

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи



МАКСИМОВА ЮЛИЯ АЛЕКСАНДРОВНА

**ГРУППОВОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ
С ПРИМЕНЕНИЕМ НОВЫХ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ СОРБЕНТОВ И
ПОСЛЕДУЮЩИЙ АНАЛИЗ КОНЦЕНТРАТОВ МЕТОДАМИ
РФА-ПВО И МС-ИСП**

Специальность - 1.4.2 Аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени

кандидата химических наук

Москва – 2024

Работа выполнена на кафедре аналитической химии Химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова

Научные руководители: **Дубенский Александр Сергеевич**
кандидат химических наук

Официальные рецензенты: **Ревенко Анатолий Григорьевич,**
доктор технических наук,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт земной коры Сибирского отделения Российской академии наук, Центр коллективного пользования «Геодинамика и геохронология», ведущий научный сотрудник

Нестеренко Павел Николаевич
доктор химических наук, профессор,
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», химический факультет, кафедра физической химии, ведущий научный сотрудник

Федюнина Наталья Николаевна
кандидат химических наук,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук, лаборатория геохимии наночастиц, старший научный сотрудник

Защита диссертации состоится 24 апреля 2024 г. в 15 ч. 00 мин. на заседании диссертационного совета МГУ.014.5 Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова по адресу: 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, МГУ имени М.В.Ломоносова, Химический факультет, аудитория 446.

E-mail: dissovet02.00.02@mail.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В.Ломоносова (Ломоносовский просп. 27) и на сайте: <https://dissovet.msu.ru/dissertation/2912>

Автореферат разослан « » марта 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук

Ананьева И.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Ультраследовые содержания благородных металлов (БМ: Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Au) характерны для ультраосновных магматических горных пород, где их главными минералами-концентраторами являются сульфидные фазы, а также труднорастворяемые минералы хромит и оливин (в меньшей степени). Ультраосновные породы формируются в процессе частичного плавления вещества верхней мантии в различных условиях, отражающих разнообразие тектонических обстановок на Земле. Содержания БМ и оценка их соотношений используются в качестве косвенных критериев, отражающих условия формирования горных пород, поэтому необходимо групповое определение БМ на уровне ультраследовых концентраций в сложной по составу матрице растворов разложения горных пород.

Достоверное определение БМ на уровне 10^{-5} масс.% и ниже требует использования больших навесок (более 5 г), что, в сочетании с агрессивными реагентами для разложения, приводит к высокосолевому составу конечного раствора и, зачастую, невозможности его прямого ввода в высокочувствительное спектральное оборудование. Для решения этой проблемы требуется концентрирование аналитов, а сорбция — лучший вариант с точки зрения простоты исполнения и масштабирования при большом потоке образцов.

Разработка новых систем концентрирования БМ для последующего группового определения благородных металлов остается актуальной задачей. Обычно авторы исследований обращаются к сорбционному концентрированию с использованием N,S-содержащих сорбентов или N-содержащих сорбентов с протонируемыми алифатическими и ароматическими аминами. Сорбенты таких типов хорошо изучены. Многие методики сорбционного концентрирования БМ, предложенные и применявшиеся в начале 1990-2010 годах, сложно адаптировать в современных реалиях по разным причинам: от недоступности сорбентов до несовместимости условий извлечения с последующим определением на современном высокочувствительном оборудовании. Более современные предложения для аналитического использования недостаточно эффективны в отношении всей группы БМ или трудоемки и неоптимальны.

Сорбенты с функциональными группами квартеризованных ароматических гетероциклических аминов гораздо менее изучены и представлены в литературе, по сравнению с алифатическими четвертичными аммониевыми основаниями. В одной из работ группы профессора В.А. Даванкова показано, что поли-4-винилпиридиниевые сверхсшитые сетчатые сорбенты, содержащие четвертичные атомы азота, эффективны для извлечения палладия при комнатной температуре, а также упоминается их эффективность в отношении платины и родия. В контексте группового извлечения всей группы благородных металлов эти сорбенты ранее не изучались. За счёт структурных особенностей и значительного набухания в водных средах такие сорбенты обладают высокой доступностью сорбционных центров, а предположительный ионообменный механизм извлечения подразумевает легкую десорбцию, что делает эти сорбенты привлекательными для группового извлечения БМ в аналитических целях.

Кроме того, не стоит на месте развитие спектрометрических методов анализа, направленное на повышение чувствительности аналитических приборов, в том числе при определении аналитов в твердой фазе. Сорбционное концентрирование возможно комбинировать как с высокочувствительными спектральными методами определения аналитов в растворах (например, масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (МС-

ИСП)), так и с методами определения в твердой фазе. Сочетание концентрирования на пиридиновых сорбентах с активно развивающимся рентгенофлуоресцентным анализом с полным внешним отражением (РФА-ПВО) могло бы расширить горизонты применения как сорбентов такого типа, так и данного метода анализа.

Цель работы состояла в изучении группового концентрирования хлорокомплексов благородных металлов с помощью новых экспериментальных поливинилпиридиновых сорбентов из солянокислых растворов разложения горных пород с содержаниями ниже 10^{-5} масс.% с последующим определением в концентратах методами рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой.

Достижение поставленной цели предусматривало решение следующих **задач**:

- исследовать особенности и эффективность групповой сорбции БМ (включая осмий) из солянокислых растворов на экспериментальных азотсодержащих сорбентах с пиридиновыми фрагментами, подобрать оптимальные условия количественной групповой сорбции БМ на выбранном сорбенте;
- выбрать состав десорбирующего раствора для количественного группового извлечения аналитов из фазы сорбента;
- изучить возможности и ограничения метода РФА-ПВО при определении БМ в фазе сорбента;
- разработать способ комбинированного одновременного определения БМ в твердом концентрате (методом РФА-ПВО) и жидком концентрате (методом МС-ИСП) и проверить правильность определения аналитов предложенным способом при анализе стандартных образцов состава горных пород и руд.

Научная новизна.

Впервые определены оптимальные условия группового количественного извлечения хлорокомплексов Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt и Au из солянокислых растворов с помощью сетчатого поливинилпиридинового сорбента **ПВБХ-ВП** в динамическом режиме при комнатной температуре и оценены коэффициенты распределения аналитов в выбранных условиях.

Изучены методами ЯМР, ЭПР, ИК и спектрофотометрии взаимодействия хлорокомплексов Rh, Pd, Os, Ir, Pt и Au с основными сорбционными центрами и установлено, что механизм сорбции смешанный.

Определены условия группового элюирования благородных металлов из фазы сорбента **ПВБХ-ВП** при комнатной температуре в динамическом режиме солянокислым тиомочевинно-тиоцианатным раствором и продемонстрирован его синергетический эффект в отношении извлечения хлорокомплексов Au, Pd, Pt, Ir и Ru.

Оценены возможности и ограничения применимости метода РФА-ПВО для определения Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt и Au в твердых сорбционных концентратах.

Предложен и апробирован на стандартных образцах способ определения БМ в твердом сорбционном концентрате методом РФА-ПВО, включающий математическую обработку спектров.

Практическая значимость.

Продемонстрирована возможность количественной групповой сорбции хлорокомплексов Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt и Au из солянокислых растворов с помощью сетчатого поливинилпиридинового сорбента **ПВБХ-ВП**. Разработан способ группового определения благородных металлов в твердых сорбционных концентратах методом РФА-ПВО. Показана

эффективность смешанного солянокислого тиомочевинно-тиоцианатного раствора для группового количественного извлечения Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt и Au из фазы сорбента **ПВБХ-ВП** при комнатной температуре. Разработан способ обратимого динамического группового сорбционного концентрирования БМ из солянокислых растворов с последующим определением методом МС-ИСП с проточно-инжекционным вводом жидкого концентрата. Правильность определения аналитов предложенным способом подтверждена анализом стандартных образцов состава горных пород и руд.

Положения, выносимые на защиту:

1. Определены условия количественной сорбции хлорокомплексов Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt и Au на сверхсшитом поливинилпиридиниевом сорбенте с одной пиридиниевой группой в сшивающем мостике из солянокислых растворов при комнатной температуре.

2. Смешанный механизм удерживания хлорокомплексов Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt и Au в фазе поливинилпиридиниевого сетчатого сорбента подтверждён результатами сорбционных, кинетических, спектрофотометрических, ЯМР, ЭПР и ИК-исследований.

3. Предложенный способ обратимого группового сорбционного концентрирования БМ на сетчатом поливинилпиридиниевом сорбенте позволяет проводить МС-ИСП определение Ru, Rh, Pd, Ir, Pt и Au на уровне 10^{-7} масс.% в горных породах.

4. Предложенный способ группового РФА-ПВО определения БМ в фазе сетчатого поливинилпиридиниевого сорбента, включающий математическую обработку, позволяет определять Ru, Rh, Pd, Ir, Pt и Au на уровне 10^{-5} масс.% в горных породах.

Степень достоверности.

Достоверность полученных результатов на каждом этапе работ обеспечивалась применением способа «введено-найдено», анализом независимого тестового набора стандартных образцов состава, применением современного рентгенофлуоресцентного и МС-ИСП оборудования.

Соответствие паспорту научной специальности. Диссертационная работа соответствует специальности 1.4.2 Аналитическая химия по областям исследований: методы химического анализа (химические, физико-химические, атомная и молекулярная спектроскопия, хроматография, рентгеновская спектроскопия, масс-спектрометрия, ядерно-физические методы и др.); математическое обеспечение химического анализа; анализ объектов окружающей среды; методы маскирования, разделения и концентрирования.

Апробация результатов исследования. Результаты работы были представлены на следующих симпозиумах, съездах и конференциях:

2023: Международный молодежный научный форум «Ломоносов-2023» (Россия, Москва, 10-21 апреля);

2022: XXIII Международная Черняевская конференция по химии, анализу и технологии платиновых металлов (РФ, Новосибирск, 03-07 октября, устный и стендовый доклад), IV Съезд аналитиков России (Россия, Москва, 26-30 сентября, стендовый доклад);

2021: VI Всероссийский симпозиум с международным участием «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» (Россия, Краснодар, 26 сентября – 02 октября, устный доклад), Международный молодежный научный форум «Ломоносов-2021» (Россия, Москва, 12-23 апреля);

2020: Международный молодежный научный форум «Ломоносов-2020» (Россия, Москва, 10-27 ноября).

2019: 15th International Students Conference «Modern Analytical Chemistry» (Чехия, Прага, 19-20 сентября, устный доклад), III Всероссийская конференция по аналитической

спектроскопии с международным участием (Россия, Краснодар, 29 сентября – 5 октября, устный доклад), XXII Международная Черняевская конференция по химии, анализу и технологии платиновых металлов «Черняев-2019» (РФ, Москва, 18-22 ноября, стендовый доклад и тезисы), XXII Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием) (Россия, Нижний Новгород, 23–25 апреля), Международный молодежный научный форум «Ломоносов-2019» (Россия, Москва, 8-12 апреля).

2018: V Всероссийский симпозиум «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» с международным участием (Россия, Краснодар, 7-13 октября).

По материалам работы опубликовано 17 печатных работ, в том числе 4 статьи в рецензируемых научных изданиях, индексируемых международными базами данных (Web of Science, Scopus, RSCI) и рекомендованных в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.2 Аналитическая химия, и 13 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

Личный вклад автора. В основу данной диссертационной работы легли исследования, выполненные автором в период 2018-2023 г. Результаты исследований получены лично автором, под его руководством или в сотрудничестве с коллегами. Личный вклад автора состоял в участии в общей постановке задач исследования, систематизации литературных данных, подготовке, планировании и проведении экспериментов, обработке и анализе полученных результатов, подготовке материалов к публикации и представлении полученных результатов на конференциях. Синтез сорбентов и модельных соединений осуществлен с.н.с. ИНЭОС РАН, к.х.н. Павловой Л.А. Помощь в получении и обработке данных ЭПР исследований оказана с.н.с. МГУ имени М.В.Ломоносова, д.х.н. Чумаковой Н.А., ЯМР исследований — н.с. МГУ имени М.В.Ломоносова, к.х.н. Марьясиной С.С., ИК исследований — н.с. ГИН РАН, к.г.-м.н. Коршуновым Д.М., исследования на сканирующем электронном микроскопе, микрофотографии, помощь с расчетами критериев тонкого слоя — с.н.с., к.х.н. ИЗК СО РАН Пашковой Г.В. Определение размера частиц на лазерном анализаторе выполнено сотрудником ООО «Фритч Лабораторные приборы» Е. Кукиным. Консультации и помощь в части обработки данных методами многомерной регрессии оказал доцент МГУ имени М.В.Ломоносова, к.х.н. Гармаш А.В. В работах, опубликованных в соавторстве, основополагающий вклад принадлежит соискателю, за исключением работы [Павлова Л.А., Любимов С.Е., Кононова Е.Г., Даванков В.А., Максимова Ю.А. Синтез анионитов на основе 4-винилпиридина и алкилгалогенидов и их применение в сорбции благородных металлов и реакции присоединения CO₂ к эпоксидам // Высокомолекулярные соединения (серия Б). 2022. Т. 64. № 6. стр. 428-434], в которой вклад автора состоял в выполнении и обработке части экспериментов. Под руководством автора выполнены три курсовых работы и дипломная работа Шигапова И.В.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ 20-03-00354 А.

Структура и объем работы

Работа имеет следующую структуру: список использованных сокращений, введение, обзор литературы, экспериментальная часть, результаты и их обсуждение (представлены в двух главах), заключение, список использованной литературы. Работа изложена на 200 страницах, включая 58 рисунков и 52 таблицы. В списке литературы 254 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, сформулирована цель исследования, поставлены задачи, показана научная новизна и практическая значимость

работы, степень апробации работы и публикации по теме исследования, структура и объем работы.

Обзор литературы

Первая глава представляет собой обзор литературы, в котором подробно рассмотрены и систематизированы различные аспекты определения благородных металлов в геологических объектах. В первом разделе уделено внимание особенностям ультраосновных горных пород и подробно рассмотрены способы их разложения для последующего определения благородных металлов. Второй раздел посвящен методам концентрирования благородных металлов, особое внимание уделено азотсодержащим сорбентам (как с протонируемыми, так и с четвертичными атомами азота) и типичным десорбирующим растворам. Третий раздел посвящен наиболее часто используемым при анализе горных пород многоэлементным методам анализа, таким как АЭС-ИСП, МС-ИСП и набирающему популярность РФА-ПВО. На основании литературных данных сделаны выводы о необходимости изучения групповой сорбции хлорокомплексов благородных металлов и разработке подхода к определению БМ в фазе сорбента методом РФА-ПВО.

Экспериментальная часть

Вторая глава содержит описание сорбентов, реактивов, стандартных образцов, основного и вспомогательного оборудования, процедур пробоподготовки, методик проведения экспериментов, расчетных формул. Для группового концентрирования хлорокомплексов БМ использовали экспериментальные пиридиниевые сорбенты и реагенты-модели сорбционных центров, синтезированные группой профессора В.А. Даванкова (ИНЭОС РАН, Россия), представленные на **рис. 1 и 2**.

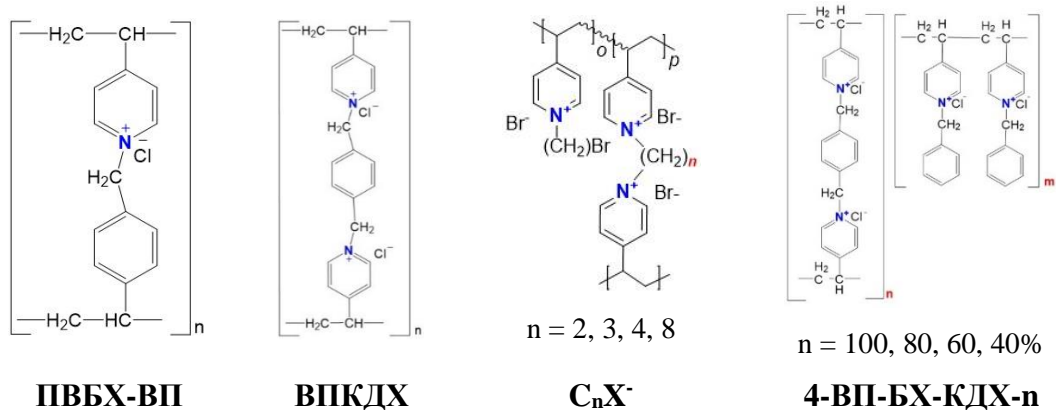


Рис.1. Структурные формулы повторяющихся звеньев, исследуемых сорбентов.

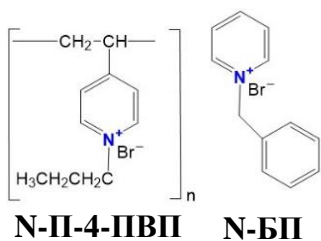


Рис. 2. Структурные формулы модельных соединений.

Сорбенты серии **4-ВП-БХ-КДХ-n** и **C_nX⁻**, а также модельные соединения, были синтезированы специально для данной работы. Все сорбенты хранились в набухшем состоянии в воде, и непосредственно перед сорбцией подготавливались раствором 0,7 М соляной кислоты.

В качестве источника неакватированных хлорокомплексов БМ в сорбционных экспериментах использовали солянокислый раствор разложения медного сплава

СОМБ-6 (ГСО 7202-95, ОАО «Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов», РФ), предварительно сплавленного или не сплавленного в Ni_xS_y -штейн. В некоторых сорбционных, фотометрических, ЯМР и ЭПР экспериментах использовали растворы Rh, Os, Ir, Pt, Au, Pd приготовленные из их солей $RhCl_3 \cdot xH_2O$, K_2OsCl_6 , K_2IrCl_6 , $HAuCl_4$, H_2PtCl_6 , $(NH_4)_2PdCl_4$ (химический завод им. Войкова). В качестве стандартных образцов (СО) использовали штейн рудно-термической плавки ШТ-1 (ГСО 2532-83) (ИЦ МТис ОАО «Сибцветметниипроект», РФ) и предварительно сплавленные в сульфидно-никелевый штейн платиновую руду SARM-7 (MINTEK, ЮАР), хромитит GPt-5 и перидотит GPt-6 (IGGE, Китай). СО и модельный образец СОМБ-6 растворяли в 1:3 HNO_3 к HCl , не менее трех раз упаривали до небольшого объема с HCl , хранили в концентрированной HCl .

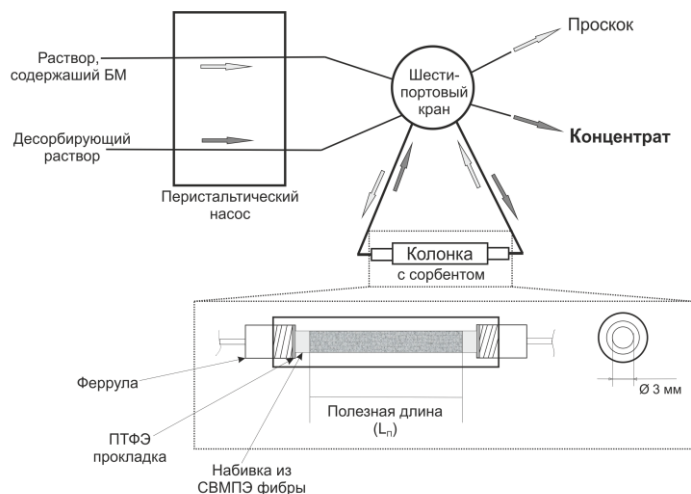


Рис. 3. Схема проведения сорбционного концентрирования в динамическом режиме.

МС-ИСП измерения проводили на квадрупольном масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой Agilent 7500c (Agilent Technologies, Япония) в режиме измерения нестационарных сигналов (TRA – time resolved analysis). Масс-спектрометр снабжен распылителем Бабингтона, распылительной камерой Скотта, охлаждаемой элементом Пельтье (до $2^{\circ}C$), платиновыми сэмплером и скиммером. Для управления прибором и обработки результатов применяли программное обеспечение ICP-MS ChemStation (версия G1834B). Использовали следующие изотопы: ^{99}Ru , ^{100}Ru , ^{101}Ru , ^{102}Ru , ^{103}Rh , ^{108}Pd , ^{188}Os , ^{189}Os , ^{190}Os , ^{193}Ir , ^{195}Pt , ^{197}Au . Для учета матричного эффекта использовали ^{115}In в качестве внутреннего стандарта, его концентрация в измеряемых растворах составляла 5 мкг/л.

РФА-ПВО измерения проводили с помощью спектрометра S2 PICOFOX (Bruker Nano, Германия) с рентгеновской трубкой с молибденовым анодом (оборудование приобретено по программе развития Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова) и спектрометра S4 T-STAR (Bruker Nano, Германия) с двумя рентгеновскими трубками: с молибденовым и вольфрамовым анодами (ЦКП «Геодинамика и геохронология», ИЗК СО РАН). На **рис. 4.** представлена схема РФА-ПВО определения БМ в суспензиях.

ЯМР спектры регистрировали с помощью спектрометра Bruker Ultra Shield 600 (Bruker, Германия) в стандартных ЯМР пробирках (диаметр 5 мм, объем образца 550 мкл) при $298^{\circ}K$. Для регистрации спектров ^{195}Pt использовали датчик Bruker BBI, а для 1H — датчик PATXI. Обработывали в бесплатной онлайн программе NMRium (доступ через www.nmrium.org).

ЭПР спектры регистрировали с помощью EMXplus-10/12 PX (Bruker, Германия) при температуре 92 К в стеклющемся растворителе (55 % (об.) глицерин).

ИК спектры сорбента до и после сорбции ($4000-350\text{ см}^{-1}$ и $500-100\text{ см}^{-1}$ с разрешением 4 см^{-1}) регистрировали на Vertex 80v (Bruker, Германия) в вакууме (64 скана, щель апертуры 8 мм). Сорбент спрессовывали в таблетку с бромидом калия или зажимали между пластинками полиэтилена. Обработывали в программном обеспечении OMNIC.

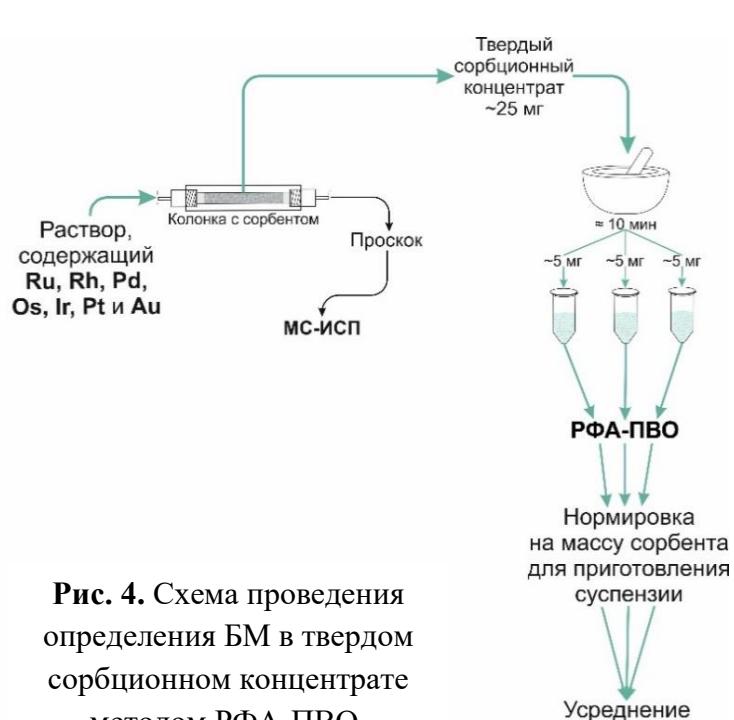


Рис. 4. Схема проведения определения БМ в твердом сорбционном концентрате методом РФА-ПВО.

Для получения изображений слоя сорбента, нанесенного на подложку-отражатель, использовали поляризационный микроскоп Olympus BX-51 (Olympus NDT, USA) с 20–500-кратным диапазоном увеличения и с функциями проходящего и отражённого света. Микроскоп оснащён фотоаппаратом Olympus.

Для расчётов массовых коэффициентов поглощения использовали данные из XCOM: Photon Cross Sections Database. Математическую обработку данных и визуализацию проводили в Excel 2010 и 2016, а также часть

расчетов и визуализаций выполнялись с помощью Python 3.11.4 64-bit в Spyder IDE 5.5.0 с использованием библиотек: Pathlib, NumPy, Pandas, Matplotlib, SciPy.

Эффективность сорбционного концентрирования БМ в динамическом режиме оценивали по степени сорбции ($S, \%$) и степени извлечения ($R, \%$):

$$S = 100\% - \frac{m_{\text{проскок}}}{m_{\text{введено}}} \cdot 100\% \quad \text{и} \quad R = \frac{m_{\text{десорб}}}{m_{\text{введено}}} \cdot 100\%.$$

Для всех полученных результатов рассчитывали расширенную неопределенность ($x \pm U(x)$) для n параллельных определений:

$$x \pm U(x) = \bar{x} \pm \frac{t(P, f) \times s(x)}{\sqrt{n}},$$

где \bar{x} — среднее значение некоторой величины (например, степени сорбции, степени извлечения, содержания, интенсивности аналитического сигнала и т.д.) в соответствующих единицах; $t(P, f)$ — коэффициент Стьюдента для заданной доверительной вероятности P и степени свободы $f = n - 1$; $s(x)$ — стандартное отклонение.

Для оценки правильности определения содержания БМ способом «введено-найдено» рассчитывали относительную погрешность (e_r), для оценки прецизионности результатов анализа — относительное стандартное отклонение (s_r), а для общей оценки качества определения содержаний БМ рассчитывали среднеквадратическую погрешность предсказания (СКОП), используя формулы:

$$e_r(x) = \frac{\bar{x}_{\text{найдено}} - x_{\text{введено}}}{x_{\text{введено}}} \times 100, \quad s_r(x) = \frac{s(x)}{\bar{x}} \quad \text{и} \quad \text{СКОП} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (e_r(x))^2}{n}},$$

где n — количество пар «введено-найдено».

Результаты и их обсуждение

Результаты и их обсуждение представлены в главах 3 и 4. Глава 3 посвящена изучению особенностей и закономерностей взаимодействия хлорокомплексов БМ с пиридиниевыми сорбентами и реагентами-моделями, подбору условий обратимой сорбции и проверке способа определения БМ в жидких сорбционных концентратах методом МС-ИСП. В качестве основного выбран сорбент **ПВБХ-ВП** с одной пиридиниевой группой в повторяющемся звене. Оценено влияние температуры, ультразвука, степени сшивки (4-ВП-БХ-КДХ-п) и длины сшивки (C_nX^-) полимерных цепей в сорбенте на эффективность в отношении анионов аквахлорокомплексов Rh, Ru, Ir. Эффективность сорбента в отношении аквагидратированных ионов Rh оставалась неизменной (около 30% при извлечении из раствора 50 мг/л) и не зависела от степени сшивки сорбционного материала или её длины.

Рабочий диапазон HCl влияет на то, насколько сильно придется разбавлять для группового концентрирования исходный раствор разложения (хранящийся в конц. HCl). Установлено, что рабочие диапазоны по концентрации HCl в растворе сорбции хлорокомплексов БМ различны: 0,1-1,0 М для $[RhCl_6]^{3-}$ и $[IrCl_6]^{2-}$, до 2,0М для $[RuCl_6]^{2-}$, подтвержденный до 3,0М для $[PdCl_4]^{2-}$, $[AuCl_4]^-$, $[PtCl_6]^{2-}$ и $[Os(H_2O)Cl_5]^-$. Коэффициент распределения комплексов рутения при извлечении из 0,1-2,0М HCl изменяется в диапазоне от $\sim 9,5 \times 10^3$ мл/г до $\sim 1,2 \times 10^4$, а в 3,0М снижается до $\sim 3,3 \times 10^3$ мл/г. Коэффициенты распределения для комплексов родия и иридия в рабочем диапазоне соляной кислоты 0,1-1,0М составили $\sim 1,6 \times 10^4$ мл/г и $\sim 5,0 \times 10^4$ мл/г соответственно, в диапазоне соляной кислоты 1,25-2,0М — $\sim 1,5 \times 10^3$ мл/г и $\sim 2,0 \times 10^3$ мл/г соответственно, и в 3М соляной кислоте снижались до $\sim 4,3 \times 10^2$ мл/г и $\sim 5,6 \times 10^2$ мл/г. Для комплекса осмия (вероятно, в исходном растворе, из которого сделана добавка, преобладает $[Os(H_2O)Cl_5]^-$ или даже более аквагидратированный комплекс) коэффициент распределения составляет $\sim 7,8 \times 10^3 - 9,5 \times 10^3$ мл/г при извлечении из растворов 0,1-1М HCl и $\sim 8,2 \times 10^4 - 5,0 \times 10^5$ мл/г из более концентрированных растворов HCl. Для комплексов палладия, платины и золота коэффициенты распределения составили порядка $\sim 5,0 \times 10^4 - 5,0 \times 10^5$ мл/г во всём диапазоне концентраций HCl от 0,1 до 3М. Таким образом, рабочий диапазон концентраций HCl для группового извлечения БМ составляет 0,1-1,0М, что превышает таковой для коммерческих сорбентов типа BioRad AG 1x8 и Purolite A-400TL.

Разница в диапазонах концентраций HCl свидетельствует в пользу разного механизма сорбции различных хлорокомплексов на ПВБХ-ВП, хотя структура сорбента не предполагает образования внутрикомплексного соединения между сорбционным центром и БМ. Поэтому в первую очередь изучали кинетические зависимости сорбции. В статических условиях была изучена кинетика извлечения комплексных анионов $[PdCl_4]^{2-}$, $[AuCl_4]^-$ и $[PtCl_6]^{2-}$ и установлено, что в растворах с начальной концентрацией БМ выше 100 мг/л равновесие на сорбенте ПВБХ-ВП достигалось в течении 60-90 минут. Рассчитаны кинетические параметры сорбции с помощью линеаризованных моделей Лагергрена, Хо-Маккея и диффузии внутри зерна. Лучше всего ($R^2 > 0,98$) экспериментальные данные описываются кинетическими моделями Хо-Маккея (псевдо-второго порядка). При использовании этой модели наблюдается отличная корреляция предсказанных равновесных емкостей с экспериментальными, что так же свидетельствует в пользу правомерности применения этой модели в данных случаях.

Модель Хо-Маккея, в отличие от остальных, позволяет учесть не только взаимодействие сорбат-сорбент, но и межмолекулярные взаимодействия. Исследована зависимость константы скорости, рассчитанной по модели Хо-Маккея, сорбции $[AuCl_4]^-$ от

концентрации в растворе хлорид ионов, поступающих как из соляной кислоты, так и из соли (рис. 5). В растворах, в которых источником Cl^- служила соль, а содержание HCl оставалось неизменным, можно увидеть вполне логичную картину для конкуренции $[\text{AuCl}_4]^-$ и Cl^- — снижение константы скорости сорбции $[\text{AuCl}_4]^-$ и равновесной ёмкости (оранжевая и желтая кривые на рис. 5), а также снижение коэффициента распределения на порядок (табл. 1). Однако, когда увеличивается именно содержание соляной кислоты, происходит значительное увеличение константы скорости до некоторого предельного значения при 3М HCl , которое уже значительно не изменяется при дальнейшем увеличении концентрации кислоты (голубая кривая на рис. 5).

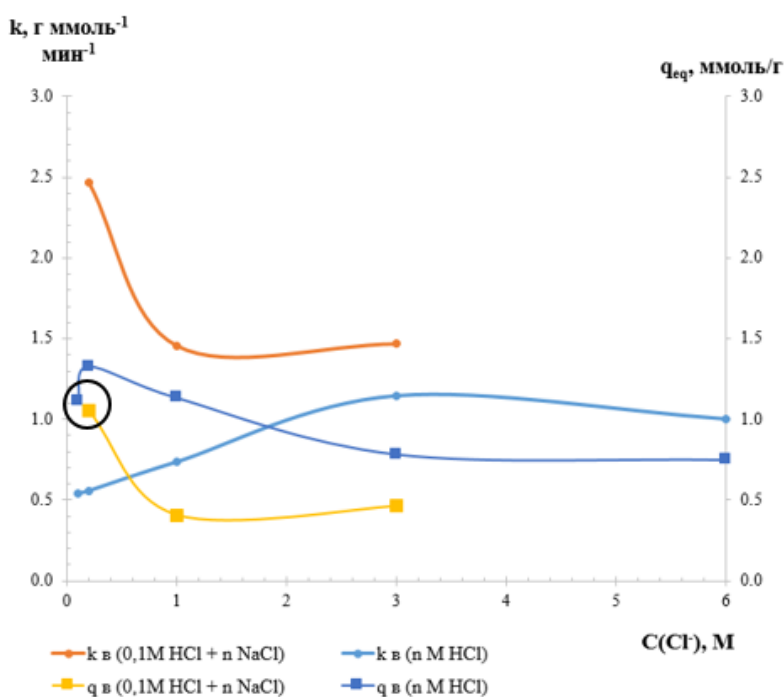


Рис. 5. Зависимость константы скорости (k) сорбции $[\text{AuCl}_4]^-$ и равновесной емкости (q_{eq}) по уравнению псевдо-второго порядка от концентрации Cl^- из HCl и из $0.1\text{M HCl} + n\text{ NaCl}$, где $n = 0,1, 0,9$ и $2,9$ М. Окружностью выделена область с равным содержанием HCl в растворе.

Равновесная емкость по $[\text{AuCl}_4]^-$ при этом изменяет гораздо менее резко (синяя кривая на рис. 5) до установления максимальной константы скорости и практически не снижается после. Влияние именно концентрации HCl можно объяснить значительно большим (в 1,5-2 раза) набуханием ПВБХ-ВП в растворах соляной кислоты, чем в воде и органических растворителях, следовательно, большей доступностью сорбционных центров. Характер изменений полученных коэффициентов распределения, приведенных в табл. 1, согласуется с изменениями равновесных

ёмкостей и констант скорости: плавно — для растворов соляной кислоты, более резко — при 10-кратном увеличении концентрации Cl^- по сравнению с концентрацией H^+ .

Таблица 1. Зависимость коэффициентов распределения золота (K_d , мл/г) в растворах с разным содержанием хлорид ионов от $c_{\text{H}}(\text{Cl}^-)$, $c_{\text{H}}(\text{Cl}^-):c_{\text{H}}(\text{H}^+)$ и $c_{\text{H}}(\text{Cl}^-):c_{\text{H}}(\text{Au})$. Время контакта фаз 1,5 ч. Начальная концентрация 100 мг/л. Соотношение $V_{\text{p-ра}}/m_{\text{с}} \approx 2300$.

В растворах HCl			В растворах 0,1М HCl с переменной концентрацией добавленного Cl^-			
$c_{\text{H}}(\text{Cl}^-)$, М	$c_{\text{H}}(\text{Cl}^-):c_{\text{H}}(\text{Au})$	K_d , мл/г	$c_{\text{H}}(\text{Cl}^-)$, М	$c_{\text{H}}(\text{Cl}^-):c_{\text{H}}(\text{H}^+)$	$c_{\text{H}}(\text{Cl}^-):c_{\text{H}}(\text{Au})$	K_d , мл/г
0,1	$1,8 \times 10^2$	$2,3 \times 10^4$	—	—	—	—
0,2	$3,5 \times 10^2$	$2,7 \times 10^4$	0,2	2:1	$3,6 \times 10^2$	$9,6 \times 10^4$
1,0	$1,8 \times 10^3$	$1,1 \times 10^4$	1,0	10:1	$1,8 \times 10^3$	$6,2 \times 10^3$
3,0	$5,6 \times 10^3$	$4,4 \times 10^3$	3,0	30:1	$5,3 \times 10^3$	$6,2 \times 10^3$
6,0	$9,7 \times 10^3$	$3,0 \times 10^3$	—	—	—	—

Поскольку хлорокомплекс родия $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ очень быстро акватируется при разбавлении из среды хранения (конц. HCl) и после этого значительно менее эффективно извлекается, то закономерности сорбции $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ изучались только при работе с колонкой сорбента с фиксированным слоем и скоростью прокачивания. Было экспериментально подтверждено высокое влияние диффузии внутри зерна на эффективность извлечения $[\text{RhCl}_6]^{3-}$. На **рис. 6** показана картина, характерная для гелевой кинетики: скорость сорбции

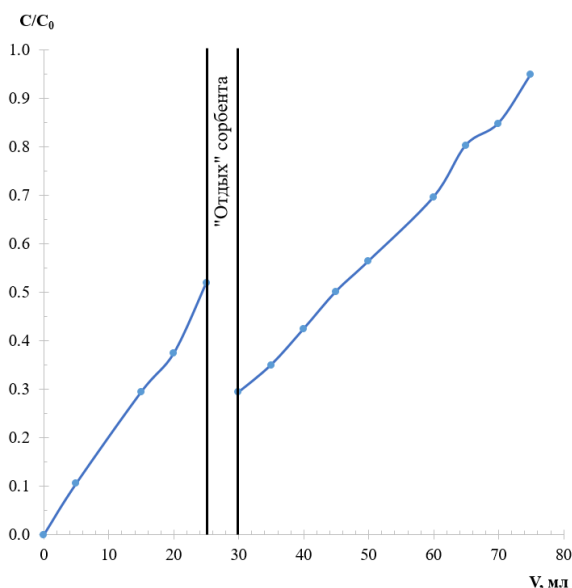


Рис. 6. Экспериментальная зависимость доли проскока (C/C_0) от объема раствора (V), пропущенного через колонку 150 мм^3 . Скорость пропускания раствора 2 мл/мин . Начальная $c(\text{Rh}) = 7,2 \text{ мг/л}$. Раствор Rh получен разбавлением до $0,2 \text{ М HCl}$ раствора, приготовленного из RhCl_3 в $> 6 \text{ М HCl}$.

В электронных спектрах поглощения (ЭСП) в УФ и видимом диапазоне с модельными реагентами (особенно с растворимым поликатионом **N-П-4-ПВП**) были обнаружены батохромные сдвиги с комплексами $[\text{IrCl}_6]^{2-}$, $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, $[\text{AuCl}_4]^-$, $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ и $[\text{Os}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^-$ (на **рис. 7** приведены для примера спектры с $[\text{AuCl}_4]^-$). Кроме того, для некоторых БМ (Au , Pt , Os) наблюдалось выпадение осадка в течение суток.

Также изменения наблюдались в ^1H (и ^{195}Pt) ЯМР спектрах БМ с **N-П-4ПВП** (**рис. 8** и **9**): для всех исследуемых хлорокомплексов БМ наблюдался сдвиг сигналов от водородов в пиридиниевом кольце и присоединенной к N-метильной группе в сторону сильного поля, что в случае ароматических соединений может свидетельствовать в пользу образования мягких водородных связей ($\text{Ag}-\text{H} \cdots \text{Cl}-\text{БМ}$).

в начальный момент времени после перерыва не соответствует скорости до перерыва. К сожалению, такой способ позволяет только отличить гелевый и пленочный кинетические режимы. Поэтому динамические выходные кривые при непрерывном пропускании растворов с разными концентрациями родия были обработаны с помощью моделей Томаса, Адамса-Бохарта и Юна-Нельсона. Даже при довольно высокой начальной концентрации (10 мг/л Rh) наблюдалось плавное увеличение концентрации родия в проскоке. Рассчитанная с использованием модели Юна-Нельсона константа скорости сорбции $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ из $0,2 \text{ М HCl}$ составила от $1,6 \times 10^{-1}$ до $2,3 \times 10^{-1} \text{ мин}^{-1}$, что сопоставимо с константой скорости акватации k_{65} по первой ступени, величина которой в $0,1 \text{ М HCl}$ составляет от $1,1 \times 10^{-1}$ до $5,5 \times 10^{-1} \text{ мин}^{-1}$ по различным оценкам.

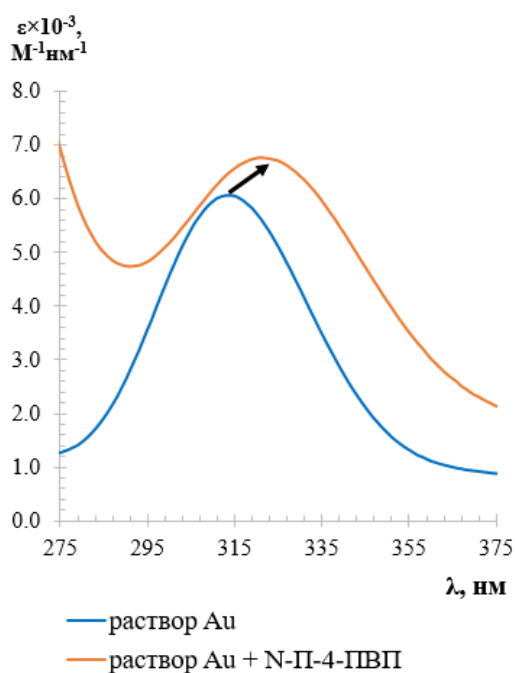


Рис. 7. ЭСП растворов $[\text{AuCl}_4]^-$ с **N-П-4ПВП** в $0,2 \text{ М HCl}$.

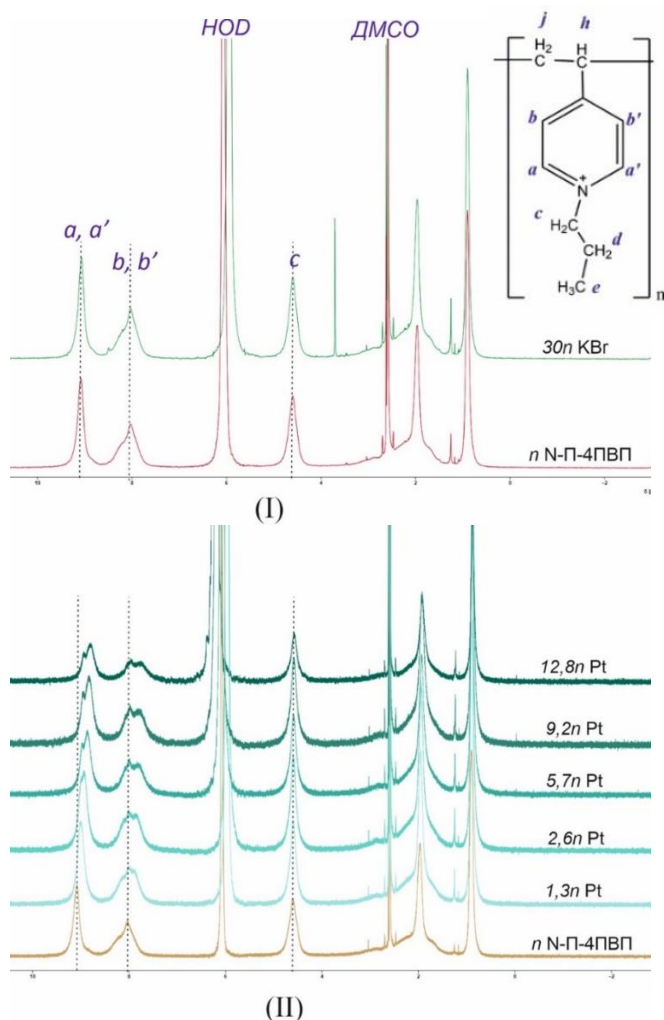


Рис. 8. ^1H ЯМР спектры поликатиона **N-P-4ПВП** в DMSO-d_6 с 1M DCl :
(I) с 30-кратным избытком KBr ;
(II) с последовательным увеличением избытка $[\text{PtCl}_6]^{2-}$.

С помощью ИК-спектроскопии в области $125\text{-}500\text{ см}^{-1}$ было подтверждено нахождение на сорбенте золота в виде хлорокомплексов, а методом сканирующей электронной микроскопии показано, что после сорбции отсутствует палладий в виде отдельной металлической фазы. Таким образом, исключено восстановление золота и палладия на сорбенте, которое часто вызывает сложности с десорбцией этих аналитов на других сорбентах.

Все перечисленные закономерности не дают в полной мере назвать исключительно ионным обменом то, что происходит между хлорокомплексами БМ и N-алкил замещенным пиридиниевым кольцом. Вероятно, слабые водородные связи $\text{H}\cdots\text{Cl}$ между сорбентом и хлорокомплексами БМ играют не последнюю роль в извлечении БМ.

Однако такого сдвига не наблюдалось в случае замены хлорокомплексов на бромид-ионы даже в случае большого их избытка (**рис.8-I**).

Сдвиг в сторону сильного поля наблюдался и в спектре ^{195}Pt ЯМР при взаимодействии $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ с **N-P-4ПВП** (**рис.9**). Насыщение полимера хлорокомплексом для Pd и Au наступало при значительно больших концентрациях (40-45 кратный избыток), чем для Pt и Os (13-16 кратный избыток), Rh и Ir (7-8 кратный избыток). Такое разделение коррелирует с тем условным делением, которое было получено при попытках десорбировать БМ с ПВБХ-ВП растворами различных электролитов: более 60% Rh и Ir десорбируются электролитами (например, 2M NaCl), менее 20 % Pd и Au и примерно 30-40% Pt и Os.

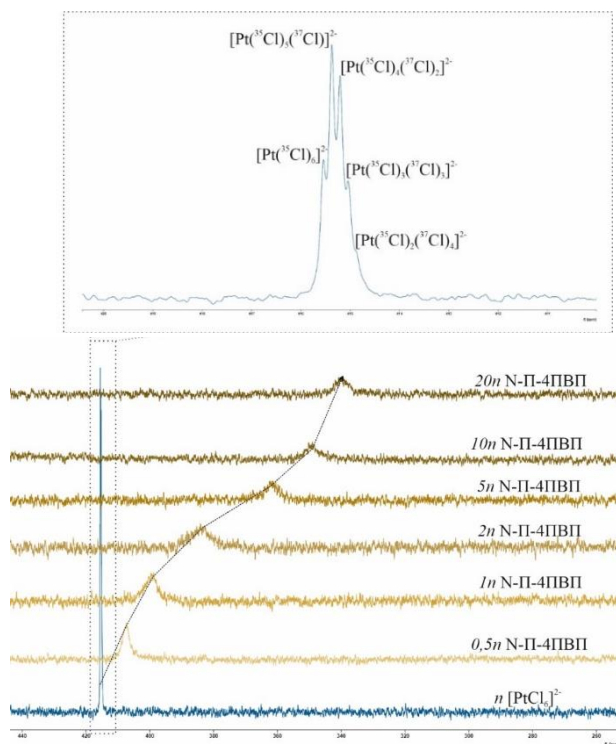


Рис. 9. ^{195}Pt ЯМР спектры $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ из свежеприготовленного раствора H_2PtCl_6 в DMSO-d_6 с 1M DCl и при титровании полимером **N-P-4ПВП**.

Также в главе 3 приведены результаты подбора состава десорбирующего раствора для группового извлечения аналитов из фазы сорбента. Десорбция БМ растворами кислоты и простых электролитов (вроде NaCl) всегда была неполной, даже не смотря на очень низкие содержания БМ на сорбенте и объемы элюирующих растворов, многократно превышающие объем используемой колонки.

Предположительно для десорбции иридия достаточно присутствия ионов K^+ (более 0,5М), с которыми $[IrCl_6]^{2-}$ охотно образует прочные ионные пары согласно литературным

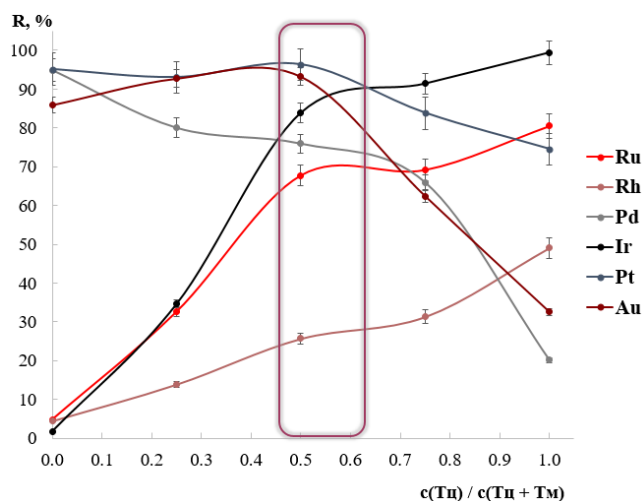


Рис. 10. Зависимость степени извлечения (R, %) БМ от доли Тц в десорбирующем растворе.

Условия сорбции: 0,2М HCl; 2 мл/мин; 20°C;

c(БМ) до сорбции: Ru — 10 мкг/л, Os — 25 мкг/л, остальных — 25 мкг/л; концентрация Cu и Ni 10 и 40 мг/л соответственно. Условия десорбции: объём 5 мл, c(Тм + Тц)=0,5 М; c(HCl)/c(Тм + Тц)=0,4; 20°C

данным, а для извлечения рутения и родия нужно больше конкурирующих анионов в растворе, в то время как для Pt, Pd и Au требуется комплексообразующий агент. Всем требованиям для групповой десорбции соответствует система: тиоцианат (Тц) – тиомочевина (Тм) – кислота.

На **рис.10.** приведена изомольная серия извлечения БМ указанным выше смешанным раствором. Характерные отклонения от линейного повышения эффективности извлечения с ростом доли Тц свидетельствует о наличии синергетического эффекта для ряда аналитов. На основе таким образом выбранных оптимальных соотношений, варьируя концентрацию HCl, объем и суммарную концентрацию Тм и Тц, подобрана оптимальная смесь для групповой десорбции аналитов, представленная в **табл. 2.**

групповой десорбции аналитов, представленная в **табл. 2.**

Таблица 2. Оптимизированные условия десорбции, подобранные в результате варьирования доли Тц, концентрации HCl, суммарной концентрации Тм+Тц и объема пропускаемого раствора при 20°C. Объем 10 мл. Скорость пропуска 1 мл/мин.

Условия десорбции	c(Тм+Тц), М	c(Тц): c(Тм)	c(HCl), М	R±U(R),%						
				Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt	Au
Начальные	0,5	1:1	0,2	86 ±1	77 ±7	92 ±5	70 ±5	90 ±3	98 ±5	100 ±3
Оптимизированные	1,0	(1:1)–(1,5:1)	0,8-1,0	96 ±1	97 ±7	99 ±2	95 ±5	95 ±3	98 ±2	100 ±3

Максимальный коэффициент концентрирования, с учетом процедуры разложения образца, равен 5. Дальнейшее увеличение объема десорбирующего раствора не целесообразно, поскольку степень извлечения 95% позволяет достичь определения БМ с погрешностями, допустимыми для методик количественного рядового анализа (III категории точности) согласно ОСТ 41-08-212-04 «Управление качеством аналитических работ. Нормы погрешности при определении химического состава минерального сырья и классификация методик лабораторного анализа по точности результатов». Колонка выдерживает минимум 30 последовательных циклов сорбции-десорбции (при условии дополнительной промывки

сорбента десорбирующим раствором между циклами перед кондиционированием колонки) без существенной потери эффективности при концентрации БМ до 100 мкг/л каждого.

В табл. 3 представлены результаты МС-ИСП (с ПИ вводом) определения БМ в жидких концентратах, полученных после сорбции аналитов из растворов разложения стандартных образцов (СО) состава горных пород и руд и последующего элюирования предложенной смесью. В цели данного исследования не входило модифицировать процедуру разложения образцов для определения осмия, а только показать эффективность сорбента и в отношении извлечения хлорокомплексов осмия.

Таблица 3. Сравнение содержаний, найденных предложенным способом с использованием метода МС-ИСП, с сертифицированными значениями в СО (n=3, P=0,95). Среда хранения растворов СО – конц. HCl. Разбавляли перед сорбцией до 0,2-1М HCl. Условия сорбции: ПВБХ-ВП, динамический режим, 150 мм³, 2,2 мл/мин. Условия десорбции: 10 мл, c(Тм + Тц)=1,0 М; c(HCl)/c(Тм + Тц)=0,8; 20°C

Аналит	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt	Au
C _{min} , нг/г (3σ)	2,2	3,7	14,7	3,4	2,4	6,5	7,8
C _{lim} , нг/г (7σ)	5,5	8,6	22,1	8,3	5,8	12,9	14,3
SARM-7							
Аттестованно, (c±U(c)) нг/г	430 ± 57	240 ± 13	1530 ± 32	63 ± 4	74 ± 12	3740 ± 50	310 ± 15
Найдено, (c±U(c)) нг/г	400 ± 30	229 ± 17	1520 ± 80	22 ± 2	72 ± 14	3650 ± 70	285 ± 10
GPt-6							
Аттестованно, (c±U(c)) нг/г	13 ± 1	24 ± 3	578 ± 50	15,6±0,2	28 ± 7	410 ± 40	45±10
Найдено, (c±U(c)) нг/г	12 ± 1	23 ± 4	530 ± 45	5,0 ± 1,2	32 ± 5	370 ± 30	48±8
GPt-5							
Аттестованно, (c±U(c)) нг/г	528 ± 91	10 ± 2	11,3 ± 1,5	353 ± 27	136 ± 10	20 ± 4	н/а*
Найдено, (c±U(c)) нг/г	584 ± 82	9,4 ± 2,5	15 ± 6	133 ± 9	140 ± 15	24 ± 5	14±4

* Не аттестовано.

Глава 4 посвящена разработке способа определения БМ в твердом сорбционном концентрате методом рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением. В первую очередь показана теоретическая возможность применения РФА-ПВО для группового определения БМ. В табл. 4 приведены характеристические линии БМ и возможные спектральные наложения.

БМ-1 — «легкая» часть (с относительной атомной массой около 100 а.е.м.) группы благородных металлов (Ru, Rh, Pd) может быть определена по линиям К серии при возбуждении рентгеновской трубкой с вольфрамовым анодом или по линиям L серии — с молибденовым анодом. Но есть нюанс: в случае сорбции БМ в виде хлорокомплексов из солянокислых растворов на сорбенте в Cl⁻ форме, высокие интенсивности Cl Kα и Cl Kβ препятствуют определению БМ-1 по линиям L серии. **БМ-2** — «тяжёлая» часть (с относительной атомной массой около 190 а.е.м.) группы БМ (Os, Ir, Pt, Au), которую теоретически можно определять по La линиям при возбуждении рентгеновской трубкой с W или с Mo анодом.

Таблица 4. Характеристические линии БМ и возможность определения по ним на РФА-ПВО спектрометрах «S2 PICOFOX» и «S4 T-STAR».

БМ	Характеристическая линия, кэВ	Возможные наложения, кэВ	S4 T-STAR (W-анод)	S2 PICOFOX и S4 T-STAR (Mo-анод)
Ru	Lα 2,558	Cl K α (2,622), Cl K β (2,815), Ar K α (2,957)	Не разрешается с линией хлора (64 эВ)	Не разрешается с линией хлора (64 эВ)
	Kα 19,278	Нет значительных наложений	Определение возможно	Не возбуждается
Rh	Lα 2,696	Cl K α (2,622), Cl K β (2,815), Ar K α (2,957)	Не разрешается с линией хлора (74 эВ)	Не разрешается с линией хлора (74 эВ)
	Kα 20,214	Нет значительных наложений	Определение возможно	Не возбуждается
Pd	Lα 2,838	Cl K α (2,622), Cl K β (2,815), Ar K α (2,957)	Не разрешается с линией хлора (23 эВ)	Не разрешается с линией хлора (23 эВ)
	Kα 21,175	Нет значительных наложений	Определение возможно	Не возбуждается
Os	Lα 8,910	Re L α (8,652), Cu K β (8,904), As K α (10,543)	Определение возможно	Определение возможно
Ir	Lα 9,173	Ga K α (9,251), As K α (10,543)	Определение возможно	Определение возможно
Pt	Lα 9,441	Ta L β (9,341), Se K α (11,221)	Определение возможно	Определение возможно
Au	Lα 9,711	W L β (9,670), Se K α (11,221)	Определение возможно	Определение возможно

Характеристические линии **БМ-2** перекрываются как между собой (**рис. 11**), так и с некоторыми линиями широко используемых внутренних стандартов (Se, As, Ga) (**табл.4**). Проблема с наложением с линиями компонентов исходной пробы (например, Cu) решается сорбционным концентрированием БМ.

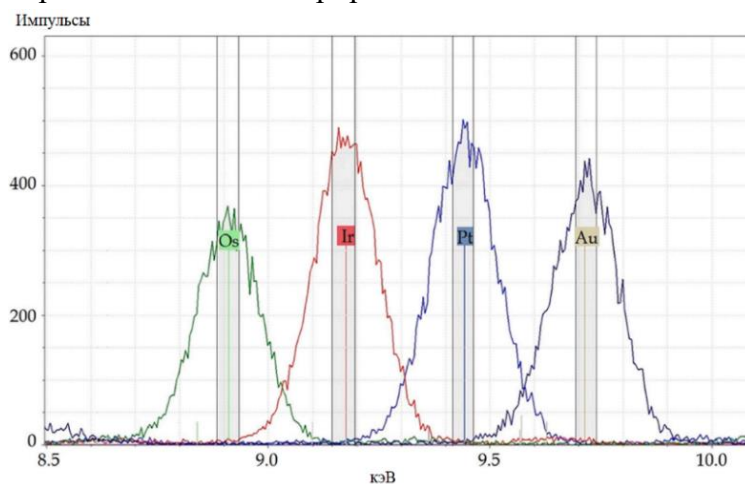


Рис. 11. Наглядное отображение перекрывания линий тяжелых БМ, демонстрируемое при наложении спектров одноэлементных растворов Os, Ir, Pt и Au, и область ROI в РФА-ПВО спектре.

мкг/см². Рассчитанная практическая поверхностная плотность для ПВБХ-ВП составила

Одним из ограничений метода РФА-ПВО является необходимость приготовления образца в виде тонкого слоя на подложке, чтобы избежать матричных эффектов поглощения. Суммарные массовые коэффициенты ослабления первичного и вторичного рентгеновского излучения составили порядка 1780 - 1800 см²/г. Соответственно критическая поверхностная плотность для тонкого слоя для L и K линий БМ практически одинакова и составила порядка 56

60 мкг/см². Максимальная толщина, удовлетворяющая критерию тонкого слоя, для сухого сорбента составила 30 мкм.

Максимальный размер частиц сорбента составляет 315 мкм в набухшем состоянии, кроме того, распределение таких крупных частиц на подложке будет очень неравномерным, поэтому сорбент необходимо измельчать. Для оценки распределения геометрических размеров частиц (после измельчения) набухшего сорбента был использован лазерный



Рис. 12. Микрофотографии измельченного сорбента ПВБХ-ВП, нанесенного на подложку-отражатель с различным увеличением.

анализатор размера частиц. Максимальный размер набухших частиц сорбента составил 35 мкм, медианный размер – 8 мкм, а среднеобъемный – 9,3 мкм. На **рис. 12** приведена фотография сорбента, нанесенного на подложку-отражатель. Видно, что сорбент не распределен по подложке-отражателю монолитным слоем. В центре пятна остаются более крупные частицы, более мелкие частицы распределены по периферии. Частицы разного размера могут влиять на уровень рассеяния рентгеновского излучения. Вариативность реального слоя сухого сорбента на подложке можно компенсировать, используя нормирование на интенсивность линии внутреннего стандарта, на интенсивность некогерентного рассеяния или на массу сорбента.

Одним из главных преимуществ метода РФА-ПВО является малое количество образца (1-10 мкл в виде суспензии или раствора), необходимое для проведения анализа. Использование такой малой аликвоты может приводить к существенным погрешностям при количественном анализе (плохая воспроизводимость, высокое относительное стандартное отклонение), в том числе из-за неравномерного нанесения слоя сорбента на рефлектор, которое маловероятно оценить напрямую. В качестве косвенной оценки воспроизводимости нанесения слоя сорбента можно использовать сходимость величины аналитического сигнала. Установлено, что при нанесении 2-5 мкл суспензии способ перемешивания (ручное встряхивание или вихревой смеситель) не оказывает значительного влияния на воспроизводимость слоя, поскольку частицы измельченного сорбента достаточно легкие. С использованием двух способов перемешивания и двух операторов оценена внутрилабораторная воспроизводимость: относительное стандартное отклонение при нанесении 2-5 мкл составило 6,7-4,9%.

Преимущество определения БМ в твердом сорбционном концентрате, а не напрямую в горных породах (помимо собственно концентрирования) в том, что сорбент обладает органической матрицей из С, Н и N, линии которых отсутствуют в спектре РФА-ПВО. Кроме того, использование сорбента позволяет создать коллекцию градуировочных образцов с заданным содержанием БМ с той же матрицей (включая физические характеристики), что и у неизвестных образцов.

Были опробованы несколько подходов для расчета концентраций: градуировочные графики с нормировкой (на интенсивность некогерентного рассеяния и на массу сорбента для приготовления суспензии) и метод главных компонент. Градуировочные графики с обеими нормировками были линейными в широком диапазоне (от 0,12-0,17 до 20 мг/г сорбента, коэффициенты корреляции выше 0,99). В большинстве случаев погрешность определения БМ в твердой фазе сорбента после концентрирования из модельных растворов,

близких по составу к реальным образцам (имеющим большие различия в концентрациях БМ), составляла не больше 15% (табл. 5).

Таблица 5. Результаты определения БМ-2 в фазе сорбента. Выделены результаты, отличающиеся от «введено» больше, чем на 15% ($n = 3$, $P = 0,95$). Жирным выделены значения $|e_r| > 15\%$. Серым фоном выделены значения, выбивавшиеся при использовании при любых методах расчета.

БМ	Введено, мг/г	Найдено					
		Градуировочная функция $ROI_m = f(c_i)$		Градуировочная функция, $ROI_{inc} = f(c_i)$		Метод главных компонент	
		$c \pm U(c)$, мг/г	e_r , %	$c \pm U(c)$, мг/г	e_r , %	$c \pm U(c)$, мг/г	e_r , %
1й образец							
Os	0,245	0,209 ± 0,002	-15	0,230 ± 0,005	-6	0,208 ± 0,004	-15
Ir	0,40	0,57 ± 0,04	40	0,55 ± 0,03	40	0,57 ± 0,01	42
Pt	19,70	17,87 ± 0,05	-9	17,0 ± 1,0	-14	16,9 ± 0,5	-14
Au	1,63	1,4 ± 0,1	-14	1,27 ± 0,09	-22	1,39 ± 0,04	-15
2й образец							
Os	0,86	0,88 ± 0,03	3	0,78 ± 0,02	-9	0,78 ± 0,05	-9
Ir	0,69	0,73 ± 0,05	6	0,63 ± 0,07	-9	0,68 ± 0,05	-1
Pt	0,85	0,9 ± 0,1	6	0,70 ± 0,07	-18	0,77 ± 0,08	-9
Au	0,63	0,65 ± 0,03	3	0,53 ± 0,03	-16	0,62 ± 0,04	-1
3й образец							
Os	12,80	12,7 ± 0,4	-1	12,8 ± 0,4	0	13,8 ± 0,4	7
Ir	11,70	11,65 ± 0,2	-1	11,69 ± 0,09	-1	11,69 ± 0,09	-0,1
Pt	12,96	13,0 ± 0,3	1	13,1 ± 0,3	1	13,0 ± 0,3	0,3
Au	9,87	9,7 ± 0,2	-2	9,92 ± 0,07	1	9,97 ± 0,09	1
4й образец							
Os	9,25	9,2 ± 0,2	-1	8,9 ± 0,4	-4	9,6 ± 0,3	4
Ir	7,35	7,58 ± 0,07	3	7,30 ± 0,08	-1	7,43 ± 0,09	1
Pt	0,94	1,10 ± 0,05	17	0,71 ± 0,07	-25	1,17 ± 0,08	24
Au	6,26	5,96 ± 0,09	-5	5,84 ± 0,08	-7	5,98 ± 0,07	-4
СКОП							
Os		8		6		10	
Ir		20		21		21	
Pt		10		17		15	
Au		8		14		8	

Результаты, полученные с помощью градуировочных графиков с нормировками на массу сорбентов (табл. 5 первый способ), сопоставимы с результатами, полученными по методу главных компонент (табл. 5 третий способ). Использование нормировки на интенсивность некогерентного рассеяния (табл. 5 второй способ), которое частично зависит от массы сорбента, нанесенного на подложку, в ряде случаев оказалось менее эффективным (образец 2й из табл. 5). Вероятно, это связано с шероховатостью поверхности слоя сорбента на подложке, которое может приводить к нестабильному рассеянию рентгеновского излучения на частицах сорбента разного размера. Наибольшие погрешности (40-42%) получились при определении Ir в образцах, в которых его содержание на 2 порядка меньше содержания Pt, что связано с сильными наложениями от хвостов линии элемента с более высокой концентрацией в образце БМ. Если вычесть вклад хвостов от соседнего в спектре

элемента с более высокой концентрацией, то можно снизить относительную погрешность, до величины, не превышающей 15 %.

Основная проблема, возникшая при определении БМ-1 (рис. 13) на спектрометре S4 T-Star — это значительно более шумные спектры, по сравнению со спектрами, регистрируемыми на спектрометре Picofox. Отчасти это связано с другим источником рентгеновского излучения — рентгеновской трубкой с вольфрамовым анодом, где возбуждающим излучением служит область тормозного излучения, вырезанная монохроматором. В спектрометре S2 Picofox источником первичного излучения служит монохроматизированное характеристическое излучение Mo K α , интенсивность которого существенно выше, чем интенсивность тормозного излучения. При определении БМ-1 время экспозиции пришлось увеличить до 2000 с, что позволило увеличить интенсивность сигнала, но не позволило избавиться от шумов в спектре. Как и в случае спектров, полученных ранее для БМ-2, нормировку осуществляли на массу сорбента в суспензии.

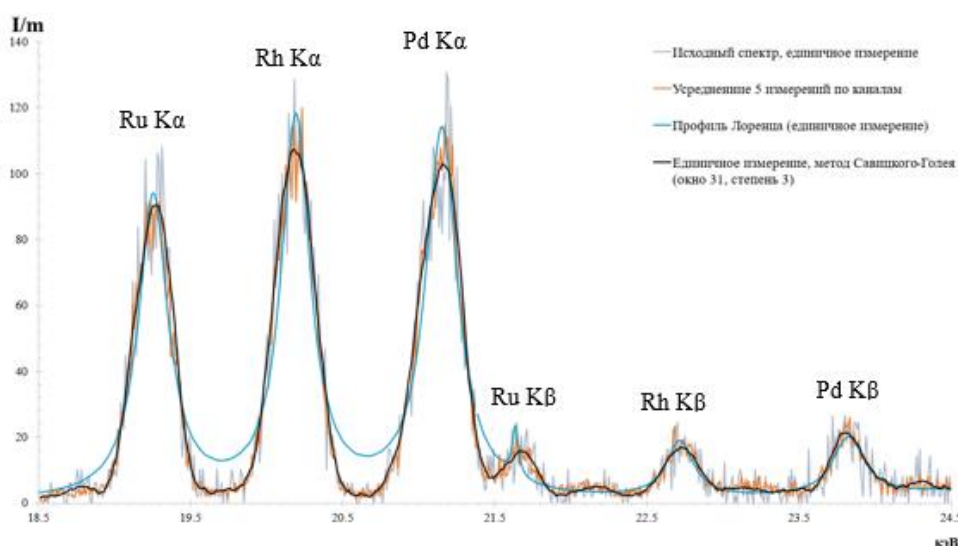


Рис. 13. Сравнение РФА-ПВО спектров Ru, Rh и Pd (область 18,5-24,5 кэВ), получаемых при применении различных способов фильтрации шумов.

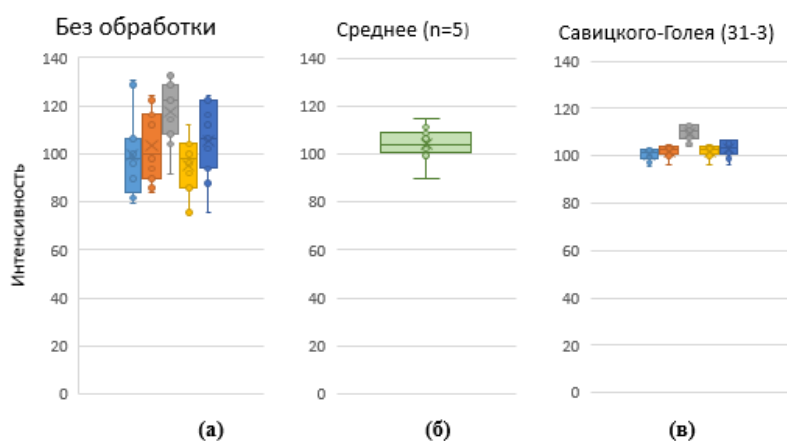


Рис. 14. Диаграммы распределения величины аналитического сигнала Pd полученные для: (а) 5 параллельных измерений одной и той же подложки с высушенным слоем суспензии образца; (б) усреднение по 5 параллельным измерениям; (в) 5 параллельных измерений после фильтрации шума методом Савицкого-Голея (окно = 31, степень полинома = 3).

Из диаграмм на рис. 14, на примере Pd, видно, что при сглаживании единичных спектров распределение величин аналитического сигнала оказывается уже или сопоставимым с распределением для усредненного аналитического сигнала по 5 параллельным измерениям одной подложки. Таким образом, при применении сглаживания по методу Савицкого-Голея (31-3) возможно отказаться от повторных измерений из одной суспензии, а для определения расширенной неопределенности использовать схему проведения эксперимента, приведенную на рис. 4. После сглаживания и выделения ROI, расчет содержаний БМ-1 выполнялся методом главных компонент (количество компонент

4), а правильность определена по «введено-найдено» для модельных сорбционных концентратов (табл. 6).

Таблица 6. Проверка правильности определения БМ-1 методом РФА-ПВО на сорбенте ПВБХ-ВП ($n = 3, P = 0,95$)

БМ	Введено, мг/г	Найдено ($c \pm U(c)$), мг/г	e_r , %
Ru	0,52	$0,57 \pm 0,07$	9
Rh	0,33	$0,32 \pm 0,05$	-2
Pd	5,56	$0,32 \pm 0,05$	-1
Ru	0,50	$0,44 \pm 0,06$	-12
Rh	2,90	$2,7 \pm 0,2$	-7
Pd	0,52	$0,44 \pm 0,03$	-15
Ru	6,40	$7,2 \pm 0,9$	12
Rh	0,59	$0,61 \pm 0,06$	4
Pd	0,53	$0,58 \pm 0,02$	10
Ru	1,50	$1,7 \pm 0,1$	13
Rh	4,29	$3,8 \pm 0,4$	-12
Pd	0,43	$0,43 \pm 0,04$	0
Ru	0,86	$0,9 \pm 0,1$	5
Rh	0,11	$0,11 \pm 0,01$	0
Pd	10,7	$10,1 \pm 0,9$	-6

Для приведенных в табл. 6 результатов определения СКОП составила: 10% для Ru, 7% — для Rh, 9% — для Pd. Правильность РФА-ПВО определения БМ в твердом сорбционном концентрате предложенным способом проверяли с использованием стандартных образцов (СО) состава платиновой руды SARM-7, хромитита GPt-5 и штейна руднотермической плавки ШТ-1 (табл. 7). Для большинства аналитов погрешность определения менее 15%, исключение

составляет рутений в образце SARM-7 (погрешность 30%). Однако вполне допустимая величина погрешности в рамках требований методик третьей категории.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований поставленные задачи решены, а цель работы достигнута. Основные полученные в работе результаты представлены ниже.

В диссертационной работе представлены разработки автора в области группового концентрирования БМ на сверхсшитом поливинилпиридиниевом сорбенте с последующим определением современными многоэлементными методами в твердом и жидком концентратах.

Подробно изучены различные аспекты взаимодействия БМ с предполагаемыми сорбционными центрами в солянокислой среде, на основании которых вынесено предположение о механизме сорбции. Определены условия обратимого группового концентрирования БМ на сорбенте с одной пиридиниевой группой в сшивающем фрагменте.

Таблица 7. Результаты определения БМ методом РФА-ПВО в стандартных образцах ($n = 3, P = 0,95$). Среда хранения растворов СО – конц. HCl. Разбавляли непосредственно перед сорбцией до 0,2-1M HCl. Условия сорбции: ПВБХ-ВП, динамический режим, 150 мм³, 2,2 мл/мин

БМ	Аттестовано, мкг/г	Найдено $c \pm U(c)$, мкг/г	e_r , %
SARM-7			
Ru	$0,430 \pm 0,057$	$0,56 \pm 0,09$	30
Rh	$0,240 \pm 0,013$	$0,23 \pm 0,03$	-4
Pd	$1,530 \pm 0,032$	$1,7 \pm 0,2$	10
Os	$0,063 \pm 0,004$	н/о	—
Ir	$0,074 \pm 0,012$	н/о	—
Pt	$3,740 \pm 0,050$	$4,3 \pm 0,4$	15
Au	$0,310 \pm 0,015$	$0,29 \pm 0,03$	-7
ШТ-1			
Ru	$1,16 \pm 0,15$	$1,3 \pm 0,2$	15
Rh	$3,72 \pm 0,50$	$3,9 \pm 0,3$	5
Pd	$51,50 \pm 2,60$	51 ± 7	-1
Os	$0,17 \pm 0,05$	н/о	—
Ir	$0,43 \pm 0,06$	$0,42 \pm 0,05$	-3
Pt	$16,60 \pm 1,50$	19 ± 2	15
Au	$1,62 \pm 0,16$	$1,6 \pm 0,1$	-1
GPt-5			
Ru	$0,528 \pm 0,091$	$0,51 \pm 0,03$	-3
Rh	$0,010 \pm 0,002$	н/о	—
Pd	$0,0113 \pm 0,0015$	н/о	—
Os	$0,353 \pm 0,027$	н/о	—
Ir	$0,136 \pm 0,010$	н/о	—
Pt	$0,020 \pm 0,004$	н/о	—
Au	—	н/о	—

Исследованный сорбент превосходит типичные коммерческие анионообменники с четвертичными атомами азота (например, BioRad AG 1x8 и Isolute Sax) по рабочему диапазону концентраций соляной кислоты для групповой и индивидуальной сорбции благородных металлов.

Впервые оценена возможность группового определения БМ в фазе сорбента методом РФА-ПВО, включая расчет излучающего слоя сорбента на подложке-отражателе и оценку воспроизводимости слоя сорбента на подложке-отражателе. Предложены подходы для обработки перекрывающихся в РФА-ПВО спектре линий Os, Ir, Pt и Au и сглаживания шумов в РФА-ПВО спектре линий Ru, Rh, Pd.

Предложены новые способы определения Ru, Rh, Pd, Ir, Pt, Au в горных породах в твердом сорбционном концентрате на уровне 10^{-5} масс.% методом РФА-ПВО и в жидком концентрате на уровне на уровне 10^{-7} масс.% методом МС-ИСП с проточно-инжекционным вводом.

ВЫВОДЫ

1. Для количественной сорбции хлорокомплексов БМ в динамическом режиме предложен новый сорбент **ПВБХ-ВП** с одной пиридиниевой группой в повторяющемся звене. Показана принципиальная пригодность этого сорбента для извлечения осмия из солянокислых растворов. Определены оптимальные условия групповой количественной сорбции аналитов: 0,1–1М HCl, колонка 150 мм³, скорость прокачивания 2 мл/мин, комнатная температура. Коэффициенты распределения в рабочем диапазоне концентраций HCl при соотношении $V_{p-pa}:m_{сорб} = 500$ составили: $\sim 1,0 \times 10^4$ мл/г для комплексов Ru, $\sim 1,6 \times 10^4$ мл/г и $\sim 5,0 \times 10^4$ мл/г для хлорокомплексов Rh и Ir соответственно, $\sim 8,2 \times 10^3$ мл/г для комплексов Os, а для хлорокомплексов Pd, Pt и Au — от $5,0 \times 10^4$ до $5,0 \times 10^5$ мл/г вплоть до 3М HCl в растворе сорбции. Максимальный коэффициент концентрирования с учетом процедуры разложения горной породы равен 330.

2. На основании ряда экспериментальных данных (кинетических зависимостей и влияния диапазона концентраций соляной кислоты на эффективность сорбции; спектрофотометрических, ЯМР, ЭПР и ИК-исследований взаимодействия хлорокомплексов БМ с основными сорбционными центрами) показано, что для всех БМ наблюдается смешанный механизм удерживания хлорокомплекса аналита в фазе поливинилпиридиниевого сорбента с разной долей вклада электростатических и химических взаимодействий и диффузии для разных сорбатов.

3. Определены условия количественной десорбции всей группы БМ: динамический режим, комнатная температура, скорость прокачивания 1 мл/мин, **10 мл (0,4-0,5) М Тм: (0,6-0,5) М Тц : (0,8-1)М HCl**. Показан потенциал этого способа для извлечения Os. Установлено, что сорбент выдерживает не менее 30 последовательных циклов сорбции-десорбции без снижения степени эффективности извлечения аналитов. Максимальный коэффициент концентрирования с учетом процедуры разложения горной породы 5. На основании подобранных условий сорбции и десорбции предложен способ группового МС-ИСП с проточно-инжекционным вводом определения Ru, Rh, Pd, Ir, Pt и Au с пределами определения на уровне 10^{-7} масс.%, правильность которого подтверждена способом «введено-найдено» и путём анализом стандартных образцов состава руд и горных пород SARM-7, GPt-5 и GPt-6.

4. Оценена возможность группового определения БМ в твердом сорбционном концентрате методом РФА-ПВО. Оценена критическая поверхностная плотность тонкого слоя, которая составила порядка 56 мкг/см². Рассчитанная экспериментальная поверхностная

плотность для ПВБХ-ВП составила 60 мкг/см². Максимальная толщина, удовлетворяющая критерию тонкого слоя, для сухого сорбента составила 30 мкм. Медианный и среднеобъемный размеры набухших частиц измельченного сорбента составили 8 мкм и 9,3 мкм, соответственно. На подложке излучателем служит сухой сорбент, среднеобъемное и максимальное значения размера частиц уменьшаются, что позволяет достичь нужную толщину слоя. Внутрिलाбораторная воспроизводимость аналитического сигнала (и косвенно воспроизводимость нанесения слоя сорбента на подложку-отражатель из одной суспензии) при нанесении 2-5 мкл суспензии оценена как удовлетворительная, относительное стандартное отклонение получаемого сигнала составляет 6,7-4,9%.

5. Разработан способ определения БМ, который включает в себя сорбцию хлорокомплексов аналитов из разбавленного раствора разложения образца породы, приготовление суспензии сорбента и определение аналитов методом РФА-ПВО непосредственно в высушенной суспензии на одной подложке. Предложены способы обработки спектров, направленные на учет наложений линий БМ и сглаживание шумов, и расчета концентраций БМ. Предложенный способ обеспечивает получение корректных результатов (относительная погрешность меньше 15%) количественного определения БМ в фазе сорбента. Рассчитанные пределы определения для Ru, Rh, Pd, Ir, Pt и Au в горных породах составили 10⁻⁵ масс.% с учётом процедуры разложения твёрдого образца путём сплавления в штейн. Предел определения для Os составил 7,3 мкг/г_{сорбента}. Правильность предложенного способа обработки результатов РФА-ПВО определения БМ подтверждена способом «введено-найдено» и путём анализа стандартных образцов ШТ-1, SARM-7, GPt-5.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

Научные статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI:

1. *Maksimova Yu.A., Dubenskiy A.S., Pavlova L.A., Shigapov I.V., Korshunov D.M., Seregina I.F., Davankov V.A., Bolshov M.A.* Reversible sorptive preconcentration of noble metals followed by FI-ICP-MS determination // *Molecules*. **2022**. V. 27(19). P. 6746. <https://doi.org/10.3390/molecules27196746>. (Импакт-фактор Web of Science **4,600**, Q1 по SJR), 60%
2. *Maksimova Yu.A., Dubenskiy A.S., Garmash A.V., Pashkova G.V., Shigapov I.V., Seregina I.F., Pavlova L.A., Sharanov P.Yu., Bolshov M.A.* Simultaneous determination of Os, Ir, Pt and Au in sorbent phases by total reflection X-ray fluorescence // *Spectrochimica Acta - Part B: Atomic Spectroscopy*. **2022**. V. 196. P. 106521. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2022.106521>. (Импакт-фактор Web of Science – **3,300**, Q1 по Web of Science), 50%
3. *Maksimova Yu.A., Dubenskiy A.S., Davankov V.A., Pavlova L.A., Shigapov I.V., Seregina I.F., Bolshov M.A.* Conditions and mechanisms of noble metals ions sorption in the process of their preconcentration on the new polyvinylpyridine sorbents // *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly*. **2020**. V. 151. P. 1291-1303. <https://doi.org/10.1007/s00706-020-02662-x>. (Импакт-фактор Web of Science – **1,800**, Q3 по Web of Science), 70%
4. *Павлова Л.А., Любимов С.Е., Кононова Е.Г., Даванков В.А., Максимова Ю.А.* Синтез анионитов на основе 4-винилпиридина и алкилгалогенидов и их применение в сорбции благородных металлов и реакции присоединения CO₂ к эпоксидам // *Высокомолекулярные соединения (серия Б)*. 2022. Т. 64. № 6. с. 428-434 (Импакт-фактор РИНЦ 0,787), 10%

Иные публикации:

5. *Шигапов И.В., Максимова Ю.А.* Оценка некоторых метрологических характеристик при количественном анализе благородных металлов в твердом концентрате методом РФА-ПВО / Тез. докл. Международного молодежного научного форума «Ломоносов-2023», секция «Химия». Москва, 10-21 апреля **2023**. С.96-96.
6. *Максимова Ю.А., Дубенский А.С., Павлова Л.А., Шигапов И.В., Серегина И.Ф., Большов М.А.* Сорбционные системы для количественного извлечения хлорокомплексов благородных металлов в динамическом режиме / Тез. докл. XXIII Международной Черняевской конференции по химии, анализу и технологии платиновых металлов. Новосибирск, 03-07 октября **2022**. С. 81-81. (DOI: 10.26902/Chern-2022-057).
7. *Шигапов И.В., Максимова Ю.А., Дубенский А.С., Павлова Л.А., Серегина И.Ф., Большов М.А.* Количественное определение благородных металлов методом РФА-ПВО в твердой фазе сорбента / Тез. докл. XXIII Международной Черняевской конференции по химии, анализу и технологии платиновых металлов. Новосибирск, 03-07 октября **2022**. С. 165-165. (DOI: 10.26902/Chern-2022-134).
8. *Максимова Ю.А., Шигапов И.В., Дубенский А.С., Павлова Л.А., Серегина И.Ф., Большов М.А.* Применение экспериментальных имидазольных и пиридиниевых сорбентов для обратимого концентрирования хлорокомплексов благородных металлов из растворов разложения / Тез. докл. IV Съезда аналитиков России. Москва, 26-30 сентября **2022** г. С. 403-403. (<http://analystscongress.ru/iv/default.aspx>).
9. *Максимова Ю.А., Дубенский А.С., Павлова Л.А., Серегина И.Ф., Большов М.А.* Концентрирование хлорокомплексов благородных металлов на новых N-содержащих гетероцепных сорбентах /. Тез. докл. VI Всероссийского симпозиума «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» с международным участием. Краснодар, 26 сентября - 02 октября **2021**. С. 61-61. (<https://www.analytconf.ru/files/2021/analytconf2021-materialy-simpoziuma.pdf>).
10. *Шигапов И.В., Максимова Ю.А.* Изучение термодинамических и кинетических параметров процесса сорбции хлорокомплексов золота / Тез. докл. Международного молодежного научного форума «Ломоносов-2021». Секция «Химия». Москва, 12-23 апреля **2021**. С. 963-963. (https://lomonosov2021.chem.msu.ru/uploads/%20Proceedings_chemlomo2021.pdf).
11. *Шигапов И.В., Максимова Ю.А.* Сравнение способов деконволюции спектров и обработки результатов при РФА ПВО определении благородных металлов в фазе сорбента (стендовый доклад) / Тез. докл. Международного молодежного научного форума «Ломоносов-2020». Секция «Химия». Москва, 10-27 ноября 2020. С. 154.
12. *Krasilnikova Y.A., Dubenskiy A.S., Seregina I.F., Bolshov M.A., Pavlova L.A., Davankov V.A.* Investigation of Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Au chlorocomplexes sorption preconcentration in static and dynamic mode on the new polyvinylpyridine sorbents / Proceedings of the 15th International Students Conference «Modern Analytical Chemistry». Czech Republic, Prague, 19-20 сентября **2019**. P. 160–166.
13. *Красильникова Ю.А.* Гетероцепные ионообменные сорбенты на основе поливинилпиридина для обратимого извлечения хлорокомплексов благородных металлов из растворов сложного состава / Тез. докл. XXII Всероссийской конференции молодых учёных-химиков (с международным участием). Нижний Новгород, 23–25 апреля **2019**. С. 304–304.
14. *Красильникова Ю.А., Дубенский А.С., Шаранов П.Ю., Серегина И.Ф., Алов Н.В., Большов М.А., Павлова Л.А.* Определение благородных металлов методом РФА-ПВО

после сорбционного концентрирования / Тез. докл. III Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии с международным участием. Краснодар, 29 сентября – 05 октября 2019. С. 135–135.

15. *Шигапов И.В., Красильникова Ю.А. Сорбционное концентрирование благородных металлов и их определение в твердой фазе сорбента методом рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением / Тез. докл. Международного молодежного научного форума «Ломоносов-2019». Москва, 8-12 апреля 2019. С. 110-110.*

16. *Красильникова Ю.А., Дубенский А.С., Серёгина И.Ф., Павлова Л.А., Даванков В.А., Большов М.А. Концентрирование хлорокомплексов благородных металлов на азотсодержащих сорбентах: поиск десорбирующего агента и изучение влияния ультразвуковых волн / Тез. докл. XXII Международной Черняевской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов «Черняев 2019». Москва, 18-22 ноября 2019. С. 84–84.*

17. *Красильникова Ю.А., Дубенский А.С., Большов М.А., Павлова Л.А., Серёгина И.Ф. Гетероцепные сорбенты на основе поливинилпиридина для одновременного извлечения хлорокомплексов благородных металлов из солянокислых растворов / Тез. докл. V Всероссийский симпозиум «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» с международным участием. Краснодар, Россия, 7-13 октября 2018. С. 33-33.*

Благодарности

Автор выражает искреннюю признательность и благодарность научному руководителю к.х.н. Дубенскому А.С., зав. кафедрой д.х.н., доц., проф. РАН Проскурнину М.А. и руководителю научной группы д.ф.-м.н. Большову М.А. за помощь в постановке задач, обсуждении результатов исследования и безграничное терпение; к.х.н. Серёгиной И.Ф. за идею совмещения сорбционного концентрирования и РФА-ПВО определения; к.х.н. Павловой Л.А. за синтез сорбентов и совместную с д.х.н. Даванковым В.А. помощь в обсуждении результатов; к.х.н. Шаранову П.Ю., к.ф.-м.н. Алову Н.В., к.х.н. Филатовой Д.Г. и к.х.н. Пашиковой Г.В. за обучение и консультации в области РФА-ПВО; к.х.н. Гармашу А.В. за помощь и консультации в области многомерных методов анализа и иных математических методов; к.х.н. Марьясиной С.С. за получение ЯМР спектров и за совместное с д.х.н. Борисовой Н.Е. их обсуждение; д.х.н. Чумаковой Н.А. за получение и обсуждение данных ЭПР; к.г.-м.н. Коршунову Д.М. за получение и обсуждение ИК спектров; к.х.н. Любимову С.Е., д.х.н. Статкусу М.А., к.х.н. Петренко Д.Б., к.т.н. Окиной О.И., д.х.н. Апяри В.В., к.х.н. Борзенко А.Г. за интерес к работе и консультации; Кукину Е. за определение геометрических размеров частиц сорбента; всех сотрудников кафедры аналитической химии (в особенности лаборатории «Спектроскопических методов анализа») за посильную помощь; дорогому мужу Максиму Н.М. и родителям за моральную поддержку.

Автор выражает благодарность за финансовую поддержку выполненных исследований в рамках гранта РФФИ «Разработка общих принципов анализа геологических объектов для определения следовых содержаний элементов спектроскопическими методами» (20-03-00354, Номер ЦИТИС: АААА-А20-120022890066-6). Исследование проводили с использованием оборудования S2 Picofox, приобретенного МГУ по программе обновления приборной базы в рамках Программы развития МГУ.