference «Trends in sample preparation 2004», Graz, Austria, July 04th – 07th, 2004. Book of Abstracts. P. 80.
- 11) *Мясоедова Г.В., Кубракова И.В., Захарченко Е.А., Моходоева О.Б.* Новые приемы использования комплексообразующих сорбентов в комбинированных методах определения благородных металлов // Всероссийская конференция «Аналитика России 2004», Москва, 27 сентября – 1 октября, 2004. Тез. докл. С. 49.
- 12) *Кубракова И.В., Мясоедова Г.В., Шумская Т.В., Захарченко Е.А., Моходоева О.Б., Кудинова Т.Ф.* Определение благородных металлов в природных и технологических объектах комбинированными методами: современные тенденции // VII Конференция «Аналитика Сибири и Дальнего Востока», Новосибирск, 11 – 16 октября, 2004. Тез. докл. Т. 2. С. 28.

и работах, принятых в печать:

- 1) *Моходоева О.Б., Мясоедова Г.В., Кубракова И.В.* Сорбционное концентрирование в комбинированных методах определения благородных металлов (обзор) // Журн. аналит. химии. 2007.
- 2) *Моходоева О.Б., Мясоедова Г.В., Кубракова И.В.* Концентрирование благородных металлов комплексообразующим сорбентом ПОЛИОРГС 4 под воздействием микроволнового излучения // Журн. аналит. химии. 2007. № 5.
- 3) *Galina V. Myasoedova, Irina V. Kubrakova, and Olga B. Mokhodoeva* Recent advances in the determination of noble metals using sorption preconcentration (review) // Analytical Sciences. 2007.

Отпечатано на ризографе
в ОНТИ ГЕОХИ РАН
Тираж 120 экз.

024793

2006A

24793