

**МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА**

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

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

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
к.х.н. Дубенский А.С.

Москва
2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ	5
Введение	7
Глава 1. Определение низких содержаний благородных металлов в геологических объектах (обзор литературы)	13
1.1 Способы разложения и перевода в раствор геологических объектов, содержащих БМ в низких концентрациях.....	13
1.1.1 Щелочное плавление.....	14
1.1.2 Пробирная плавка и сплавление в штейн	15
1.1.3 Кислотное разложение	19
1.1.4 Формы нахождения БМ в солянокислых растворах после растворения Ni_xS_y -штейна	26
1.2 Сорбционное концентрирование БМ.....	30
1.2.1 Азотсодержащие сорбенты для извлечения БМ.....	34
1.2.2 Другие типы сорбентов для извлечения БМ.....	53
1.2.3 Десорбирующие растворы для извлечения БМ.....	56
1.2.4 Влияние УЗ, УФ и других факторов на сорбционное концентрирование БМ	57
1.3 Спектральные методы определения БМ.....	59
1.3.1 Возможности и ограничения атомно-эмиссионного определения БМ.....	63
1.3.2 Особенности масс-спектрометрического определения БМ	65
1.3.3 Современное состояние определения БМ методом РФА-ПВО	71
1.4 Постановка задачи работы.....	79
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ, АППАРАТУРА, МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ	80
2.1 Сорбенты и модельные соединения-аналоги.....	80
2.2 Источники благородных металлов	82
2.3 Вспомогательные реактивы	83
2.4 Измерительное и вспомогательное оборудование, программное обеспечение	84
2.5 Методики проведения экспериментов и обработки их результатов	89

2.5.1 Сплавление в сульфидно-никелевый штейн с последующим растворением	89
2.5.2 Приготовление градуировочных растворов.....	90
2.5.3 Сорбционное концентрирование и определение сорбционной ёмкости	91
2.5.4 Расчётные формулы различных характеристик сорбции	93
2.5.5 Получение ИК спектров сорбента до и после сорбции	96
2.5.6 Получение спектров модельных реагентов и хлорокомплексов БМ: ЭПР, ЭСП в УФ и видимой области.....	96
2.5.7 ЯМР титрование и расчётные формулы константы.....	97
2.5.8 Определение БМ в растворах и твёрдых концентратах методом РФА-ПВО.....	97
2.5.9 Математическая обработка РФА-ПВО спектров: методы многомерного анализа и варианты сглаживания спектров.....	101
2.5.10 Формулы для статистических оценок	103
Глава 3. Исследование закономерностей сорбции и выбор оптимальных условий группового обратимого извлечения благородных металлов на пиридиниевых сорбентах	105
3.1 Первичный выбор сорбента.....	105
3.2 Влияние различных факторов на эффективность группового извлечение БМ в динамическом режиме	107
3.2.1 Влияние скорости прокачивания раствора через колонку	107
3.2.2 Влияние концентрации соляной кислоты	108
3.2.3 Влияние температуры, ультразвука, формы анионов БМ и размера пор	111
3.3 Исследование механизма сорбции БМ на пиридиниевых сорбентах.....	113
3.3.1 Кинетические зависимости сорбции БМ при извлечении на ПВБХ-ВП	113
3.3.2 Предположения о механизме сорбции БМ на пиридиниевых сорбентах.....	121
3.3.3 ЭСП в УФ и видимом диапазоне растворов хлорокомплексов БМ с реагентами, репрезентующими состав повторяющегося звена сорбента	123
3.3.4 ЭПР исследования взаимодействия $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ с пиридиниевым поликатионом ...	128
3.3.5 ЯМР исследования растворов хлорокомплексов БМ с пиридиниевым поликатионом.....	129
3.3.6 ИК спектроскопия сорбента ПВБХ-ВП до и после сорбции	137

3.3.7 Распределение БМ в фазе сорбента на примере палладия	138
3.4 Исследование десорбции БМ из фазы сорбента ПВБХ-ВП	140
3.5 Проверка правильности предложенного способа МС-ИСП определения с использованием стандартных образцов состава горных пород и руды	144
3.6 Выводы к главе 3	145
Глава 4. Определение благородных металлов в твердом сорбционном концентрате методом рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением	147
4.1 Изучение факторов, влияющих на результаты совместного определения БМ	150
4.1.1 Выбор внутреннего стандарта	150
4.1.2 Выбор способа обработки результатов определения БМ в растворах	151
4.1.3 Оценка излучающего слоя сорбента и его соответствия критерию тонкого слоя	157
4.1.4 Проверка воспроизводимости нанесения сорбента	159
4.2 Одновременное РФА-ПВО определение БМ в фазе сорбента после концентрирования из модельных растворов	161
4.2.1 Одновременное определение Os, Ir, Pt и Au в фазе сорбента	161
4.2.2 Определение Ru, Rh и Pd в фазе сорбента	166
4.3 Проверка правильности РФА-ПВО определения БМ на стандартных образцах	171
4.4 Выводы к главе 4	172
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	173
ВЫВОДЫ	174
Список литературы	176

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

Ø	диаметр
C_{min}	предел обнаружения (3σ)
C_{lim}	предел определения (7-10σ)
HPA-S	муфельная печь высокого давления (high pressure asher)
L_{кол}	длина сорбционной колонки
PCR	метода главных компонент (principal component regression)
ROI	область интереса от английского «region of interest»; суммарная интегральная величина; выделенная область РФА-ПВО спектра, включающая определенное число каналов анализатора и соответствующая заданной области энергии
Н-БП	Н-бензилпиридиний бромид
Н-П-4-ПВП	Н-пропил-4-поливинилпиридиний бромид
ААС	атомно-абсорбционная спектрометрия
АЭС-ИСП	атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, она же оптико-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ОЭС-ИСП)
БМ	благородные металлы (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Au)
БМ-1	Ru, Rh и Pd
БМ-2	Os, Ir, Pt и Au
ВБХ	винилбензилхлорид
ВПКДХ	наименование сорбента на основе винилпиридина и ксилитендихлорида
ГЭР	глубокий эвтектический растворитель
ДАЭ	дуговой атомно-эмиссионный анализ
ДВБ	дивинилбензол
ДМСО	диметилсульфоксид
ИНАА	инструментальный нейтронно-активационный анализ
КДХ	ксилитендихлорид
ЛП	лазерная пробоотбор (абляция)
ЛП-МС-ИСП	масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой с лазерным пробоотбором
МС-ИСП	масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой
НЧ	наночастицы

ОС	объём слоя сорбента
ПВБХ-ВП	сорбент на основе поливинилбензилхлорида и винилпиридина
ПВО	полное внешнее отражение
ПВХ	поливинилхлорид
ПДСЕ	полная динамическая сорбционная ёмкость
ПИ	проточно-инжекционный ввод
ПО	программное обеспечение
ПСТМ-ЗТ	поли бис-(3-силсесквиоксанилпропил)тиомочевина
ПИ-МС-ИСП	масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой с проточно-инжекционным вводом пробы
ПЭТФ	полиэтилентерефталат
РФА	рентгенофлуоресцентный анализ
РФА-ПВО	рентгенофлуоресцентный анализ с полным внешним отражением
СВМПЭ	сверхвысокомолекулярный полиэтилен
СЕ	статическая сорбционная ёмкость
СКО	среднеквадратичное отклонение
СОЕ	статическая обменная ёмкость
СОС	стандартный образец состава
СЭМ	сканирующая электронная спектроскопия
Тм	тиомочевина
Тц	тиоцианат калия (роданид калия)
УЗ	ультразвук
УФ	ультрафиолетовое излучение
Ф-4	марка фторопласта, политетрафторэтилен, он же Teflon
Ф-50	марка фторопласта, сополимер тетрафторэтилена с перфторвинилпропиловым эфиром, он же PFA и Teflon-PFA
ФПГ	фотохимическая генерация пара
РФЭС	рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
«ц.в.»	«царская водка», смесь $\text{HCl}:\text{HNO}_3$ в соотношении 3:1 по объёму
ЭПР	электронный парамагнитный резонанс
ЭСП	электронный спектр поглощения
ЭТА	электротермическая атомизация
ЯМР	ядерный магнитный резонанс

ВВЕДЕНИЕ

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 высокосолевному 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 годов, 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 пиридиниевых 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 поливинилпиридиниевых 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 пиридиниевыми 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 твёрдом 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 поливинилпиридиниевого 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 поливинилпиридиниевого 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 представлены на следующих симпозиумах, съездах и конференциях:

2023: Международный молодёжный 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 молодёжный научный форум «Ломоносов-2021» (Россия, Москва, 12-23 апреля);

2020: Международный молодёжный 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 молодёжный 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 осуществлён 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., сканирующая электронная микроскопия, микрофотографии и помощь в расчётах критерия 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 CO_2 к эпоксидам // Высокомолекулярные соединения (серия Б). 2022. Т. 64. № 6. С. 428-434], в которой вклад автора состоял в выполнении и обработке части экспериментов. Под руководством автора выполнены две курсовых 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, выводы, список использованной литературы. Работа изложена на 200 страницах, включая 58 рисунков и 52 таблицы. В списке литературы 254 наименования.

ГЛАВА 1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИЗКИХ СОДЕРЖАНИЙ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТАХ (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ)

1.1 Способы разложения и перевода в раствор геологических объектов, содержащих БМ в низких концентрациях

Определение благородных металлов в следовых количествах важно для решения прикладных и фундаментальных геологических задач. Благородные металлы (БМ) встречаются в магматических горных породах в содержаниях от сотых долей до сотен нг/г, причём содержание разных БМ в одном образце может отличаться на несколько порядков, что наглядно показано в **табл. 1**. БМ в низких концентрациях встречаются в таких магматических горных породах, как ультраосновные (серпентинит, лерцолит [1-4]), основные (габбро [1, 5, 6], диабаз [6]) и несиликатные (хромитит [1, 7, 8]).

Таблица 1. Примеры стандартных образцов состава (СОС) геологических объектов с низкими содержаниями БМ.

СОС	Тип объекта	Содержание БМ, нг/г							Источ-ник
		Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt	Au	
Кларковое содержание		<1	<0,05	0,1 - 3	0,09 - 0,5	0,3 - 5	1 - 10	5 - 10	[9, 10]
UM-1	Ультраосновная порода	н/д	н/д	н/д	н/д	3,83	н/д	39,9	[1]
UM-2, Китай	Ультраосновная порода	н/д	н/д	н/д	н/д	8,0	н/д	19,2	[1]
UMT-1, Канада	Ультраосновные хвосты БМ	10,6	8,55	108	8,09	8,5	142	53	[1, 14]
GP-13	Шпинелевый лерцолит	6,76	1,54	5,57	3,79	3,60	6,44	2,13	[2, 3]
UB-N, Франция	Серпентинизированный лерцолит (серпентинит)	6,74	1,50	5,95	3,56	3,61	7,37	1,49	[2, 4]
MRG-1, Канада	Габбро	0,68	н/д	5,76	0,063	0,104	6,25	9,0	[1, 5]
WMG-1, Канада	Габбро	26	26	380	25	47	705	105	[6, 12]
WGB-1, Канада	Габбро	0,20	0,14	13	0,6	0,20	3,8	2,0	[6, 12]
TDB-1, Канада	Диабаз	0,34	0,33	20	0,108	0,12	3,8	4,8	[6, 13]
CHR-Bkg, UK	Хромитит	66,1	10,5	58,2	25,7	31	41,5	8,1	[1, 7]
GAN Pt-1, Монголия	Хромитит	94,4	10,0	2,91	94,4	46,6	15,1	н/д	[7]
ННН, Монголия	Хромитит	77,4	13,0	5,29	80,2	19,8	8,5	н/д	[7]
GPt-5, Китай	Хромитит	520	10,0	10,9	350	135	21,4	н/д	[11]
GPt-3, Китай	Перидотит	14,7	1,3	4,4	9,3	4,3	6,3	1,1	[11]
GPt-4, Китай	Перидотит	2,4	4,7	60	2,3	4,6	58	4,3	[11]

н/д — нет данных

Основу матрицы многих магматических пород (**табл. 2**) составляют оксиды кремния и некоторых металлов [15]. В хромититах же доминирует оксид хрома(III), содержание которого может быть около 50-55 масс.% [15].

Таблица 2. Усреднённый макросостав магматических пород.

Оксиды	Содержание, масс. %	
	в габбро-базальтовых породах	в ультраосновных породах
SiO ₂	43,8 – 55,5	31,4 – 46,0
Al ₂ O ₃	8,3 – 28,3	0,4 – 6,2
CaO	6,8 – 15,2	0,6 – 18,6
FeO	6,6 – 11,1	3,7 – 28,7
MgO	7 – 13,9	17,7 – 54,6

Одним из самых важных аспектов при определении следовых количеств любых элементов является полнота разложения анализируемого объекта, а уже потом экспрессность, сложность и стоимость методики. Именно этот этап пробоподготовки образца вносит наибольший вклад в длительность анализа геологических объектов. А значительные потери на этом этапе могут свести на нет все дальнейшие усилия аналитика.

Для решения различных геологических задач требуется как определение всей группы БМ, так и отдельных аналитов. Например, в случае определения возраста с использованием Os-Re изотопии нет необходимости в групповом определении, в отличие от исследований генезиса горных пород, где важно относительное содержание БМ друг к другу, в связи с чем требуется именно групповое определение аналитов в сложной по составу матрице.

Сплавление с коллектором в данном случае позволяет одновременно сконцентрировать БМ, избавиться от высоких содержаний некоторых элементов матрицы (Si, Al, Ca, Mg) и обеспечить полноту разложения таких минералов, как хромит и оливин.

Из-за общей распространённости преимущественно одноэлементных методов анализа в 60-90х годах XX века, разработанные в тот период методики разложения и концентрирования БМ тяготели к разделению. Но в последние десятилетия получили широкую распространённость многоэлементные методы анализа, такие как МС-ИСП и АЭС-ИСП, поэтому при разработке новых методик разложения и концентрирования образцов должна учитываться возможность одновременного совместного определения аналитов.

1.1.1 Щелочное плавление

Довольно подробно методика щелочного плавления изложена в работах [16, 17, 18]. Суть заключается в том, что БМ легко взаимодействуют со щелочами в присутствии

окислителей, например, нитратов или пероксидов щелочных металлов. Образец горный породы массой от 0,5 г, иногда после предварительного обжига или обработки кислотами, помещают вместе, например, с пероксидом натрия в муфельную печь и сплавляют при 450-600°C 15-60 мин. Полученный плав растворяют и переводят в солянокислую среду. Этот метод разложения также используется для приготовления растворов из металлических Ru, Os, Rh и Ir [17]. После щелочного плавления рутений присутствует в солянокислых растворах в виде стабильных ионов RuOHCl_5^{2-} и $\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}^{4-}$.

Данный метод разложения для геологических образцов с низким содержанием аналитов обычно не применяется сам по себе, а только с последующим концентрированием, так как получаемый раствор обладает матрицей с высоким содержанием солей и не пригоден для прямого ввода в высокочувствительные спектральные приборы даже после разбавления. Кроме того, полная процедура пробоподготовки может занимать от нескольких дней до пары недель.

1.1.2 Пробирная плавка и сплавление в штейн

Классическим методом извлечения благородных металлов из руд является пробирная плавка, т.е. сплавление с коллектором. Более современным видом плавки является сплавление в штейн. Суть плавки заключается в следующем:

- измельченный образец смешивают с флюсом сложного состава (шихтование);
- затем нагревают до температур около 1050-1200°C и выдерживают в течение 1-2 часов (собственно плавка: на этом этапе происходит расплавление шихты, расслаивание её на две несмешивающиеся части (шлак и коллектор) и переход БМ в коллектор);
- затем от шлака отделяют королёк или штейн, содержащий БМ.

Иногда применяют дополнительную обработку горных пород перед сплавлением, например, сушку, обжиг или обработку кислотами, для перевода БМ в форму более удобную для пробирной плавки. Однако к предобработке горных пород стоит подходить осторожно, например, возможны потери осмия при предварительном отжиге образцов для удаления ртути и большей части серы [19].

На результат сплавления влияет как состав и строение исходной горной породы или минерала, так и состав подобранного флюса, металл-коллектор или коллекторообразующие добавки, режим нагрева. Бимиш Ф. сравнивал этот метод разложения образца с искусством, так как очень во многом успех процедуры зависит от опыта и интуиции аналитика [20].

Выбор флюса – один из важнейших факторов как в классической пробирной плавке, так и при сплавлении в штейн. Независимо от коллектора, в состав флюса обычно входят

карбонат натрия, бура, кварц и коллекторобразующие компоненты. К сожалению, не существует универсального рецепта, подходящего ко всем геологическим объектам. Примеры флюсов и коллекторов приведены в **табл. 3**.

Таблица 3. Примеры смесей, используемых для сплавления различных видов геологических объектов при определении в них БМ.

Объекты и анализы	Масса образца, г	Состав флюса	Коллектор	Источник
Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Au в горных породах (ультра-основные, габбро)	30-50	Na ₂ B ₄ O ₇ , Na ₂ CO ₃ , SiO ₂ , S, Ni	Ni _x S _y	[21]
Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Au в горных породах	15	Na ₂ CO ₃ 10 г, Na ₂ B ₄ O ₇ 15+15 г, SiO ₂ 5 г, S 3 г, Ni 5 г	NiS	[22]
Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Au в хромитите	10	SiO ₂ 9 г, (NaPO ₃) _x 10 г, Na ₂ CO ₃ 15 г, Li ₂ B ₄ O ₇ 30 г, Ni 7,5 г, S 4,5 г	Ni _x S _y	[8]
Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Au в хромититах	25	Li ₂ B ₄ O ₇ 50 г, Na ₂ CO ₃ 25 г, NaOH 25 г, SiO ₂ 5 г, Ni 0,5 г, S 0,35 г	Ni _x S _y	[23]
Ru, Rh, Pd, Ir, Pt, Au в ультраосновных горных породах (габбро)	50	Na ₂ B ₄ O ₇ 60 г, Na ₂ CO ₃ 30 г, CaF ₂ 5 г, Ni 5 г, S 5 г	NiS	[6]
Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt + Re в основных и ультра-основных горных породах (габбро, перидотит), Cu-Ni сульфидной руде	5-20	Na ₂ B ₄ O ₇ 40 г, Ni 1 г, Fe 1 г, S 2,5 г	NiS+FeS	[12]
Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Au в горных породах	15	Na ₂ B ₄ O ₇ 20 г, Na ₂ CO ₃ 10 г, SiO ₂ 3 г, Ni 5 г, S 2,5 г	NiS	[24]
Ru, Os в горных породах	10-20	Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O 40 г, Na ₂ CO ₃ 35 г, стеклянный порошок 40 г, NiCO ₃ 15 г, S 1,5 г, FeS 15 г, CaO 10 г, пшеничная мука 3 г	NiS+FeS	[25]
Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Au в силикатных горных породах	10-20	Na ₂ B ₄ O ₇ 15 г, стеклянный порошок 15 г, Na ₂ CO ₃ 60 г, Sb ₂ O ₃ 10 г, Мука 5 г.	Sb-Cu	[26]
Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Au в карбонатных горных породах	10-20	Na ₂ B ₄ O ₇ 15 г, стеклянный порошок 20 г, Na ₂ CO ₃ 55 г, Sb ₂ O ₃ 10 г, Мука 5 г.	Sb-Cu	[26]
Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Au в сульфидных рудах	10	Na ₂ B ₄ O ₇ 20 г, стеклянный порошок 20 г, Na ₂ CO ₃ 60 г, Sb ₂ O ₃ 10 г, Мука 7 г, KNO ₃ 5 г	Sb-Cu	[26]

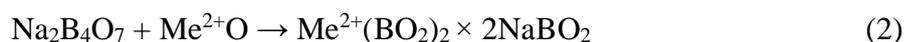
Каждый из компонентов флюса играет свою важную роль, а изменяя в широких пределах состав флюса можно получить сопоставимые между собой результаты.

Карбонат натрия — неизменная составляющая флюсов для плавки силикатных пород. Образующийся при 600-700°C по реакции (1) ортосиликат натрия, в дальнейшем

взаимодействует с различными оксидами, образуя сложные силикаты, что облегчает процесс извлечения БМ коллектором [20, 27].



Бура $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 10\text{H}_2\text{O}$ или же плавная бура $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ — легкоплавкие кислые флюсы. Использование плавной буры предпочтительнее, так как при плавлении с водной бурой происходит вспучивание плава из-за паров воды, что может привести к потерям. При 500°C бура образует вязкий плав. Регулируя количество буры, можно регулировать вязкость и температуру плавления шлака. Однако избыток буры может ухудшать плавление, особенно кислых руд, и приводить к трудности извлечения короляка [20]. Бура так же нужна для отделения оксидов неблагородных металлов. Оксиды двухвалентных металлов реагируют с бурой по уравнению (2) [27].



Кварц SiO_2 используют в качестве кислой составляющей для основных руд. Он взаимодействует с оксидами металлов, образуя силикаты, составляющие основную часть шлака. Избыток кварца приводит к потерям благородных металлов в шлаке [20].

Для трудно разлагаемых горных пород, вроде хромитов, могут использовать дополнительные добавки во флюс, например полиметафосфат натрия $(\text{NaPO}_3)_x$. Его добавление во флюс способствует растворению зёрен хромита [8].

Как в классической плавке, так и при сплавлении в штейн важно, чтобы коллектор был один. Классический металл-коллектор — свинец. Но свинец не извлекает количественно рутений, осмий и иридий [21]. Альтернативами свинцу в пробирной плавке являются серебро [20, 28], олово [20], медь [29], совместно свинец и серебро [28]. В классической плавке образование штейна всячески избегают, тщательно подбирая под эту цель состав флюса. При сплавлении в штейн коллектором будет служить не чистый металл, а сульфид неблагородного металла или смесь сульфидов. Среди штейнов сплавление в сульфидно-никелевый штейн (Ni_xS_y) иногда называют новой классикой [26]. Этот коллектор растворяет все БМ, включая осмий (в отличие от меди [29] или серебра [20] в качестве коллектора). В природе часто благородные металлы встречаются вместе с никелем, и использование иных коллекторов, может приводить к потерям БМ со шлаком [20]. В случае необходимости Re-Os датирования или просто определения рения вместе с БМ рекомендуется использовать Fe-Ni сульфидный коллектор [12]. Особенно хорошо сплавление в сульфидно-никелевый штейн подходит для силикатных матриц [7]. В качестве альтернативы Ni_xS_y , при определении всей группы БМ некоторые исследователи предлагают использовать Sb-Cu коллектор, который позволяет концентрировать БМ (включая осмий) [26]. В отличие от простого сплавления в сурьмяную «кнопку», при

котором собираются не только БМ, но и цветные металлы, при сплавлении в Sb-Cu такой проблемы по мнению авторов не возникает. Однако потери осмия по предложенной методике составляют $22 \pm 3 \%$, что авторы исправляют вводом коррекционного уравнения.

В общем виде получение коллектора при сплавлении в сульфидно-никелевый штейн в зависимости от флюса можно описать реакциями (3-7) [27]. Например, в случае использования с оксидом никеля флюса, содержащего соду, образование коллектора происходит предположительно по реакции (3), а без соды — по реакции (4).



При образовании штейна БМ частично образуют твёрдый раствор сульфидов в Ni_xS_y , а частично — собственную металлическую фазу [29]. Согласно литературным данным основу никелевого штейна чаще всего составляет хизлевудит Ni_3S_2 и металлический сплав никеля и БМ. Если штейн медно-никелевый, то кроме хизлевудита он будет содержать халькозин Cu_2S , а в сплаве будет присутствовать медь [27].

Структурный анализ, проведённый авторами работы [30] показал, что при использовании тетрабората натрия в составе флюса, в матрице сульфида никеля образуются три разные фазы, содержащие БМ. Первая состава $(\text{Ni}_{7,68-7,80}\text{Ru}_{0,84-0,90}\text{Rh}_{0,35-0,43})_9\text{S}_8$, вторая $(\text{Ir,Pt,Os})_{0,56-0,62}(\text{Ru,Rh})_{0,25-0,28}\text{Ni}_{0,12-0,19}$ и третья $(\text{Ir,Os,Pt})_{0,74}(\text{Ru,Rh})_{0,21}\text{Ni}_{0,05}$. Такие сплавы не имеют аналогов в природных минералах. Палладий в основном не образует специальных фаз и равномерно распределяется в основной массе Ni_2S_3 . Авторами [30] отмечается, что осмий и рутений не образуют в процессе плавки сульфиды, часто встречаемые в природных минералах, например, OsS_2 .

Ещё одним важным фактором при сплавлении является температурный режим. Важны как начальная и конечная температуры, так и скорость нагрева [20]. Оптимальной считают температуру 1100°C , при которой потери БМ в шлаке ниже по сравнению с $1000-1050^\circ\text{C}$. Повышение температуры выше 1100°C не даёт значительного снижения потерь БМ, зато уменьшает срок службы печи. Согласно литературным данным, при сплавлении в интервале $1000-1200^\circ\text{C}$ потери БМ составляют менее 1% [27]. Для трудно разлагаемых, пород вроде хромитита, для полного разложения образца требуются более высокая температура 1200°C [8, 23]. Кроме того, при температуре 1100°C продолжительность плавки может быть снижена с рекомендуемых обычно 60 мин до 40-45 мин без значительных потерь БМ со шлаком [27].

Сплавление в сульфидно-никелевый штейн для концентрирования БМ применяется достаточно давно как для больших навесок образца (5-50 г) [6, 8, 12, 21-23, 31-34], так и для малых (от 0,1 г) [7, 33].

Несомненными преимуществами сплавления в штейн являются более простое проведение по сравнению с классической пробирной плавкой, концентрирование БМ и унификация матричного состава раствора по сравнению с растворами после щелочной плавки или простого кислотного разложения горных пород. Отдельно стоит отметить возможность использования больших навесок, что необходимо в тех случаях, когда содержания БМ в объектах стремятся к кларковым, а их распределение в породе крайне неравномерно.

Несмотря на то, что рутений и осмий не улетают при правильно выполненном сплавлении в сульфидно-никелевый штейн, но возможны значительные потери этих анализов при растворении штейна из-за образования ими летучих оксидов.

1.1.3 Кислотное разложение

Открытое кислотное разложение самый простой способ перевода образца горной породы в раствор. При использовании реактивов высокой чистоты в чистом помещении кислотное разложение способно обеспечить низкий уровень фонового сигнала в контрольном опыте [35]. Но даже в этом случае открытое разложение несёт в себе риск внесения загрязнения, а также, в зависимости от состава кислотной смеси, возможность потерь Ru и Os в виде их летучих тетраоксидов.

Кислотное разложение может проводиться в открытом [6, 19, 21, 36, 37], «полуоткрытом» [24], комбинированном [36] и закрытом [2, 14, 25, 26, 38] варианте в зависимости от используемых реагентов. Может быть применено как к исходному геологическому образцу, так и, например, к предварительно сплавленному в штейн.

В основном применяют концентрированные HCl, HNO₃ и их смеси в разных пропорциях, в том числе «царскую водку» («ц.в.» — 3:1 по объёму соответственно) и обратную «ц.в.» (1:3 по объёму соответственно). Для полного разложения твёрдого остатка после обработки кислотами или их смесью на пробы действуют растворами HF, HClO₄, HBr и других кислот, иногда в сочетании с окислителями (H₂O₂, KClO₃ и др.), например, если требуется отгонка рутения и осмия в виде оксидов [6, 17, 22]. Примеры используемых смесей кислот приведены в **табл. 4**. При анализе сложных матриц важным фактором является отношение массы образца к объёму кислот, а также степень измельчения частиц горной породы [39].

Таблица 4. Примеры смесей кислот, использующихся для открытого и закрытого разложения различных видов геологических объектов при определении в них БМ.

БМ	Объект	Способ разложения	Метод определения	Источник
Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Au	Горные породы, предварительно сплавленные в Ni_xS_y штейн	Открытое ; в 12М HCl при нагревании (оставшийся осадок использовали для анализа)	ИНАА	[21]
Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Au	Горные породы, предварительно сплавленные в NiS штейн	В закрытых сосудах ; в 12М HCl при нагревании (110°C) с дальнейшим соосаждением с теллуром (в закрытых виалах)	МС-ИСП	[22]
Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Au	Геологические образцы с высоким содержанием сульфидов	Открытое разложение в стеклоглеродных чашках. Предварительно обожженные образцы растворяли в смеси сначала HF и H_2SO_4 (1:1) при медленном нагревании до паров серного ангидрида, затем упаривали досуха в смеси кислот HF:HClO ₄ :HCl:HNO ₃ (2:2:3:3) и, затем упаривали в до влажных солей в «ц.в.», затем до влажных солей в HCl.	МС-ИСП, АЭС-ИСП	[41]
Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Au	Ультраосновные горные породы, предварительно сплавленные в NiS штейн	«Полуоткрытая» система с адиабатической колонной, растворяли в концентрированной HCl	МС-ИСП	[24]
Ru, Rh, Pd, Ir, Pt, Au	Гацбургит, ультраосновная горная порода	Открытое разложение в смеси HF:HNO ₃ 3:1 при нагревании, упаривание, смесь HF:«ц.в.» 1:1 (по об.) при нагревании, а затем просто «ц.в.». Остаток обрабатывали конц. HCl при нагревании. Затем растворяли соли в HCl:H ₂ O 1:10 (по об.) под крышкой. Осадок отфильтровывали и сплавляли с Na ₂ O ₂ , нейтрализовали HCl, переводили в хлоридную форму и объединяли с фильтратом.	МС-ИСП	[42]
Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt	Горные породы	Закрытое в трубках Кариуса; HCl:HNO ₃ (3:4 по об.). Ступенчатое нагревание 2 ч. До 210-220°C, 2,5 ч. До 225°C, 3 ч. До 300°C, 16 часов выдержки, затем охлаждение 2 ч.	МС-ИСП с изотопным разбавлением	[2]
Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt	Горные породы	Закрытое в модифицированных трубках Кариуса; конц. HNO ₃ . Выдерживание при 220°C 12ч, медленное охлаждение до 50°C, затем ещё 2 ч в холодильнике.	МС-ИСП с изотопным разбавлением	[14]
Ru, Rh, Pd, Ir, Pt	Горные породы, предварительно сплавленные в (NiFe)S штейн	Открытое при 160°C в HCl:FeCl ₃ (1:1 по об.) до получения чёрного осадка. Осадок промывали 2% (об.) HCl и растворяли в «ц.в.» на плитке при 200°C, затем добавляли HClO ₄ и нагревали до паров HClO ₄	МС-ИСП	[36]

Продолжение таблицы 4

БМ	Объект	Способ разложения	Метод определения	Источник
Ru, Rh, Pd, Ir, Pt, Au	Горные породы, предварительно сплавленные в NiS штейн	Открытое в конц. HCl 16 ч при 90°C, фильтрование, растворение осадка в HCl:H ₂ O ₂ (2:1 по об.)	МС-ИСП	[6]
Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt	Предварительно обожжённая проба горной породы	Открытое в смеси HF:HNO ₃ :HClO ₄ 5:2,5:1 (по об.), упаривали, дважды обрабатывали HNO ₃ , дважды обрабатывали «ц.в.», дважды добавляли HCl с 2-3 каплями H ₂ O ₂ . Остаток отфильтровывали и доплавляли с NH ₄ F в закрытом тигле, растворяли, переводили в HCl и объединяли с фильтратом.	МС-ИСП	[19]
Ru, Rh, Pd, Ir, Pt, Au	Горные породы, сплавленные в Sb-Cu королёк.	Закрытое под действием микроволнового излучения в «ц.в.» при 100-110°C. Процедура растворения занимала 45 мин.	ИСП-МС с реакционно-столкновительной ячейкой	[26]
Ru, Pd, Os, Ir, Pt	Хромитит	Закрытое в НРА-S; в HNO ₃ :HCl (5:2), 300°C, 125 бар, 5-15 ч	МС-ИСП	[7]
Ru, Pd, Os, Ir, Pt	Горные породы	Закрытое в НРА-S; 300°C, 4 ч (кроме Ir – 15 ч), с повышением от 100 до 130 бар в процессе растворения; для определения Ru — 0,4М KClO ₃ в HCl, для определения Ir — 0,6М KClO ₃ в HCl, для определения Os — в HCl:HNO ₃ (40:1), для определения Pd и Pt — в HCl:HNO ₃ (2:1).	МС-ИСП с изотопным разбавлением	[22]
Ru, Os	Горные породы, предварительно сплавленные в (NiFe)S штейн	Открытое при 160°C в HCl:FeCl ₃ (1:1 по об.) до получения чёрного осадка. Осадок промывали 2% (об.) HCl и растворяли в «ц.в.» в микроволновом поле (закрытое)	МС-ИСП	[25]
Os	Пирит	Закрытое в трубках Кариуса; Смесь HClO ₄ :обратная «ц.в.» (1:3 по об.)	МС-ИСП с изотопным разбавлением	[38]
Os	Природные и техногенные объекты	Закрытое в автоклаве в смеси H ₂ SO ₄ :H ₃ PO ₄ :HF в соотношении (40-50):(40-50):(2-10) масс.%, а затем в диффузионной ячейке. В одну камеру помещали раствор после разложения и раствор окислителя (насыщенный раствор бихромата или периодата калия в 72% H ₂ SO ₄), а вторую камеру заполняли раствором поглотителя (HBr, HCl или HCl с аскорбиновой кислотой). Длительность диффузионного процесса составляла 3-5 часов.	АЭС-ИСП или МС-ИСП	[43]

Открытые системы обычно представляют из себя стеклянный, стеклоуглеродный, фторопластовый (Ф-4 или Ф-50) стакан или виалу, в зависимости от используемых кислот и температуры разложения. Преимуществом открытых систем разложения горных пород, помимо простоты исполнения и масштабирования на большое количество образцов, а также дешевизны, можно назвать удаление органического углерода и различных легколетучих компонентов (наиболее актуально в случае осадочных пород и донных отложений), что уменьшает количество интерферирующих ионов в плазме при анализе методом МС-ИСП [40]. Однако остаются вопросы о применимости процедуры кислотного разложения в открытой системе в случае определения осмия, а иногда и рутения.

Существуют единичные работы с использованием «**полуоткрытых**» систем, например, предложенная Гросом М. с соавторами [24] система с обратным холодильником для сохранения летучих соединений БМ при полном удалении H_2S при растворении NiS-штейна в соляной кислоте перед соосаждением с теллуrom. Авторами [24] предложено использовать «адиабатическую колонну» состоящую из обратного шарикового холодильника с эффективной длиной 35 см и с покрытием внутренних стенок рубашки серебром для лучшего теплоотвода, в качестве хладагента использовали смесь глицерина с температурой около 0°C , поддерживаемой криостатом. Авторы работы при этом преследовали две цели: с одной стороны, избежать потери летучих хлорокомплексов БМ, с другой — максимально удалить из системы сероводород.

Системы для закрытого разложения твёрдых образцов можно разделить на автоклавы, трубки Кариуса [2, 14, 38], микроволновые системы [25, 26], системы с низким избыточным давлением (они же закрытые сосуды, например, стаканы с завинчивающимися крышками Savilex) [22, 40] и муфельные печи и микроволновые системы высокого давления (High Pressure Asher, HPA-S) [7, 22, 40, 44]. Использоваться эти варианты могут как для кислотного разложения (**табл. 4**), так и для сплавления с различными реагентами (кроме HPA-S). К закрытым системам также можно отнести аппараты для отгонки летучих тетраоксидов рутения и осмия в процессе разложения пробы.

Отгонка (дистилляция) OsO_4 и RuO_4 занимает важное место в классических методах пробоподготовки для определения БМ в различных твёрдых объектах. Технически она может быть реализована по-разному: с нагреванием в стеклянных аппаратах с последовательно связанными склянками с раствором-уловителем [45] или с колонкой с сорбентом [46], с прямым вводом в измерительный прибор [7, 47] или в диффузионных ячейках [43]. Отгонка OsO_4 может осуществляться как при разложении необработанных образцов, так и предварительно сплавленных в штейн [12]. В классическом варианте осмий отгоняется в виде тетраоксида и улавливается различными растворами-поглотителями [48].

Микроколичества тетраоксидов осмия и рутения могут быть полностью отогнаны с водяным паром при 105-110°C [45]. Для совместной перегонки RuO₄ и OsO₄ из солянокислых растворов используют различные окислители (хлорную кислоту, перманганат, дихромат). В то же время из смешанных соляно-азотнокислых растворов отгоняется только OsO₄ (хоть и не весь), так как осмий окисляется легче, чем рутений. Присутствие пероксида водорода в солянокислом растворе также приводит к окислению осмия до Os(VIII) и улетучиванию в виде тетраоксида, рутений(VI) же при этом восстанавливается до более низких степеней окисления. В качестве поглотителей в приёмнике могут использоваться как просто вода (образуется кислота состава H₄OsO₆ [42]), так и щелочные растворы с добавлением этанола, солянокислые растворы с восстановителями (тиомочевинной, этанолом, SO₂, гидроксиламином и др.) [45]. В более современных вариантах поглотителем OsO₄ так же может быть сорбент, при этом «проскок» осмия можно контролировать по окрашиванию раствора тиомочевины в приёмнике после колонки [46].

Дистилляция была особенно востребована до повсеместного внедрения многоэлементных методов анализа, позволяющих проводить одновременное определение всей группы БМ. В настоящее время, отгонка больше применяется как вспомогательная операция после разложения образцов в трубках Кариуса [2, 14, 38] или сама по себе при возможности прямого ввода OsO₄ в масс-спектрометр с дополнительным барботированием раствора аргоном [7, 47]. Однако это требует дополнительного технического оснащения лаборатории.

Довольно элегантный вариант, основанный на отгонке OsO₄, предложен Тютюнник О.А. с соавторами [43]: для выделения осмия использовали двухкамерную диффузионную ячейку. Разложение образца предварительно проводят в автоклаве в смеси H₂SO₄ : H₃PO₄ : HF в соотношении 40-50 : 40-50 : 2-10 масс.%. В одну камеру помещали раствор, содержащий осмий, и раствор окислителя (насыщенный раствор бихромата или периодата калия в 72% серной кислоте), а вторую камеру заполняли раствором поглотителя (HBr, HCl или HCl с аскорбиновой кислотой). Длительность диффузионного процесса составляла 3-5 часов, а выход осмия 54-97%.

Трубки Кариуса в классическом виде — это запаянные ампулы из боросиликатного стекла ($\varnothing_{\text{внутр.}} = 20$ мм, $\varnothing_{\text{внеш.}} = 22$ мм, длина 8-10 см) с закруглённым дном [2], которые часто используют при подготовке пробы к определению осмия. При разложении в трубках Кариуса используют маленькие навески 0,02-0,1 г [14], 0,4-0,8 г [2, 38]. В ампулы помещают навеску образца и смесь для разложения, охлаждают в жидком азоте и запаивают. Проверенные на герметичность ампулы помещают в тонкостенные медные контейнеры, а

затем в специальные стальные автоклавы. Контейнеры нужны для предотвращения контакта автоклава с кислотной смесью в случае взрыва ампулы из-за разницы давлений внутри и снаружи. Трубки Кариуса относятся к системам высокого давления [40].

Кроме классических трубок Кариуса, есть более современные модификации: стеклянная пробирка ($\text{Ø}_{\text{внутр.}} = 20\text{-}40$ мм) с горлышком ($\text{Ø}_{\text{внутр.}} = 14$ мм) закрываемая стеклянной пробкой с ПТФЭ покрытием. На горлышко надевают стальное кольцо с резьбой, и разгерметизацию предотвращают с помощью завинчивающейся стальной крышки [14]. Такие модифицированные трубки являются многоразовыми, а их вскрытие значительно проще, в отличие от классических. Однако герметизация этой конструкции включает несколько повторений цикла: нагревание в течение 2 ч до 220°C , охлаждение до комнатной температуры, затягивание крышки; что значительно удлиняет процедуру анализа. Кроме того, многоразовость модифицированных трубок Кариуса может быть источником контаминации и кросс-контаминации проб, при недостаточной очистке самих сосудов и пробок.

При недостаточном охлаждении смеси в трубке перед закрытием так же возможны потери осмия, риск которых повышается при использовании классических трубок Кариуса из-за необходимости их запаивать. Большим недостатком использования классических трубок Кариуса является возможность их взрыва. Согласно литературным данным при стандартной процедуре с нагревом до 220°C разрушаются 4 из 10 ампул из-за того, что компенсационное давление паров воды в автоклаве растёт гораздо медленнее, чем давление внутри ампулы, обусловленное кипением кислот. Для решения этой проблемы Козьменко с соавторами предлагают использовать добавку щавелевой кислоты в воду, чтобы её ступенчатое разложение с образованием CO и CO₂ при температуре опыта, создавало необходимое противодействие для сохранности трубок Кариуса [2].

Разложение образца с использованием трубок Кариуса – долгий и трудоемкий процесс. Процедура нагрева, выдерживания и охлаждения трубок Кариуса без учета подготовительных операций может занимать более 16-25 часов [2, 14]. Конкретные методики растворения образцов в трубках Кариуса можно найти в [2, 14, 38].

Сами по себе трубки Кариуса обеспечивают лишь отсутствие потерь тетраоксида осмия на стадии непосредственно нагревания с кислотами, однако после вскрытия ампул требуется подсоединение дополнительного оборудования для отгонки OsO₄, что не исключает потери. Таким образом, успех разложения пробы зависит во многом от расторопности и мастерства аналитика на стадии вскрытия ампулы (особенно в классическом варианте) и перехода к отгонке, что может привести в итоге к низкой межлабораторной воспроизводимости методики.

Микроволновое разложение может применяться как для вскрытия горных пород [40], так и при переводе в раствор штейнов и корольков [25, 26], если их масса не слишком велика. Суть процесса состоит в том, что образец помещают в закрытый кварцевый, фторопластовый или из другого материала сосуд со смесью кислот, а затем нагревают под действием микроволнового излучения (около 2,45 ГГц), что позволяет интенсифицировать процесс растворения образца. Максимальная температура нагрева составляет 200-260°C, в зависимости от самой системы и материала используемых сосудов, а максимальное давление до 90 бар [40]. Масса образца, в зависимости от его типа и размера сосуда, может составлять от 0,05 г до 10 г. Чем больше размер используемых сосудов, тем меньше их помещается в установку. Недостатком таких систем является использование малой навески для горных пород и штейнов и небольшое количество образцов, которое можно загрузить в систему за один раз.

Муфельная печь высокого давления (High Pressure Asher, HPA-S) представляет собой систему, позволяющую проводить разложение небольших навесок образца в специальных сосудах при большом давлении (до 190 бар) и температуре (до 300°C) [7, 22, 40, 44]. По своей сути такие системы аналогичны трубкам Кариуса, но более просты в обращении. В зависимости от используемых сосудов, масса навески может варьироваться, но максимальная составляет 1,5 г для кварцевых и 0,5 г для сосудов из фторопласта Ф-50. К плюсам данной системы можно отнести то, что в ней можно достичь более высоких температур, чем в обычных микроволновых системах или при использовании трубок Кариуса, и более жестких условий, что заметно ускоряет процедуру разложения. К минусам можно отнести стоимость установки и довольно ограниченное число загружаемых одновременно проб.

Из-за использования малых навесок пробоподготовка в HPA-S и микроволновых системах, а также с использованием трубок Кариуса уязвима к эффекту самородка, когда в неоднородных по составу образцах может попасться часть с большим содержанием аналита («самородок») [22].

Предпочтительным вариантом в случае работы с ультраосновными и основными горными породами является сплавление в штейн с последующим растворением в смеси кислот и переводом в среду концентрированной соляной кислоты, поскольку именно такой способ более гибок и обеспечивает возможность работы с навесками разной массы. А для дальнейшего растворения штейна наилучшим образом подходит открытое или «полуоткрытое» кислотное разложение (особенно если определение осмия не является приоритетной задачей) с последующим переводом в среду концентрированной соляной кислоты, поскольку в этом случае не требуется специфического дорогостоящего

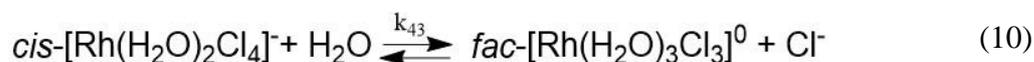
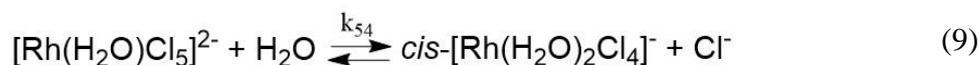
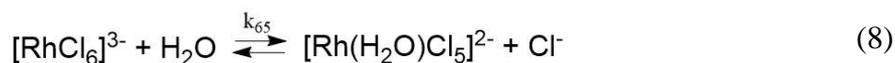
оборудования, и этот вариант подойдет для растворения штейна обычного и уменьшенного размера.

1.1.4 Формы нахождения БМ в солянокислых растворах после растворения Ni_xS_y -штейна

Благородные металлы могут находиться в солянокислых растворах как в виде хлоридных комплексов, так и в виде аква-, аквагидроксо- и гидроксохлорокомплексов (в данном случае имеется в виду вхождение H_2O или OH^- во внутреннюю координационную сферу комплекса), в зависимости от условий приготовления раствора, исходной формы, концентрации хлорид-ионов и самого металла.

Типичными для хлоридных растворов являются хлорокомплексы рутения (III) и (IV), которые гидролизуются и полимеризуются в водных растворах при длительном хранении [29, 49, 50]. Исходя из литературных данных и общих соображений, наиболее вероятной формой рутения при сплавлении в штейн образца горной породы с последующим растворением в царской водке и переводом в среду концентрированной соляной кислоты для хранения будут $[RuCl_6]^{2-}$ или $[RuNOCl_5]^{2-}$, при недостаточно длительном кипячении с соляной кислотой. Хотя этот ион $[RuCl_6]^{2-}$ устойчив при концентрации соляной кислоты выше 6 М, длительное хранение в более разбавленных растворах (1-6М HCl) приведёт к его неизбежной акватации и гидролизу, с последующим образованием димеров $[Ru_2OCl_{10}]^{2-}$ и $[Ru_2O_2Cl_8]^{2-}$ [29].

В среде концентрированной соляной кислоты родий будет присутствовать в виде $[RhCl_6]^{3-}$. Однако хлорокомплексы родия достаточно лабильны и при разбавлении такого раствора будет быстро происходить акватация согласно **уравнениям 8-10**: при 25°C в 0,1М HCl константа скорости акватации k_{65} по различным оценкам составляет от $1,1 \times 10^{-1} \text{ мин}^{-1}$ [29] до $5,5 \times 10^{-1} \text{ мин}^{-1}$ [51], далее в тех же условиях $k_{54} = 1,5 \times 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$ [51], в тех же условиях $k_{43} = 1,2 \times 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$ [51]. Такие изменения во внутренней координационной сфере хлорокомплекса в спектре в УФ и видимой области сопровождаются гипсохромным сдвигом [51].



Авторы этого исследования [51] убедительно показали зависимость константы скорости акватации (k_{65} и k_{54}) от ионной силы раствора: при её увеличении обе константы скорости акватации уменьшались. При длительном хранении растворов родия в

солянокислой среде комплексы $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ являются основными (более 95%) при концентрации HCl более 6М. При разбавлении до более низких концентраций HCl (2,0-6,0М) аквагация будет происходить только по **уравнению 8**, и для полной аквагации исходного комплекса потребуется, в зависимости от конечной концентрации соляной кислоты, примерно от 7 до 30 мин [29, 51]. При концентрации HCl от 0,25 до 2М процесс аквагирования пойдет далее по **уравнению 9** и для установления равновесия потребуется более 90 мин [29, 51]. При разбавлении до 0,1М HCl аквагация будет продолжаться по **уравнению 10**, и для установления равновесия потребуется уже несколько суток [29, 51].

После сплавления в штейн, последующего растворения и перевода в среду концентрированной соляной кислоты палладий, наиболее вероятно, будет присутствовать в виде $[\text{PdCl}_4]^{2-}$. Согласно диаграммам распределения, приведённым на **рис. 1 и 2** ([52, 53]) ион $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ остается доминирующим в широком диапазоне содержания соляной кислоты (выше 1,0М), в водных растворах в диапазоне концентраций хлорида 0,1-1,0М Cl^- в растворе сосуществуют $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ (70-95% соответственно) и $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]^-$ [52].

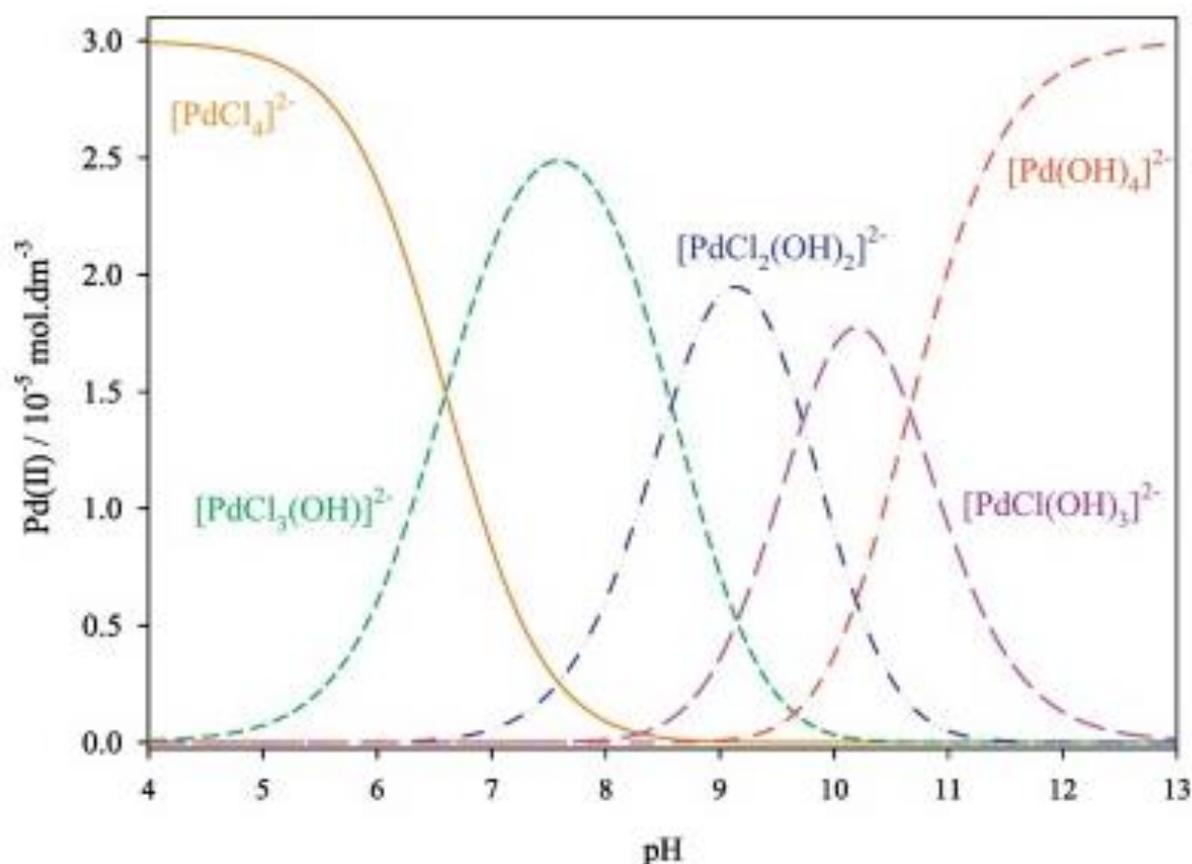


Рис. 1. Диаграмма зависимости распределения ионных форм $[\text{PdCl}_{4-n}(\text{OH})_n]^{2-}$ ($n = 0-4$) от pH при 25 °С. $[\text{Pd}^{2+}] = 3 \times 10^{-5}$ М, $[\text{Cl}^-] = 0,482$ М, ионная сила 1,0 М [53].

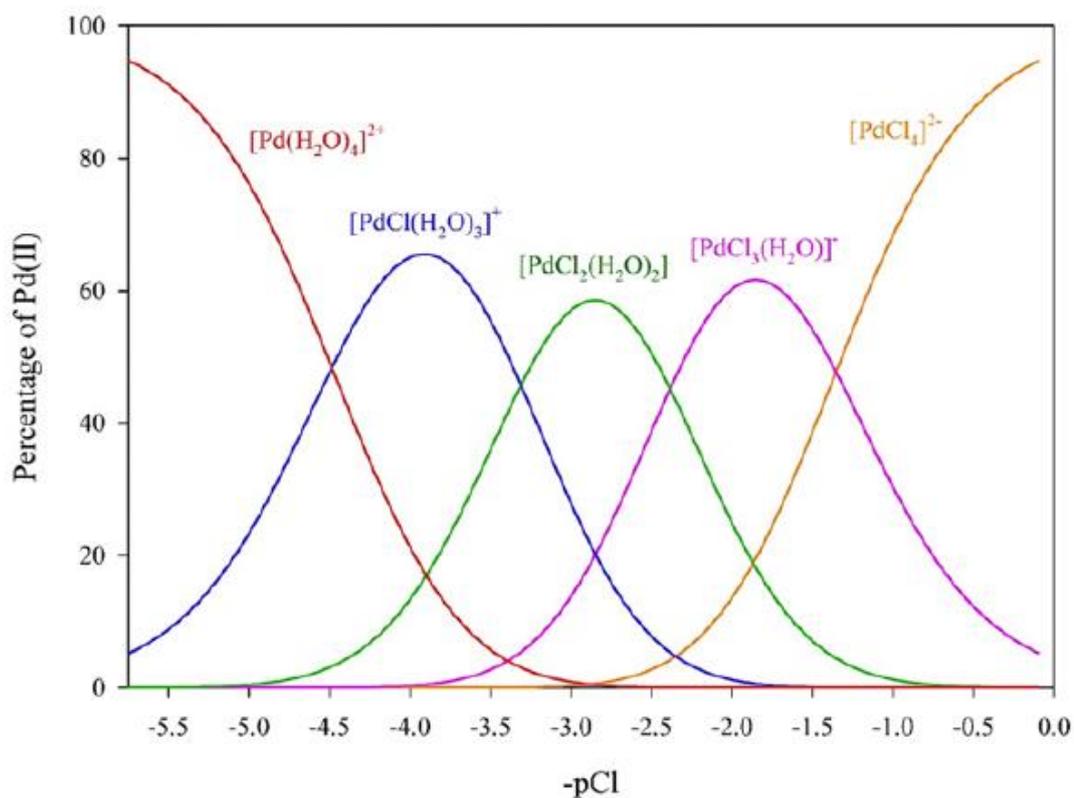


Рис. 2. Диаграмма зависимости распределения ионных форм $[\text{PdCl}_n(\text{H}_2\text{O})_{4-n}]^{2-n}$ ($n = 0 - 4$) от $-p\text{Cl}$ при 25°C . $[\text{Pd}^{2+}] = 1,05 \times 10^{-4}$ М, прочие условия не указаны [52].

При длительном хранении в разбавленных растворах возможно присутствие продуктов гидролиза и/или аквакации этого комплексного иона палладия(II) [29]. Константа скорости аквакации при 25°C по разным данным составляет $5,6-8,9 \text{ c}^{-1}$ [29]. При замещении во внутренней координационной сфере Cl^- на H_2O наблюдается значительный гипсохромный сдвиг: наиболее интенсивной полосы поглощения с максимумом в области 224 нм в спектре $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ в область 210 нм в спектре $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]^-$, а полосы с максимумом $\sim 270 \text{ нм}$ в область $\sim 245 \text{ нм}$ [52].

Несомненно, при растворении штейна в царской водке в первую очередь будет происходить образование летучего OsO_4 , но полная его отгонка в этой среде маловероятна [48]. Сочетание длительного нагрева и избытка соляной кислоты в дальнейшем, наиболее вероятно, приведёт к восстановлению остатков Os(VIII) в растворе сначала до Os(VI) , а затем до Os(IV) в форме $[\text{OsCl}_6]^{2-}$ [10, 29, 52]. При хранении в $0,01-11 \text{ M HCl}$ при комнатной температуре в темноте $[\text{OsCl}_6]^{2-}$ достаточно устойчив и является доминирующей в растворе формой в течении 6-7 месяцев, при нагревании легко акваатируются, может акваатироваться под действием рассеянных солнечных лучей даже в 10 M HCl до $[\text{Os}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^-$ [29, 53]. При более длительном хранении в растворах, содержащих $3,3-10,9 \text{ M}$ соляной кислоты, присутствуют оба комплексных иона, а при $1,1-3,3 \text{ M}$ соляной кислоты доминирующей формой является $[\text{Os}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^-$ [29]. На **рис. 3** приведён пример электронных спектров

поглощения (ЭСП) $[\text{OsCl}_6]^{2-}$, $[\text{Os}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^-$ и $[\text{Os}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]$ из работы [54], аналогичный спектр поглощения в УФ и видимой области приводится в работе [55].

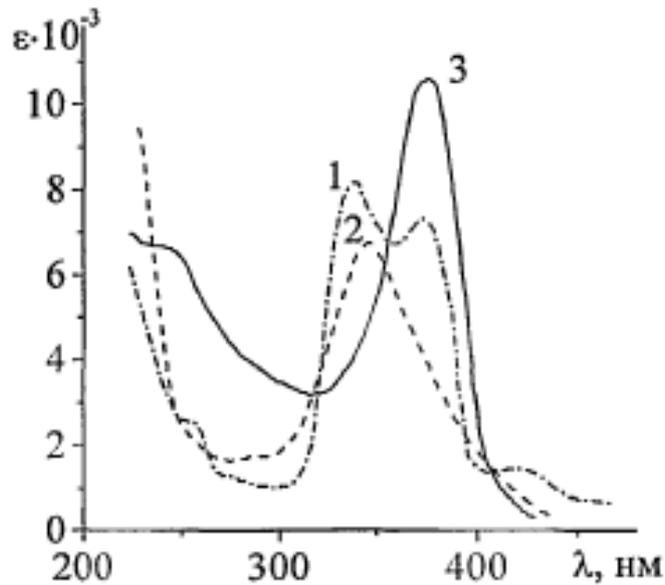
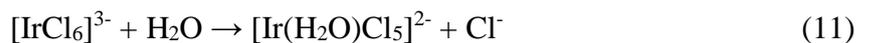


Рис. 3. ЭСП некоторых комплексов осмия в солянокислой среде: 1 — $[\text{OsCl}_6]^{2-}$; 2 — $[\text{Os}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^-$; 3 — $[\text{Os}(\text{OH})\text{Cl}_5]^{2-}$ [54].

В солянокислых растворах могут присутствовать комплексы иридия (III) и (IV) ($[\text{IrCl}_6]^{3-}$ и $[\text{IrCl}_6]^{2-}$, соответственно). Комплексы иридия (III) менее лабильны, чем комплексы родия. В водных растворах возможно образование для иридия (III) как аквахлорокомплексов с общей формулой $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_n\text{Cl}_{6-n}]^{n-3}$, так гидроксохлорокомплексов $[\text{Ir}(\text{OH})_n\text{Cl}_{6-n}]^{3-}$. Возможно образование биядерных комплексов иридия различного состава и полиядерных комплексов. Для иридия (IV) общие формулы аква- и гидроксохлорокомплексов имеют вид $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_n\text{Cl}_{6-n}]^{n-2}$ и $[\text{Ir}(\text{OH})_n\text{Cl}_{6-n}]^{2-}$ соответственно. Данные о влиянии концентрации соляной кислоты на состояние хлорокомплексов иридия противоречивы, но авторы сходятся на том, что между ионами иридия (III) и (IV) существует динамическое окислительно-восстановительное равновесие. При одновременном существовании в растворе хлорокомплексов иридия (III) и (IV), реакция аквафикации первых катализирует аквафикацию вторых [29]:



Электронный спектр поглощения, характерный для комплекса $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ представлен в работе [55].

Наиболее вероятно, что в растворах концентрированной соляной кислоты после растворения штейна будет преобладать $[\text{PtCl}_6]^{2-}$. Но полностью исключить существование хлорокомплексов платины (II) и (IV) в растворах нельзя, из-за близости стандартных окислительно-восстановительных потенциалов. Образование различных

аквахлорокомплексов в основном актуально для концентраций Cl^- ниже 0,1М. Хлорокомплексы как платины (II), так и (IV) достаточно кинетически устойчивы [29]. Согласно литературным данным [56], константа скорости аквафикации по уравнению (13) в кислой среде при 25°C составляет $3 \times 10^{-5} \text{ мин}^{-1}$. В растворе с концентрацией соляной кислоты выше 3М присутствуют в основном комплексы $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, а в диапазоне концентраций 0,1-3М HCl в равновесных условиях находятся $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ и $[\text{PtCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^-$ [29]. Наиболее интенсивная полоса поглощения $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ в УФ области обладает максимумом при 262 нм ($\epsilon = 2,5 \times 10^4$) [29].

Согласно литературным данным, при pH ниже 5 золото в солянокислых растворах присутствует только в виде комплекса $[\text{AuCl}_4]^-$ [50]. При замене Cl^- -лиганда на H_2O будет наблюдаться гипсохромный сдвиг в электронных спектрах поглощения (ЭСП) в УФ- и видимой области [50].

Автор работы [57] утверждает, что термодинамическая устойчивость комплексов-сорбатов уменьшается в последовательности $[\text{PtCl}_6]^{2-} \geq [\text{IrCl}_6]^{2-} > [\text{IrCl}_6]^{3-} \geq [\text{PtCl}_4]^{2-} \geq [\text{RhCl}_6]^{3-} > [\text{PdCl}_4]^{2-} > [\text{OsCl}_6]^{2-} > [\text{RhCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]^0 > [\text{RuCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-} > [\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}]^{4-}$, а кинетическая инертность уменьшается в последовательности $[\text{OsCl}_6]^{2-} > [\text{IrCl}_6]^{2-} \geq [\text{PtCl}_6]^{2-}$, $[\text{IrCl}_6]^{3-} > [\text{PtCl}_4]^{2-} > [\text{RhCl}_6]^{3-} > [\text{PdCl}_4]^{2-} > [\text{RuCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$, $[\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}]^{4-}$.

В табл. 5 приведены некоторые важные параметры хлорокомплексов БМ.

Таблица 5. Объемы анионных хлорокомплексов БМ (несольватированных и вместе с сольватными оболочками, [58]), плотности заряда (данные на основе [59, 60, 61]).

Комплекс	Форма	Объем иона, Å^3	Плотность заряда, $\times 10^{-3} \text{e Å}^{-3}$	Объем иона вместе с сольватной оболочкой, Å^3
$[\text{RhCl}_6]^{3-}$	октаэдр	69,5	54,2	743,9
$[\text{IrCl}_6]^{3-}$	октаэдр	69,7	43,0	744,2
$[\text{IrCl}_6]^{2-}$	октаэдр	51,1	39,9	Нет данных
$[\text{RuCl}_6]^{2-}$	октаэдр	49,5	40,4	Нет данных
$[\text{OsCl}_6]^{2-}$	октаэдр	77,8	38,9	Нет данных
$[\text{PtCl}_6]^{2-}$	октаэдр	68,3	38,2	485,9
$[\text{PdCl}_4]^{2-}$	квадрат	48,4	45,1	429,8
$[\text{AuCl}_4]^-$	квадрат	53,6	18,7	Нет данных

Предполагается, что менее плотно заряженные ионы, обладающие менее крупной гидратной оболочкой, охотнее образуют ионные пары [62].

1.2 Сорбционное концентрирование БМ

Конечно, описанное в разделе 1.1.2 сплавление в штейн можно рассматривать как способ концентрирования. Коэффициент концентрирования, рассчитанный как отношение массы навески исходного образца к массе полученного штейна, в этом случае может составлять от ~1,5 [22] до ~30 [23], но в большей части методик находится в интервале

1-5 поскольку основной целью ставится унификация матрицы. При определении очень низких содержаний БМ на фоне многократно превышающей концентрации никеля и других компонентов штейна, обычно требуется дополнительное концентрирование (например, соосаждение, экстракция или сорбция).

Соосаждение с теллуrom [18, 22, 24, 63, 64] или селеном [65, 66] является ещё одним из часто применяемых способов концентрирования при определении БМ. При проведении соосаждения с теллуrom к солянокислому раствору БМ после разложения добавляют при нагревании раствор теллура и SnCl_2 (восстановитель). Теллуr выпадает в осадок и захватывает с собой теллуриды БМ [63]. Образовавшийся осадок отфильтровывают и промывают. Таким образом происходит удаление матричных компонентов и дополнительное концентрирование БМ. Коэффициент концентрирования (отношение объёма раствора БМ после разложения образца к конечному объёму после растворения концентрата с Te или Se) зависит от конкретной методики, но обычно находится в интервале от 2 до 6. Далее, в зависимости от метода определения, осадок сушат (для определения, например, методом нейтронно-активационного анализа (НАА)) или растворяют в «царской водке» с последующим переводом в солянокислую среду для определения в растворе, например, атомно-абсорбционным методом (ААС) или масс-спектрометрией с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП). При определении осмия важно проводить растворение осадка в закрытой системе.

Для концентрирования БМ при определении на уровне единиц мкг/г предложено [24] проводить соосаждение с теллуrom из растворов разложения сульфидно-никелевого штейна с последующим МС-ИСП определением. В случае соосаждения после растворения штейна крайне важно предварительное полное удаление сульфида из раствора. Однако открытое кислотное разложение штейна приведёт к потере летучих соединений БМ, а закрытое разложение к неполному осаждению Te из-за присутствия сероводорода в растворе. Из-за неполного удаления H_2S при закрытом кислотном разложении происходит уменьшение осадка теллура за счёт образования на стадии осаждения мути из соединений теллура и серы и, соответственно, потери БМ с этими соединениями [24].

Соосаждение селеном [65, 66] гораздо менее распространено, чем теллуrom. Для получения осадка селена, проводят восстановление селенистой кислоты хлоридом олова (II). В последствии селен можно отогнать в виде бромида, обработав осадок бромоводородной кислотой. Однако требующееся далее удаление бромида упариванием с азотной кислотой для удаления бромид-ионов из раствора делает процесс более трудоёмким, чем соосаждение с теллуrom.

Из явных недостатков можно отметить, что процесс соосаждения трудоёмок, длителен и содержит много открытых этапов, на которых возможно внесение загрязнений.

Экстракционное концентрирование БМ. Для экстракции БМ применяются различные органические реагенты. Безусловной классикой в данном направлении является экстракция дитизоном [20, 29, 45]. В связи с инертностью многих хлорокомплексов БМ для интенсификации процессов экстракции применяют предварительную обработку растворов аналитов реагентами, замещающими лиганды из первой координационной сферы. Таким классическим заместителем является SnCl_3^- из раствора хлорида олова, который добавляют до экстракции в экстракционно-фотометрических методиках [20, 29, 45]. В период до начала двухтысячных годов, активно исследовали для извлечения БМ амины (в том числе ароматические), их соли и четвертичные аммониевые основания [67] и серосодержащие, сероазотсодержащие хелатообразующие экстрагенты [20, 29, 45]. Однако часто возникали сложности с последующим применением таких концентратов и подбором растворов для реэкстракции. Кроме того, органические реагенты часто обладают токсическими свойствами, они горючи и неблагоприятно влияют на экологическую обстановку.

Современные исследователи уделяют большое внимание ионным жидкостям на основе фосфония [68] и имидазолия [69] для экстракции БМ. Однако, ионные жидкости дороги, сложны для синтеза и потенциально токсичны. Поэтому в настоящее время интерес исследователей постепенно смещается в сторону глубоких эвтектических растворителей.

Глубокие эвтектические растворители (**ГЭР**) — это смеси из компонентов, образующих водородные связи друг с другом, которое приводит к значительному снижению температуры плавления смеси по сравнению с отдельными компонентами [70]. Известны **ГЭР** на основе, например, триоктилфосфиноксида [71], тетраоктилфосфонийбромидом [72], холинхлорида [73], ментола [74] и других соединений-акцепторов водородных связей и терпенов, жирных спиртов или кислот в качестве доноров для извлечения отдельных аналитов. Одной из новейших публикаций в этой области является работа научной группы Шкинева В.М. (ГЕОХИ РАН), посвященная **ГЭР** на основе четвертичных аммонийных солей для группового концентрирования Ru, Rh, Pd, Ir и Pt из солянокислых растворов с последующим АЭС-ИСП определением после реэкстракции [70]. Лучшие по степени извлечения результаты, представленные в работе Моходоевой О.Б. с соавторами, для рутения (более 85%), платины и палладия (более 98%). Для иридия, в зависимости от состава, используемого **ГЭР**, степень извлечения составила 34-45%, а для родия 29% и ниже. Для группового концентрирования с указанными выше степенями извлечения требуются не менее 60 минут (при извлечении только платины и палладия значительно меньше) на этапе экстракции. Лучшие степени реэкстракции (от извлеченного

с помощью ГЭР) получены с использованием 1М раствора тиомочевины в 0,5М растворе HCl: платина - 80%, рутений и палладий – 99%, родий – 92% и иридий 55%. По заявлению авторов, данная работа — первая в области изучения возможностей ГЭР для группового извлечения благородных металлов.

Несмотря на некоторые успехи в области экстракционного извлечения БМ, есть ряд нюансов, ограничивающих применимость в том числе и самых современных методик, даже если оставить за скобками недостатки классических экстрагентов и ионных жидкостей. Несколько ограничено применение сложных экстракционных систем в связке с современными методами анализа, такие как МС-ИСП и АЭС-ИСП, поскольку введение органических растворителей в плазму зачастую невозможно, поэтому требуется реэкстракция в матрицы более лёгкие по сравнению с исходным экстрактом. Дополнительная операция реэкстракции удлиняет и удорожает процедуру анализа, и кроме того, служит дополнительным источником контаминации проб и погрешностей. Ещё одним важным недостатком является то, что экстракционное концентрирование сложнее автоматизировать в случае большого количества рутинных образцов. Однако для одноэлементного определения менее чувствительными методами, такими как ААС, методики экстракционного концентрирования остаются актуальными и разрабатываются для коммерческого использования, в том числе производителями оборудования: например, методика «Горные породы, руды и продукты их переработки и продукты их переработки, почвы и донные отложения, минеральные отходы практические указания по определению золота с использованием спектрометра МГА-1000 (ПУ 86-2022)» [75].

Сорбционное концентрирование — достаточно простой в плане аппаратного оформления метод концентрирования БМ, в том числе позволяющий обрабатывать достаточно большие объёмы исходных растворов «без изменения их состава и внесения дополнительных загрязнений, в отличие от реагентных методов, а также экстракции» [57]. В зависимости от типа сорбента данным методом можно осуществлять как относительное, так и абсолютное концентрирование. Кроме того, сорбцию можно успешно проводить в потоке из газовой фазы, что важно при работе с летучими комплексными соединениями (например, OsO₄) [47].

Поскольку БМ в солянокислых растворах находятся в основном в виде комплексных анионов, то для концентрирования удобно применять именно анионообменные сорбенты. На катионообменных сорбентах возможно в данном случае только относительное концентрирование (отделение от матричных компонентов). В процессе определения БМ иногда применяют катионообменники, например, Dowex AG-50Wx8 [7], Bio Rad AG-X8

[42], КУ-2-8 [19]. Подробно сорбенты этого типа, чтобы не загромождать обзор, рассматриваться не будут.

Значительная часть предлагаемых коммерческих анионообменников для БМ состоит из гидрофобных, макропористых и гелевых сополимеров стирола и дивинилбензола, гораздо реже встречаются сорбционные материалы на основе акриловых сополимеров. Функциональные группы при этом могут быть различными и содержащими азот, серу, селен [76], кислород [77].

В большей части работ изучается сорбция Pd, Pt, Au [42, 77-87], гораздо реже в работах встречается сорбционное концентрирование Ru, Rh, Ir [7, 16, 42, 78, 84-87, 89, 90], работы, связанные с сорбцией Os, единичны [47] и в основном относятся к работам научной группы Лосева В.Н. [41, 46, 91].

Поскольку многие комплексы БМ весьма инертны (подробное обсуждалось в **разделе 1.1.4**), это может затруднять их сорбционное извлечение. Поэтому в некоторых случаях (при сорбции Ru, Rh, Ir и Os) используют добавки-лабилизаторы как при экстракционном концентрировании [41].

В случае использования сорбционных материалов в аналитических целях (динамическое сорбционное концентрирование аналитов с последующим инструментальным определением) важными характеристиками являются такие параметры, как область линейности изотермы, коэффициент распределения, степень извлечения, объёмная скорость пропускания раствора, но далеко не всегда совокупность этих параметров приводится в литературе. В случае проведения сорбционного извлечения аналитов в статических условиях или применения сорбентов для технологических целей одним из показателей является сорбционная ёмкость, выраженная, например, в мг или ммоль металла на г сухого сорбента, что можно использовать как второстепенную характеристику.

1.2.1 Азотсодержащие сорбенты для извлечения БМ

Идея использования сорбентов с функциональными группами на основе алифатических и ароматических аминов для извлечения хлорокомплексов БМ не нова. И есть некоторые коммерческие марки сорбентов, как отечественные (АН-25, АВ-18, АВ-20, Полиоргс), и зарубежные (Oasis Max, Isolute NH₂, Isolute SAX, Purolite A-400TL, Amberlyst A21 и др.), которые с разной степенью успешности применяют для концентрирования благородных металлов. Однако не решенной остается проблема количественной групповой десорбции (а иногда даже групповой сорбции) аналитов. Исследователи в разные периоды решали эту проблему разными путями.

При применении менее чувствительных методов анализа, не позволяющих одновременного определения всей группы БМ (например, ААС), отсутствие групповой десорбции не является проблемой. Как не будет и отсутствие десорбции проблемой для методов, позволяющих определять БМ в фазе сорбента (например, РФА). Оба этих варианта пользовались популярностью на стыке 1990х и 2000х. Но развитие инструментальных методов анализа на месте не стоит. Сейчас «золотым стандартом» определения следовых количеств элементов при анализе геологических объектов в лабораториях является масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП, подробнее о методе будет в **разделе 1.3.2**), которая является многоэлементной, а по чувствительности с ней способен поспорить только редкий в наши дни нейтронно-активационный анализ. Адаптировать многие старые методики концентрирования под МС-ИСП определение довольно затруднительно, поскольку невозможна десорбция БМ с сорбентов, предлагаемых в таких методиках. Конечно, можно пойти по пути разложения сорбента, и перевода аналитов в раствор таким образом, но это сводит на нет такие преимущества сорбционного концентрирования, как возможность многократного использования сорбента, бóльшая экспрессность и меньший расход реагентов.

Некоторую новую жизнь в старые идеи могло бы вдохнуть совмещение сорбционного концентрирования и рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением (РФА-ПВО, подробнее о методе будет в **разделе 1.3.3**), но работы в этом направлении пока единичны.

1.2.1.1 Сорбенты с алифатическими и ароматическими аминогруппами с возможностью протонирования

Поскольку автор не в состоянии физически обозреть все возможные работы по сорбции БМ, то глубина поиска ограничена 50 годами. В **табл. 6** приведены данные об азотсодержащих сорбентах с протонированными алифатическими и ароматическими аминогруппами, применяющихся для группового или индивидуального концентрирования БМ. Отличительная особенность таких функциональных групп — наличие свободной электронной пары у атома азота, что позволяет присоединять ионы H^+ . Несмотря на долгую историю изучения сорбционного извлечения БМ на различных азотсодержащих полимерах с алифатическими и ароматическими аминами в качестве функциональных групп, сложно сказать, что есть однозначный и универсальный ответ о механизмах действия таких сорбентов.

Какие-то сорбенты в виду жестких условий извлечения БМ, проблем с десорбцией и нетипично высокой ёмкости (и коэффициентов распределения) классифицировали как

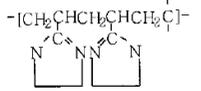
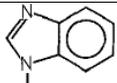
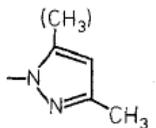
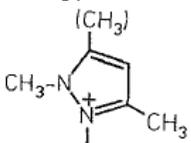
комплексообразующие (многие Полиоргсы с имидазольными, пиразольными и бензимидазольными группами [93-99]), а другие сорбенты с достаточно похожим строением относят при этом к низкоосновные анионитам (например, сорбенты серии АН с пиридиновыми функциональными группами [97, 98]). В **табл. 6** приведены примеры как коммерчески доступных сорбентов с различными аминогруппами (Isolute NH₂ [78], Oasis MAX [100], Amberlyst A21 [81] и AuRIX [77]), так и различные экспериментальные сорбенты.

Удобным будет рассматривать сорбенты с гетероциклическими функциональными группами, разделив их условно на два типа: с двумя атомами азота (**2N**-тип) (имидазольные, бензимидазольные и пиразольные самими по себе или с различными заместителями) и с одним атомом азота (**1N**-тип) (пиридиновые, пирроловые и т.д). При этом функциональные группы могут быть как привитыми, так и в виде сшивок основной полимерной цепи.

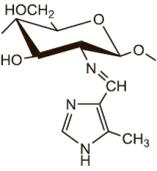
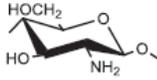
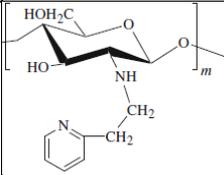
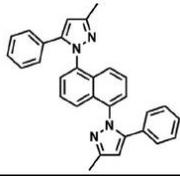
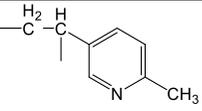
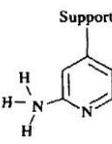
Сорбенты с гетероциклическими функциональными группами **2N**-типа широко известны своей высокой ёмкостью и высокими (10^4 мл/г и выше) коэффициентами распределения (яркий пример, Полиоргсы), а также жёсткими условиями извлечения БМ (для извлечения родия $\geq 90\%$ из 1М HCl на Полиоргс IV требуется 15 минутный контакт фаз при 130°C или 60 мин при 120°C) [99]. Есть примеры и более современных экспериментальных сорбентов **2N**-тип, которые не требуют таких жёстких условий сорбции, но при этом всё равно относятся к сорбентам с комплексообразующим или, как минимум, смешанным механизмом извлечения аналитов.

В представленных в **табл. 6** работах авторов Yi Li и Ruixia Liu [101, 102], посвященных сорбентам с имидазолиновыми группами (**2N**-тип), отмечают высокие коэффициенты распределения сорбатов при извлечении БМ из 0,1-2М HCl: $3,7 \times 10^4$ - $1,9 \times 10^3$ для Au(III); $6,6 \times 10^4$ - $1,4 \times 10^3$ для Pd(II); $3,6 \times 10^4$ - $3,6 \times 10^2$ для Pd(IV); $2,4 \times 10^4$ - $3,3 \times 10^3$ для Ir(IV); $3,0 \times 10^4$ - $6,6 \times 10^2$ для Os(IV); $5,0 \times 10^2$ - $1,2 \times 10^2$ для Rh(III); $6,8 \times 10^2$ - $1,5 \times 10^2$ для Ru(IV). При этом более низкие коэффициенты распределения для Ru(IV) и Rh(III) и их меньшую зависимость от содержания соляной кислоты по сравнению с другими БМ связывали с тем, что Ru(IV) и Rh(III) менее склонны образовывать комплексы с сорбентом.

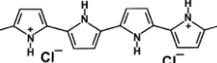
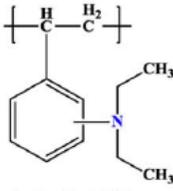
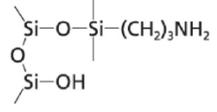
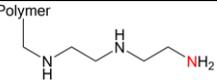
Таблица 6. Примеры использования сорбентов с функциональными группами с протонируемым азотом для извлечения БМ.

Наименование сорбента	Функциональная группа или структурная формула сорбента	Условия сорбции	Сорбаты	Степень сорбции (%)	СЕ, мг/г	Коэффициент распределения (K _d), мл/г	Изотерма линейна до С(Мс), мг/л	Механизм сорбции (по мнению авторов)	Условия десорбции и степень извлечения (%)	Источник
Экспериментальный сорбент, сополимер полиакрилонитрила и гидрата гидразина	 <p>Имидазолиновые группы</p>	Статический и динамический режимы, L _{кол} = 15 см, Ø _{кол} = 0,7 см, m _{сорб.} = 0,4 г, 0,1-1М НСl	Ru(IV) Rh(III) Pd(II) Os(IV) Ir(IV) Pt(IV) Au(III)	Статика 5 мин ≤ 85 ≤ 85 ≥ 90 ≥ 90 ≥ 90 ≥ 90 ≤ 85	69 90 181 195 196 184 724	2,67×10 ² 5,78×10 ² 3,99×10 ⁴ 3,21×10 ³ 1,24×10 ⁴ 8,01×10 ³ 3,29×10 ⁴	—	Комплексообразование	20 мл 5% Тм в 0,5-2М НСl: Au(III) и Pd(II) 98-102%, Pt(IV) 56-57%. 5% Тм в 2М НСlO ₄ : Pt(IV) 98%. Для остальных данных по десорбции нет.	[101, 102]
ПОЛИОРГС XI	 <p>Бензимидазольные группы</p>	Статический и динамический (колонка 8 см ³) режим, 2М НСl	Ru Rh Pd Pt Au	— — — — —	108 280 300 297 990	5×10 ⁴ 7×10 ² 3,7×10 ⁴ 6×10 ³ —	—	Комплексообразование	Нет данных о десорбции, определяли БМ в твердом сорбционном концентрате	[94]
ПОЛИОРГС IV	 <p>3(5)-метилпиразольные группы</p>	Статический (1 ч кипячение в 1М НСl) или динамический режим.	Rh Pd Pt Au	— — — —	30 100 100 660	— — — —	—	Комплексообразование	2% Тм в 1 М НСl под действием микроволнового излучения или ацетоном при комнатной температуре.	[95, 96]
ПОЛИОРГС XVII сополимер стирола и дивинилбензола	 <p>1,3(5)-диметилпиразольные группы</p>	Статический и динамический режим, из 0.05-2 М НСl. Добавка лабиизатора SnCl ₂ для сорбции родия	Rh Pd Pt Au	~80 ~92 ~96 ~98	58 120 144 180	~4×10 ³ ~1,1×10 ⁴ ~2,4×10 ⁴ ~5×10 ⁴	— — ~1,5 —	Комплексообразование	Нет данных о десорбции, сорбент разлагали в азотной кислоте в микроволновой печи.	[94]

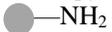
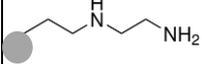
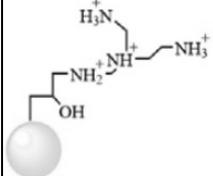
Продолжение таблицы 6

Наименование сорбента	Функциональная группа или структурная формула сорбента	Условия сорбции	Сорбаты	Степень сорбции (%)	СЕ, мг/г	Коэффициент распределения (K_d), мл/г	Изотерма линейна до $C(Мг)$, мг/л	Механизм сорбции (по мнению авторов)	Условия десорбции и степень извлечения (%)	Источник
Экспериментальный сорбент на основе N-(5-метил-4-имидазолил)-метилхитозана (степень замещения 1,35)		0,1М HCl, статический режим	Pd(II) Pt(IV) Au(III)	— — —	339 429 591	— — —	132 195 490	Смешанный с частичным восстановлением до Au ⁰ и Pt(II).	Нет данных о десорбции	[103]
Сорбент на основе немодифицированного хитозана		0,1М HCl, статический режим	Pd(II) Pt(IV) Au(III)	— — —	79,5 97,5 394	— — —	—	Полное восстановление до Au ⁰ и Pt(II)	Нет данных о десорбции	[103, 104]
РЕС Экспериментальный сорбент на основе N-(2-(2-пиридил)-этил)-хитозана		Солянокислые растворы: <0,5М HCl. Статический режим.	Pd(II) Pt(IV)	— —	340 277	— —	< 16 < 29	Смешанный, с большим вкладом ионного обмена	Тм : HCl 0,5М:0,1М и Тм : HCl 0,3М:0,5М: 91% Pd(II). Тм:HCl 0,1М:0,5М: Pt(IV) ≥ 90%.	[105]
СОР-214 Высокопористый полимер с пиразольными группами,		Статический режим, 10 мг сорбента, кислая среда	Pd(II) Pt(II) Ru Rh Ir	≥ 90 ≤ 10 ≤ 5 ≤ 5 ≤ 5	≥ 80 — — — —	≥ 9,0×10 ³ ≤ 1,1×10 ² ≤ 53 ≤ 53 ≤ 53	~90 — — — —	Адсорбция в микропорах и комплексообразование	Pd ≥ 94% — 40°C, 3 часа, 1М HCl и 0,1М Тм, выдерживает 4 цикла.	[106]
АН-25 Сополимер 2-метил-5-винил пиридина и ДВБ		Статический режим, рН 2-6, тиоцианатный раствор	Au (I, III)	—	2,09	—	< 29	Смешанный	Тм (100 г/л) в 0,3М H₂SO₄: 96%	[79]
АР (сорбент с α-аминопиридинными группами)		Динамический режим, колонка 3,5×10 мм, рН 0,3-2, масса сорбента не указана	Pd Ir Pd Au	≥ 90 ≥ 90 ≥ 90 —	— — — —	— — — —	— — — —	Комплексообразование	HCl : HClO₄ : Mg(ClO₄)₂ 0,5М : 0,5М : 0,5М	[87]

Продолжение таблицы 6

Наименование сорбента	Функциональная группа или структурная формула сорбента	Условия сорбции	Сорбаты	Степень сорбции (%)	СЕ, мг/г	Коэффициент распределения (K_d), мл/г	Изотерма линейна до $C(Мг)$, мг/л	Механизм сорбции (по мнению авторов)	Условия десорбции и степень извлечения (%)	Источник
Полипирол РРу		Комнатная температура. Солянокислые растворы (0,6мМ и 1М). 240 мг/л Pd.	Pd(II)	—	—	—	—	Смешанный. В 0,6мМ HCl – частичное восстановление до Pd ⁰ , которого не происходит в 1М растворе.	Нет данных о десорбции	[107]
Amberlyst A21 Стирол-ДВБ матрица с привитыми диметиламино группами, макропористый		Статический режим. HCl растворы с добавками сурфактанта, ЭДТА и аммиака, pH 2, Pd 50 мг/л	Pd (II)	79	26	$2,4 \times 10^3$	—	Комплексообразование	0,1М N(CH₂CH₃)₃ — 66 %	[81]
Isolute NH ₂		Динамический режим, хлоридный раствор, 0,001-1М HCl, 10 мг/л Me. Rh(III) в отсутствии и Rh(III) * в лабильзатора SnCl ₂	Pd (II) Pt (IV) Rh (III) Rh (III)*	100 100 20 ~60	13,3 7,8 — —	$2,5 \times 10^5$ $2,5 \times 10^5$ 63 $\sim 3,8 \times 10^2$	— — — —	Ионообменный	1М NaCl pH 2; 100% Pt, 4% Pd. 1М HCl: 100% Pt, 14% Pd. 0,5М цитрат натрия: 69% Pt, 100% Pd. 0,5М Тм pH 2: 79% Pt, 100% Pd. 1М Тм pH 2: 100% Pt, 100% Pd. 0,2М H₃PO₄: 100% Rh.	[78]
Пол-ДЭТА		Динамический режим, 3 мл/мин, 1М HCl, 20°C	Ru(IV) Rh(III) Pd(II) Ir(III, IV) Pt(IV)	98 96 99 96 98	— — — — —	$1,2 \times 10^4$ $6,0 \times 10^3$ $2,5 \times 10^4$ $6,0 \times 10^3$ $1,2 \times 10^4$	— — 8 — —	Ионообменный в 1М HCl, при pH 1-5 возможно образование комплексов	Нет данных о десорбции. Определение ААС в суспензии	[108-110]

Продолжение таблицы 6

Наименование сорбента	Функциональная группа или структурная формула сорбента	Условия сорбции	Сорбаты	Степень сорбции (%)	СЕ, мг/г	Коэффициент распределения (K_d), мл/г	Изотерма линейна до $C(Мг)$, мг/л	Механизм сорбции (по мнению авторов)	Условия десорбции и степень извлечения (%)	Источник
Мезопористый силикагель SBA-15 с привитыми группами	Первичные аминогруппы 	Солянокислые растворы. Статический режим, 24 ч, 5 мг сорбента и 5 мл раствора 30 мг/л Pd. 50 мг/л Pd. pH 4-7	Pd(II)	> 90	23	$> 9,0 \times 10^3$	< 4	Осаждение в виде Pd(OH) ₂	Десорбцию проводили в статическом режиме 24 ч, 1 мл HNO₃ (3–14 М): ~80%; HCl (4–10М): ~80%; Тм (0,6–1 М) в 0,5М HCl: >90% .	[111]
Мезопористый силикагель SBA-15 с привитыми группами		Солянокислые растворы. Статический режим, 24 ч, 5 мг сорбента и 5 мл раствора 50 мг/л Pd. pH 1-7	Pd(II)	≥ 90	68	$\geq 9,0 \times 10^3$	< 4	Смешанный	Десорбцию проводили в статическом режиме 24 ч. 1 мл HNO₃ (4–14 М): ~40%; или HCl (2–10М): ≥ 90%; Тм (0,2–1 М) в 0,5М HCl: ≥ 90% ;	[111]
СРЕИР Сшитый полиэтиленмин		Статический, 10 мг сорбента, Au от 40 мг/л, солянокислые растворы pH 2, 24 ч	Au(III)	≥ 90	944	$\geq 4,5 \times 10^4$	< 12	Смешанный: ионный обмен, частичное комплексообразование и частичное восстановление до Au ⁰	0,1М Тм в 1М HCl	[112]
Lewatit OC-1094 Сополимер стирола и ДВБ	Вторичные, третичные аминогруппы	Статический режим, тиоцианатный раствор	Au (I, III)	—	3,12	—	—	Смешанный	Нет данных по десорбции	[79]
Сорбент D4 Сополимер ВБХ, акрилонитрила и ДВБ, сшитый ДВБ	Содержит привитые группы трис(2-аминоэтил)амин	Статический режим. 0,1М HCl	Pd (II) Pt (IV) Au (III)	> 90 > 90 > 90	280 245 190	$2,5 \times 10^6$ $1,6 \times 10^5$ $4,0 \times 10^4$	< 25 < 25 < 25	Комплексообразование	Нет данных по десорбции.	[82]

На примере сорбентов на основе незамещённого хитозана (содержит NH_2 -группы) и N-(5-метил-4-имидазолил)-метилхитозана из работы [103] отлично видно, как при введении ароматической группы, содержащей протонируемый атом азота в составе аминной группы, резко возрастает сорбционная ёмкость в отношении палладия и платины и более сдержанно — в отношении золота, но при этом ёмкость для платины практически не зависит от степени модификации. К сожалению, сказать что-либо об изменении характера изотерм из этого исследования сложно, так как для немодифицированного хитозана они не приведены. Авторы связывают меньшее влияние модификации и её степени на ёмкости по золоту и платине с большим вкладом ионообменных механизмов в их случае, а также с частичным (в случае модифицированного хитозана) и полным (в случае немодифицированного) восстановлением до Au^0 и Pt(II) за счёт окисления основной цепи хитозана.

Авторы исследования [105], работавшие с сорбентом на основе хитозана, но относившегося к **1N**-тип, отмечали заметное конкурирующее влияние ионов Cl^- как из соляной кислоты, так и при добавлении простых хлоридов, а также заметное изменение характера изотерм. Ёмкость в отношении палладия на данном сорбенте сопоставима с сорбентом из работы [103], однако в отношении платины уступает сорбенту **2N**-тип примерно в 1,5 раза.

Интересную структуру комплекса, предполагающую мостиковую связь $\text{H} \cdots \text{Cl}$, предложили авторы работы [87] (**рис. 4**). К сожалению, не получилось найти более раннюю работу (1987 года в журнале *Fenxi Huaxue*), на которую они ссылаются, и в которой, видимо, должно быть обоснование существования такого комплекса с сорбентом.

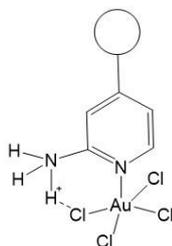


Рис. 4. Структура комплекса «хлорокомплекс металла – сорбент» [87]. Сорбент: полистирол с α -аминопиридинновыми группами; сорбция в динамическом режиме; колонка с сорбентом $3,5 \times 10$ мм; pH 0,3-2.

Интересно, что возможность существования водородной связи $\text{N} \cdots \text{H} \cdots \text{Cl}$ между $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ и реагентами с протонированным атомом азота в растворе подтверждена квантово-химическими расчётами в работе [113].

Конечно, функциональные группы важны, но нельзя отрицать влияние матрицы и структуры сорбента. В некоторых современных исследованиях сорбентов **2N**-типа с нехитозановой матрицей, например, в работе [106] изучали высокопористый пиразоловый

сорбент, исследователи приходят к выводу о двух механизмах, благодаря которым он селективен в отношении $[\text{PdCl}_4]^{2-}$: физической адсорбции в микропорах и образованию координационных соединений сорбента с $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ за счёт вытеснения Cl из внутренней координационной сферы. Синтезированный исследователями сорбент селективен в отношении $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ (из раствора, содержащего по 10 мг/л Pd и Pt) в широком диапазоне pH (2-9), но не сорбировал $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ в тех же условиях. Исследуя с помощью БЭТ сорбент до и после контакта с раствором палладия, авторы обнаружили, что благодаря своему маленькому размеру $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ ($5,5\text{Å} = 0,55\text{ нм}$) прекрасно занимает микропоры (1,3-1,5 нм), поэтому авторы пришли к выводу, что вклад физической адсорбции в извлечение палладия достаточно велик. При этом по данным исследования сорбента после контакта с палладием методом рентгеновской дифракции не обнаружено Pd^0 . В спектрах сорбента с палладием, полученных методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), наблюдалась новая полоса, соответствующая связи Pd—N (399,57 эВ). И в довершение, авторы провели квантово-химические расчёты взаимодействия $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ и $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ для изучения их связывания в порах сорбента и пришли к выводу, что палладий связывается как с атомом азота из пиразольной группы, так и с углеродами из нафталинового фрагмента, и образование такого соединения энергетически менее требовательно, чем для $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, чем и объясняется высокая селективность сорбента. Однако минимальная концентрация палладия, с которой авторы [106] работали составляла 10 мг/л, поэтому не совсем понятно будет ли сохраняться такая селективность сорбента при более низких концентрациях благородных металлов.

Авторы работы [107] очень подробно изложили свои предположения на основе РФЭС исследований про происходящее как с самим сорбентом, так и с комплексом $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ в растворах с разным содержанием HCl. Из общих стадий как при сорбции из 0,6мМ и из 1М HCl авторы отмечают следующее:

- независимо от концентрации кислоты, за счёт нуклеофильной атаки H_2O происходит трансформация $-\text{HN}^+$ в пирольном кольце в $-\text{N}=\text{}$;
- происходит замена атома хлора в $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ на воду с появлением комплекса $[\text{PdCl}_x(\text{H}_2\text{O})_y]^-$, который сорбируется в виде $\text{PPy}^+[\text{PdCl}_{x+1}(\text{H}_2\text{O})_{y-1}]^-$;
- происходит образование связи Pd-N.

В случае сорбентов с алифатическими аминами в качестве функциональных групп в более ранних работах [108, 114] авторы придерживались мнения о ионообменном механизме сорбции хлорокомплексов БМ по крайней мере при извлечении из солянокислых растворов. Автором [108] проделана внушительная исследовательская работа, в результате которой он пришёл к выводу, что аминохлоридные комплексы в твёрдой фазе сорбента

образуются только при сорбции из солянокислых растворов с рН 1-5, а при сорбции из 1М раствора HCl механизм будет ионообменный. Однако при этом самим автором отмечается необычно высокий коэффициент распределения ($> 2 \times 10^4$ мл/г) для всех изученных ими БМ в присутствии 10^6 - 10^8 кратного избытка хлорида, что, по признанию автора, не характерно для ионного обмена.

Более современные исследования дополняют картину возможных взаимодействий в системе «сорбент с протонированными аминогруппами — хлорокомплекс металла». В случае сорбентов с алифатическими аминами в качестве функциональных групп, комплексообразование и восстановление до металла также не исключено, как показывает исследование извлечения $[\text{AuCl}_4]^-$ на сшитых полиэтиленiminaх в работе [112]. Сорбент охарактеризован методами рентгеновской дифракции и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии до и после контакта с раствором золота(III). В спектре рентгеновской дифракции появлялась новая полоса, соответствующая Au^0 , но вместе с тем обнаружены два новых сигнала в спектрах рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии — Au^0 и Au(III) в пропорции приблизительно 60% к 40%, соответственно. Разложив пики на компоненты и соотнеся с линиями возможных типов сорбционных центров, авторы пришли к выводу, что Au(III) связан с ними следующим образом: ~18% с протонированными аминогруппами за счёт электростатического взаимодействия; ~ 33% составляли связи — $\text{NH}_2\text{—Au}^{3+}\text{—OH—}$, образуя хелатный пятичленный комплекс, с последующим восстановлением золота; и оставшиеся ~49% составляли шестичленные хелатные комплексы, образованные через — $\text{NH}_2\text{—Au}^{3+}\text{—NH}_2\text{—}$. Таким образом, авторы [112] предполагают, что сначала происходит электростатическое взаимодействие (I на **рис. 5**), затем часть подходящим образом расположенных $[\text{AuCl}_4]^-$ образует два типа хелатов (через две аминогруппы и через amino- и гидроксогруппы) (II на **рис. 5**), после чего часть Au^{3+} восстанавливается до Au^0 за счет гидроксильных групп (III на **рис. 5**). Аналогичные рентгеноструктурные исследования коммерческого сорбента IRA-400 с четвертичным атомом азота (структуру можно найти в **табл. 7**) после контакта с раствором золота не показали на поверхности наличия Au^0 .

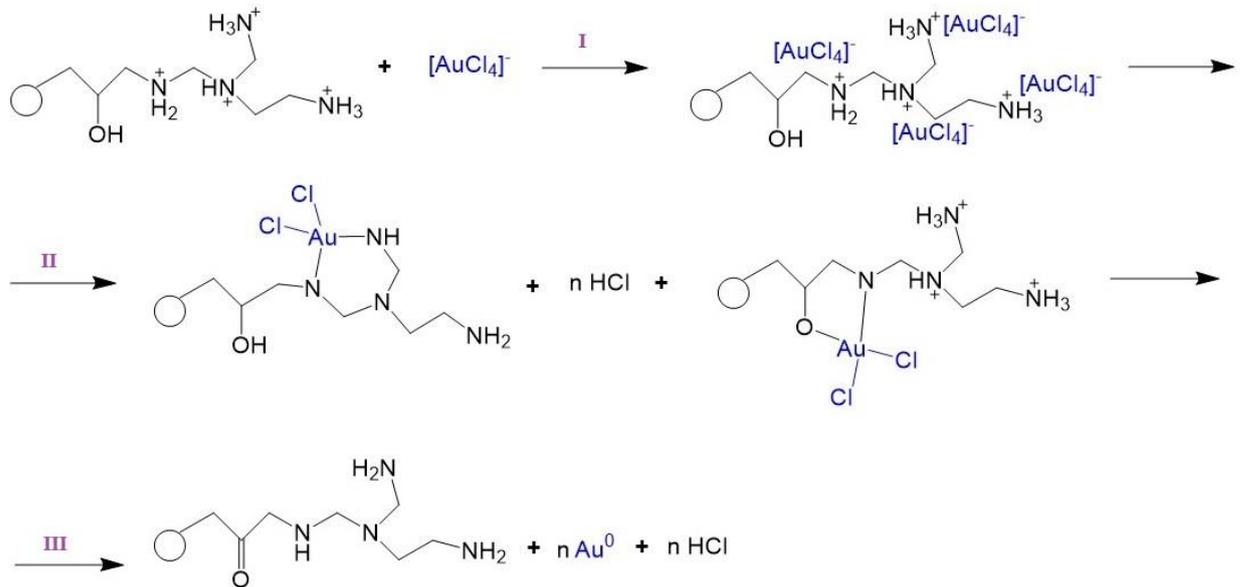


Рис. 5. Предполагаемый механизм извлечения хлорокомплекса $[AuCl_4]^-$ на сорбенте (сшитый полиэтиленимин), содержащем алифатические аминогруппы (изображено на основе описания и схем реакции из работы [112]). Режим сорбции: статический; $m(\text{сорбента}) = 10 \text{ мг}$; $c(\text{Au}) \geq 40 \text{ мг/л}$; солянокислые растворы с $pH 2$, время сорбции 24 ч.

В работе [111] авторы также с помощью РФЭС обнаружили после контакта сорбента с растворами палладия появление линии связей Pd-N и Pd-Cl без изменения степени окисления металла. Ещё авторы отмечают значительное снижение эффективности сорбции (начальная концентрация палладия 40 мг/л) при увеличении концентрации HCl: с >90% при 0,01M до ~80% в 0,5M, до 68% в 1M и до 20% в 3M кислоте. Сорбционная ёмкость же сорбентов в случае только $-NH_2$ групп не зависела от содержания самих функциональных групп, в то время как в случае функциональных групп более сложного строения сорбционная ёмкость росла пропорционально их содержанию в сорбенте, что авторы объясняют разными механизмами сорбции.

Из всего выше перечисленного можно прийти к выводу, что механизм извлечения хлорокомплексов на сорбентах с протонированными аминогруппами (как ароматическими, так и алифатическими) в подавляющем большинстве случаев смешанный. На первом этапе большую роль играет электростатическое взаимодействие, а для ионов небольшого размера (хлорокомплексы палладия и золота) — ещё и адсорбция в микропорах. Если же у металла (это особенно актуально для Au, Pt и Pd) при взаимодействии с сорбционным центром есть возможность без изменения степени окисления образовать пяти- или шестичленный хелат с заменой Cl^- на аминогруппы, или провзаимодействовать с амино- и гидроксо-группами или аминогруппой и π -связью — это произойдёт. Образование связей Me-N показано РФЭС исследованиями как в растворах с $pH > 1-6$, так и в растворах, содержащих вплоть до 1M

HCl. Если pH раствора выше 1, то возможно частичное или полное восстановление БМ, в некоторых случаях до формы Me^0 . Увеличение концентрации HCl при этом с одной стороны приводит к лучшему протонированию аминогрупп, но и к увеличению числа конкурирующих хлорид ионов. Увеличение хлорид-ионов (как из HCl, так и из солей) влияет на скорость и степень протекания первой ионообменной стадии, и смещает равновесие образования комплексов, однако не должно влиять на адсорбцию в микропорах, если таковые есть, чем так же можно объяснить аномально высокую ёмкость некоторых сорбентов.

1.2.1.2 Сорбенты с четвертичным атомом азота

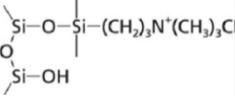
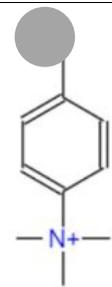
Сорбенты с четвертичным (особенно с четвертичным гетероциклическим ароматическим) атомом азота и извлечение с их помощью БМ представлены в литературе гораздо хуже (табл. 7). В основном внимание уделяют сорбентам с алифатическим аммониевым группами, которые в основном встречаются среди коммерчески доступных высокоосновных анионообменников (Dowex 1X8 [84, 115, 116], Bio-Rad AG 1X8 [16, 85, 117], Isolute SAX [78], Purolite A-400TL [80], IRA-400 [112], Lewatit MP-600 [6], Amberlyst A-26 [118], Minix-Dowex [77], Dowex MSA [83] и отечественные АВ-17, АВ-15, АВ-19 и АВ-27 [98]).

Хорошо освещены в литературе коммерческие сорбенты Dowex 1X8 и Bio-Rad AG 1X8, по сути представляющие собой практически одно и то же. В этих сорбентах бензольное кольцо в пара-положении связано непосредственно с атомом четвертичного азота. Близкими к ним по структуре являются Purolite A-400TL, Lewatit MP-600, IRA-400 и Minix-Dowex, в которых от бензольного кольца через одну $-CH_2-$ группу находится четвертичный атом азота.

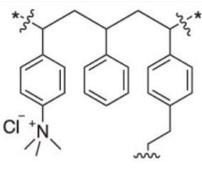
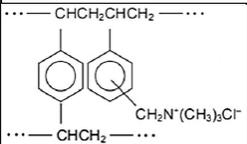
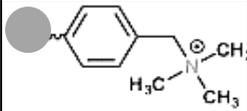
Не удалось найти исследования по извлечению БМ на коммерческих сорбентах с четвертичным пиридиновым азотом АВ-18 и АВ-20.

Наиболее непротиворечиво в контексте ионнообменного механизма выглядит сорбент Isolute Sax (табл. 7) обладающий четвертичными аммонийными функциональными группами и без ароматических колец в повторяющемся звене. Этот сорбент обладает невысокой ёмкостью, его эффективность в отношении хлорокомплексов Pd и Pt падает с увеличением содержания соляной кислоты в растворе (рис. 6), при этом возможна количественная десорбция Pt и более 80% Pd раствором 1M HCl.

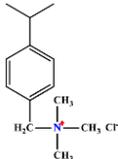
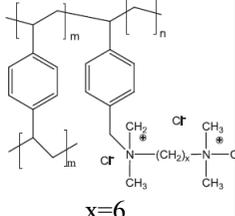
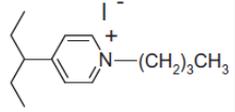
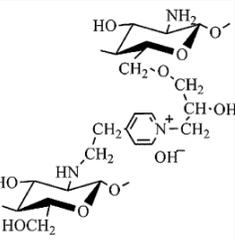
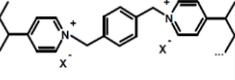
Таблица 7. Некоторые сорбенты с четвертичным азотом и примеры их использования для концентрирования БМ.

Наименование сорбента	Функциональная группа или структурная формула сорбента	Условия сорбции	Сорбаты	Степень сорбции (%)	СЕ, мг/г	Коэффициент распределения (K_d), мл/г	Изотерма линейна до $C(Мг)$, мг/л	Механизм сорбции (по мнению авторов)	Условия десорбции и степень извлечения (%)	Источник
Isolute SAX		Динамический режим, 0,001M HCl	Pd (II) Pt (IV) Rh (III)	100 100 —	9,6 9,3 —	$>5,0 \times 10^4$ $>5,0 \times 10^4$ —	— — —	Ионообменный	1M HCl: 100% Pt, 81% Pd. 1M NaClO₄: 82% Pt, 71% Pd; 0,5M Tm при pH 2: 97% Pt, 100% Pd.	[78]
Dowex 1X8 (Cl ⁻ -форма)		Динамический режим. 1M HCl, 50 мг/л БМ из стандартного раствора. Колонка 1 на 10 см	Ru Rh Pd Ir Pt Au	90 95 100 100 100 100	— — — — — —	— — — — — —	— — — — — —	Ионообменный	Сначала пропускали 75 мл 0,3 M Tm в 0,1 M HCl и извлекали: Ru >85%, Rh <40%, Pd 100%, Ir < 5 %, Pt > 95%, Au 100%, а затем пропускали 75 мл 12 M HCl и доизвлекали оставшийся Ru, Rh и Ir	[84]
		Динамический. 50 мг/л БМ в 1M HCl, из раствора разложения в HNO ₃ , HF, HClO ₄ ; HClO ₄ . Колонка 1 на 10 см	Ru Rh Pd Ir Pt Au	85 20 99 90 53 99	— — — — — —	— — — — — —	— — — — — —			
		Динамический. 50 мг/л БМ в 1M HCl, из раствора разложения в HNO ₃ , HF, HClO ₄ ; HCl. Колонка 1 на 10 см	Ru Rh Pd Ir Pt Au	80 0 99 69 47 99	— — — — — —	— — — — — —	— — — — — —			
		Динамический режим, колонка 0.5 см ³ , из 10 мл 0.4 M HCl + Cl ₂	Ru Pd Ir Pt Au	— ≥90 ≥90 ≥90 ≥90	— — — — —	— — — — —	— — — — —	— — — — —	Ионообменный	При 90 °C 14 M HNO₃: Pd, Ir, Pt и Au > 90% и ~ 34% Ru.

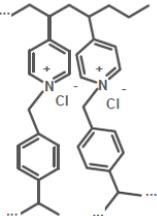
Продолжение таблицы 7

Наименование сорбента	Функциональная группа или структурная формула сорбента	Условия сорбции	Сорбаты	Степень сорбции (%)	СЕ, мг/г	Коэффициент распределения (K_d), мл/г	Изотерма линейна до $C(Мг)$, мг/л	Механизм сорбции (по мнению авторов)	Условия десорбции и степень извлечения (%)	Источник
		Статический режим, 25°C, 90 мин, 50 мл, 50 мг сорбента, pH 1, $C(Pt)$ 240 мг/л	Pt(IV)	~42	100	$\sim 6,2 \times 10^2$	< 3,5	Ионообменный	Нет данных по десорбции	[116]
Bio-Rad AG 1X8 сополимер стирола и дивинил-бензола		Динамический режим, колонка 0,8 на 4 см. 0,1M HCl	Ru Pd Ir Pt	99 99 99 99	— — — —	— — — —	— — — —	Ионообменный	смесью 5 M HCl и 5 M HClO ₄ : ≥ 98% каждого	[16]
		Статический режим, 0,1-5,0M HCl	Pt	≥95	50	$\geq 4,8 \times 10^3$	< 2,5	Ионообменный	2M Na ₂ CO ₃ : 41%	[117]
		Динамический режим. Солянокислые растворы	Ru Pd Pt Ir	— — — —	— — — —	— — — —	— — — —	Ионообменный	2 M HCl: 60-70% Ir. 6 M HCl: 60-70% Pt. 4 M HNO ₃ : 30-60% Ru. 12 M HNO ₃ при 80°C: 60-70% Pd	[85]
Purolite A-400TL		Статический режим. Модельные растворы, 0,1M HCl	Pd (II) Pt (IV) Au (III)	100 100 100	414 — —	$\geq 2,0 \times 10^4$ $\geq 2,0 \times 10^4$ $\geq 2,0 \times 10^4$	< 125 — —	Ионообменный	2M NH ₄ OH: 47 % Pd.	[80]
IRA-400 на основе полистирола		Статический, 24 ч, 10 мг сорбента, Au от 40 мг/л, HCl растворы pH 2,	Au(III)	~72	850	$\sim 1,3 \times 10^4$	< 6	Ионообменный, рентгеновской дифракцией обнаружены [AuCl ₄] ⁻	Нет данных по десорбции	[111]

Продолжение таблицы 7

Наименование сорбента	Функциональная группа или структурная формула сорбента	Условия сорбции	Сорбаты	Степень сорбции (%)	СЕ, мг/г	Коэффициент распределения (K _d), мл/г	Изотерма линейна до С(Ме), мг/л	Механизм сорбции (по мнению авторов)	Условия десорбции и степень извлечения (%)	Источник
Dowex MSA 1		Статический, 0,5г сорбента, 25°С, 50 мл раствора, 0,1-1М НСl, 100 мг/л Pd, 720 мин	Pd (II)	100	—	$\geq 2,0 \times 10^4$	—	Ионообменный и/или комплексообразующий	Нет данных по десорбции	[83]
Смола Merrifield , модифицированная четвертичными диаммониевыми группами		Статический и динамический режимы, солянокислые растворы [RhCl ₅ (H ₂ O)] ²⁻ и [IrCl ₆] ²⁻	Rh(III) Ir(IV)	— —	— 27	— —	— —	Ионообменный	Иридий десорбируется 6М НСl.	[89]
4-VP/DVB Сополимер винилпиридина и дивинилбензола		Статический режим, 48 ч, 0,1М НСl, 48 мг/л Pt, 26 мг/л Pd, 48 мг/л Au	Pt(IV) Pd(II) Au(III)	> 90 > 90 > 90	— — —	— — —	— — —	Ионообменный	Нет данных по десорбции	[119]
Экспериментальный сорбент на основе N-2-(4-пиридил)-этилхитозан (4-РЕС) сшитого эпихлоргидрином		Статический (24-48 ч), динамический режимы. Солянокислые растворы, 0,1М НСl	Pd (II) Pt (IV) Au (III)	> 90 > 90 > 92	212 244 394	$> 7,5 \times 10^3$ $> 7,5 \times 10^3$ $> 9,6 \times 10^3$	< 27 < 49 < 49	Смешанный, Частичное восстановление до Au ⁰ и Pt(II).	0,1М Тм в 0,1М НСl: ~80% Pd, > 80% Au, 100% Pt. 1М Тм в 0,1М НСl: $\geq 90\%$ для каждого.	[120]
ВП-КДХ Экспериментальный сверхсшитый		Статический режим, 20°С, 2М НСl, V:m = 60:1, 4 ч	Pd	> 85	~180	$> 3,4 \times 10^2$	≤ 550	Ионообменный	24% NH₄OH: 99% Pd 5% NH₄OH: 100% Pd Для Pt и Rh нет данных.	[121]

Продолжение таблицы 7

Наименование сорбента	Функциональная группа или структурная формула сорбента	Условия сорбции	Сорбаты	Степень сорбции (%)	СЕ, мг/г	Коэффициент распределения (K_d), мл/г	Изотерма линейна до $C(Мг)$, мг/л	Механизм сорбции (по мнению авторов)	Условия десорбции и степень извлечения (%)	Источник
поливинилпиридиновый сорбент		Статический режим, 20°C, 1М HCl, V:m 250:1, 15 мин, каждого БМ 5 мг/л	Pd Pt Rh	100 100 > 86	—	$>5,0 \times 10^4$ $>5,0 \times 10^4$ $>1,5 \times 10^3$	—	Ионообменный	Нет данных по десорбции	[121]
ПВП-ВБХ Экспериментальный сверхсшитый поливинилпиридиновый сорбент		Статический режим, 20°C, 2 ч, 2М HCl	Pd	> 85	100	$>1,4 \times 10^4$	—	Ионообменный	Нет данных по десорбции	[121]

Как видно из данных **табл. 6** и **7**, крайне сложно найти работы, для которых можно было бы хоть сколько-нибудь корректно сравнить эффективность различных сорбентов в отношении БМ. Авторы не всегда дают достаточно исчерпывающую информацию об условиях сорбционных экспериментов.

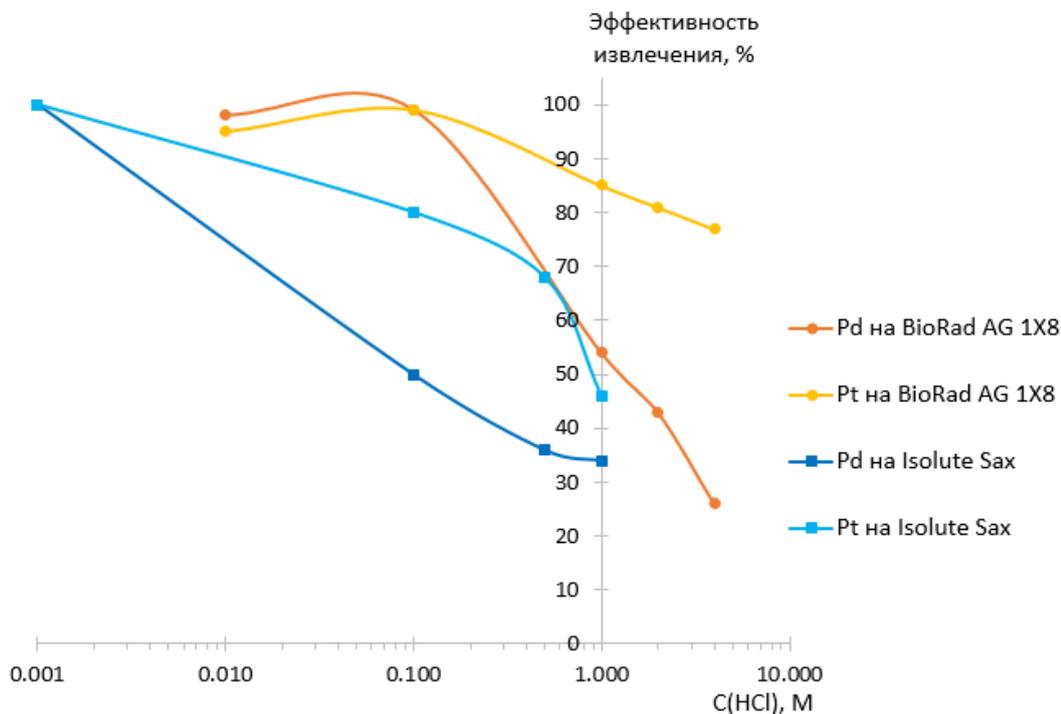


Рис. 6. Влияние $c(\text{HCl})$ в растворе для извлечения Pd и Pt на эффективность извлечения с помощью высокоосновных анионообменников на основе четвертичных аммонийных солей, имеющих в составе повторяющегося звена бензольное кольцо (Bio-Rad AG 1X8) и без ароматических групп в повторяющемся звене (Isolute Sax) [16], [78].

Но когда в повторяющемся звене появляется бензольное кольцо: эффективность сорбции с увеличением концентрации HCl падает медленнее (**рис. 6**, сорбент BioRad AG 1X8), а скорость этого падения отличается для разных БМ (**рис. 7**), и даже 20 мл 6M HCl можно элюировать Pd и Pt лишь частично (на 70 и 25% соответственно) [16]. При извлечении Pt из 5M HCl ёмкость BioRad AG 1X8 остается высокой (порядка 50 мг/г), а коэффициент распределения Pt оставался $\geq 1,8 \times 10^3$ мл/г [117].

Аналогичная ситуация наблюдалась и на сорбенте Dowex 1X8 [84]: требовалось более 50 мл 12M HCl для элюирования $\geq 80\%$ Rh и Ir.

С сорбентов Dowex 1X8 и Bio-Rad AG 1X8 не удастся добиться количественной десорбции БМ без использования комплексообразующих агентов (тиомочевины) или нагревания в концентрированной кислоте (например, в азотной) [16, 85, 115].

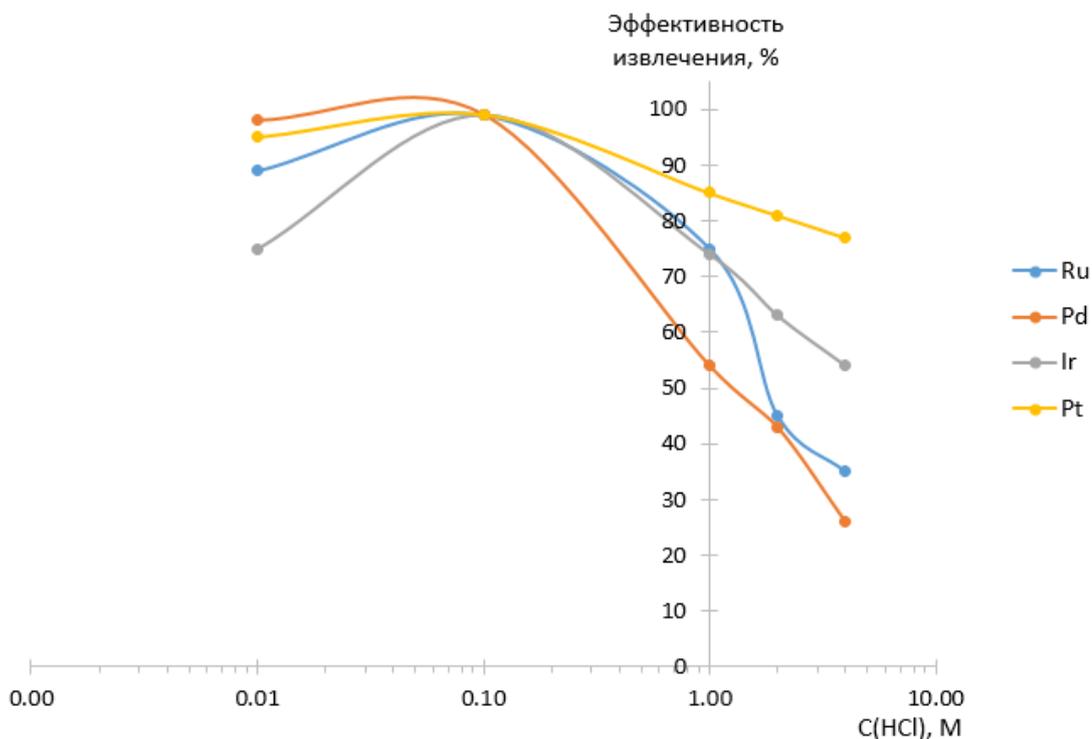


Рис.7. Зависимость эффективности сорбции БМ на коммерческом высокоосновном анионообменнике Bio-Rad AG 1X8 от $c(\text{HCl})$ в растворе [16].

На **рис. 6** (рисунок сделан на основе данных из [16] и [78]) приведено сравнение влияния молярности соляной кислоты в растворе на извлечение хлорокомплексов палладия и платины на двух сорбентах с четвертичным атомом азота Bio-Rad AG 1X8 и Isolute Sax (оба относимые производителями к высокоосновным анионообменникам). Из данных **рис. 6** видна необходимость присутствия ароматического кольца в сорбенте для более эффективного извлечения БМ из более кислых растворов. Это может быть связано как с изменением электронной плотности у атома азота, так и с взаимодействием хлорокомплексов непосредственно с π -системой ароматического кольца. Интересно то, что эффективность сорбента в средах с более высокой концентрацией HCl явно увеличивается, при переходе от непосредственно соединённого с бензольным кольцом четвертичного атома азота к сопряжённому с бензольным кольцом через одну $-\text{CH}_2-$ группу (например, как в сорбенте Purolite A-400TL [80]) (см. **рис. 8**).

Интересно, что сорбенты, в которых четвертичный атом азота связан с бензольным кольцом через одну CH_2 -группу, успешно применяются для извлечения некоторых БМ в виде комплексных анионов из цианидных (Minix-Dowex [77]) и тиоцианатных (Lewatit MP-600 [79]) растворов.

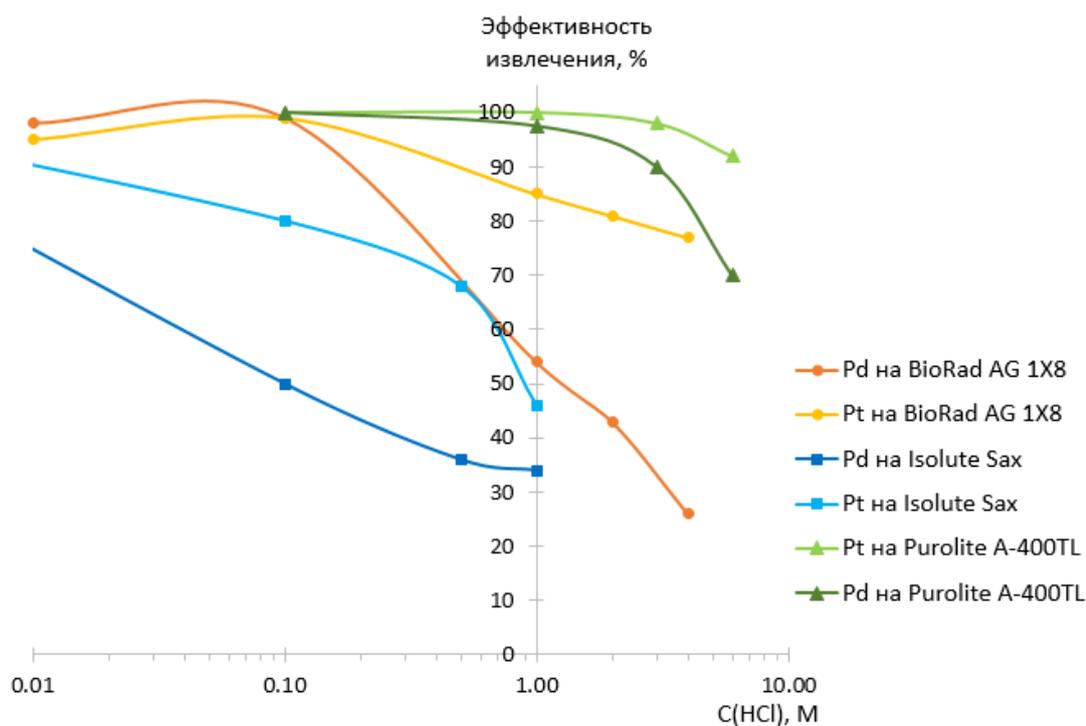


Рис. 8. Влияние $c(\text{HCl})$ в растворе для извлечения Pd и Pt на эффективность извлечения с помощью высокоосновных анионообменников на основе четвертичных аммониевых солей: без ароматических групп в повторяющемся звене (Isolute Sax); атом азота соединён непосредственно с бензольным кольцом (Bio-Rad AG 1X8) и атом азота сопряжённый с бензольным кольцом через одну CH_2 -группу [16], [78], [80].

В работе [118] высказано предположение о роли нековалентных взаимодействий (за счёт сил Лондона и Ван-дер-Ваальса) в сорбции $[\text{PdCl}_4]^{2-}$. И, как замечено авторами, при одних и тех же функциональных группах, разницу в поведении сорбатов можно объяснить разницей в нековалентных взаимодействиях с матрицей сорбента: алифатической или ароматической. С одной стороны, большая гидрофильность, должна приводить к большей набухаемости и, как следствие, к лучшей доступности сорбционных центров. С другой стороны, алифатические структуры более гидрофильные, а вот их Ван-дер-Вальсовое взаимодействие с сорбатом ниже, чем для ароматических структур (при одних и тех же функциональных группах). Кроме того, конечно важен и размер пор матрицы, но видимо несколько меньше, чем нековалентные взаимодействия.

Рассматривая применение сорбентов не только для извлечения хлорокомплексов палладия, можно отметить разную эффективность в отношении БМ (**рис. 8**), в следствии, вероятно, разного вклада нековалентных взаимодействий в извлечение БМ.

Следуя этой логике, наиболее эффективными должны быть сорбенты, где четвертичный атом азота находится в составе ароматического кольца (например,

пиридиниевого). Такие сорбенты мало представлены как среди коммерческих, так и среди экспериментальных.

Особое внимание хотелось бы уделить работе [120], в которой среди прочих рассматривался сорбент на основе хитозана с пиридиниевой функциональной группой в составе. Авторы этой работы с помощью РФЭС выяснили, что после сорбции Au(III) и Pt(IV) частично восстанавливаются до Au⁰ и Pt(II), а вот Pd(II) остается в той же форме как в начальном растворе. Наличие Au⁰ подтверждено результатами рентгеноструктурного анализа. Авторы также обращают внимание, что при сорбции по ионообменному механизму без нарушения внутренней координационной сферы, обычно эффективна десорбция растворами HCl. В случае данного сорбента раствором 5M HCl золото и платина десорбировались только на 20%, палладий на 60%.

Отлично себя показали в отношении сорбции Pd экспериментальные сверхсшитые поливинилпиридиниевые сетчатые полимеры с одной и двумя пиридиниевыми группами в повторяющемся звене, представленные в работе группы проф. В.А. Даванкова [121]. Особенностью этих сорбентов можно назвать преобладание пор маленького и среднего размера, и практически отсутствие макропор, а также очень хорошее набухание именно в солянокислых средах (1-1,7 мл/г), которое превосходит набухание в других растворителях, в том числе и в воде (0,6-0,9 мл/г). Данные сорбенты продемонстрировали нетипично высокую для ионообменников ёмкость в отношении ионов [PdCl₄]²⁻, а также хороший диапазон линейности изотермы (до ~ 0,5 г/л).

Преимущество сорбентов с четвертичным атомом азота в том, что они не зависят от протонирования и, как следствие, их эффективность меньше зависит от концентрации HCl, поэтому возможно извлечение БМ из более концентрированных солянокислых растворов. При этом большую роль в извлечении хлорокомплексов БМ играют нековалентные взаимодействия сорбата с сорбентом.

1.2.2 Другие типы сорбентов для извлечения БМ

Используются для извлечения БМ сорбенты:

- серосодержащие (с дисульфидными, меркапто-группами [46, 91]);
- кислородосодержащие (с карбоксильными группами [122]);
- селенсодержащие [76];
- фосфорсодержащие [42];
- N,S-содержащие: аминотиозфирные [86], тиомочевинные группы [88, 123, 124], дитиокарбаматные [41].

Серосодержащие сорбенты отличаются исключительной селективностью по отношению к ионам БМ при сорбционном извлечении, поскольку легко поляризуемые «мягкие» атомы серы образуют прочные связи с «мягкими» акцепторами – атомами благородных металлов. Благодаря высокой селективности серосодержащие сорбенты отличаются и большей ёмкостью по сравнению с сорбционными материалами, содержащими функциональные группы с атомами азота. Например, в случае сорбентов с одной и той же матрицей (мезопористый силикагель), сорбционный материал с привитыми тиольными группами обладает сорбционной ёмкостью по Pd(II) 190 мг/г (коэффициент распределения Pd $\sim 1,0 \times 10^6$ мл/г), а с привитыми первичными аминогруппами — всего 68 мг/г при коэффициенте распределения Pd $\sim 1,5 \times 10^3$ мл/г в условиях извлечения из 0,1-1М HCl [111]. Однако десорбция БМ после концентрирования на серосодержащих сорбентах сильно затруднена, и определение БМ требует или разрушения матрицы сорбента, или определения аналитов в твёрдом концентрате. Трудности с десорбцией в этом случае связаны с комплексообразованием между БМ и сорбентом и изменением степени окисления металла. Например, в случае взаимодействия осмия(VIII) и осмия(VI) с тиомочевинными, меркапто- или дисульфидными группами предполагается образование комплексов, внутри которых происходит восстановление сначала до осмия(III), а затем и до осмия(II) [91].

Наиболее интересная, с точки зрения группового извлечения БМ, работа группы проф. Лосева В.М. [41]. В этой работе авторы смогли добиться количественной групповой как сорбции, так и десорбции всей группы БМ на N,S-содержащем сорбенте, однако реализовать это удалось только в двухколоночной схеме: сорбция-десорбция Au, Pt, Pd при 20°C на первой колонке, а Ru, Rh, Os, Ir при 95°C в присутствии лабилизатора SnCl₂ на другой колонке с тем же сорбентом. Коэффициенты распределения при этом составили для Ir, Ru, Os в присутствии лабилизатора $\sim 2-6 \times 10^3$ мл/г, для Rh в присутствии лабилизатора $\sim 1,2 \times 10^4$ мл/г, а для Pd, Pt, Au $\sim 1,2 \times 10^4$ мл/г без лабилизатора при комнатной температуре (данные рассчитаны на основании указанных в статье условий и степеней извлечения, в самой статье авторы характеризуют сорбент ёмкостью, которая составляет 0,04-0,16 ммоль/г: выше всего по Pd, ниже всего по Au).

Достаточно высокой ёмкостью обладают сорбенты, содержащие тиомочевинные группы, например, коммерческий сорбент Purolite S920, ёмкость которого по Pt(IV) составляет 460 мг/г, по Pd(II) — 277 мг/г при работе с хлоридными и сульфатными растворами (pH 0,5-2,5) [124]. К сожалению, авторы не [124] оперируют только ёмкостями и не приводят достаточно полных сведений, чтобы можно было рассчитать коэффициенты распределения. Однако, как и с любого комплексообразующего, а тем более

серосодержащего сорбента, десорбция крайне затруднительна. Авторы [125], изучавшие кинетику десорбции Rh(III) на этом же сорбенте, для элюирования использовали достаточно концентрированный раствор тиомочевины (почти 1М) в 0,3М HCl с добавкой 0,006М аскорбиновой кислоты и при нагревании. При описании условий сорбции авторы [125] указывают, что сорбент был насыщен родием практически до равновесной ёмкости (~0,34 ммоль/г) из 3М HCl. Прямой ввод раствора такого состава в высокочувствительные приборы вроде МС-ИСП, конечно, невозможен. Но для спектрофотометрии, которую и использовали авторы для определения родия, вполне пригоден.

В работе [88] изучали сорбцию БМ на кремнийорганическом сорбенте с тиомочевинными группами ПСТМ-3Т, который хорошо устойчив в агрессивных средах и обладает высокой ёмкостью по золоту, платине и палладию из 3М соляной кислоты — 450, 120 и 160 мг/г, соответственно. Приведенных в статье данных недостаточно для расчета коэффициентов распределения. Однако, авторы данной работы не стали пытаться десорбировать БМ, а определяли их в сорбционном концентрате после озоления методом ДАЭ способом «просыпки-вдувания».

Высокую ёмкость показал «смешанный» аминотиоэфирный сорбент [86], который использовали для сорбции Ru, Rh, Pd, Ir, Pt, Au в статическом режиме из 0,1-4 М HCl. Минимальная ёмкость продемонстрирована для рутения — 300 мг/г, а максимальная — для золота 3,6 г/г. К сожалению, данные по десорбции БМ с указанного сорбента отсутствуют. Авторы [86] не указывают массу сорбента или отношение V_{p-pa}/m_c , поэтому посчитать коэффициенты распределения невозможно.

Довольно трудоёмкая комбинированная методика, включающая в себя работу как с катионитом, так и с комплексообразующим сорбентом предложена в работе [42]. Для абсолютного концентрирования платиновых металлов (Os определяли, Au – на другом сорбенте) из 1М HCl в ней используется комплексообразующий сорбент LN-Resin с группами ди(2-этилгексил)-ортофосфорной кислоты. Коэффициенты распределения, рассчитанные исходя из приведённых в статье условий концентрирования, составляют $\sim 5 \times 10^2 - 1 \times 10^3$ мл/г. Из минусов предложенной методики можно отметить необходимость отдельного определения золота, так как оно не элюируется количественно с данного сорбента.

Новый Se-содержащий сорбент, синтез и свойства которого описаны в [76]: сорбционная ёмкость Au(III) составила 4,95 г/г сорбента при извлечении из растворов с pH 2 (коэффициент распределения $\sim 10^5 - 10^6$ мл/г), однако для Pd(II) ёмкость на порядок ниже — всего 233 мг/г, что уступает, например, коммерческому азотсодержащему Purolite A-400TL. По мнению авторов [76], на данном сорбенте Au(III) восстанавливается до Au⁰. К

сожалению, ни данных по сорбции других БМ, ни каких-либо сведений по десорбции в статье не представлено.

При использовании сорбентов в аналитических, а не технологических целях, важнее большой ёмкости сорбента оказывается возможность количественно десорбировать всю группу благородных металлов в среду, приемлемую для дальнейшего ввода в аналитическое оборудование.

1.2.3 Десорбирующие растворы для извлечения БМ

Ранее в табл. 6 и 7 указаны условия элюирования БМ с различных азотсодержащих сорбентов. Практически независимо от вида функциональных групп сорбента, десорбция Pd, Pt и Au будет количественна или близка к ней при использовании растворов тиомочевины (Тм) в HCl (или других кислотах) в различных соотношениях [78, 79, 84, 105, 120]. В некоторых концентрациях и при нагревании такая смесь может быть эффективна и для десорбции родия [125]. Поскольку БМ часто сорбируются по смешенному механизму, часто с комплексообразованием с функциональной группой сорбента, то и десорбция комплексообразующим реагентом является обоснованным и эффективным вариантом.

Считается, что при сорбции по ионообменному механизму без нарушения внутренней координационной сферы извлекаемого хлорокомплекса БМ, обычно эффективна десорбция растворами HCl [120]. Часто пытаются десорбировать БМ из фазы различных типов сорбентов разными кислотами и их смесями, в основном соляной и азотной кислотами (иногда хлорной) в довольно высоких концентрациях (1-12М [16, 78, 85, 89, 90]), что оказывается совершенно неэффективно в случае смешанного механизма взаимодействия между хлорокомплексами БМ и сорбентом, и практически не позволяет количественно извлечь всю группу аналитов. В некоторых работах [126, 127] предлагают использовать метанольные или этанольные растворы 1М HCl для десорбции БМ, однако несмотря на количественные результаты извлечения палладия и золота, добиться количественной десорбции всей группы БМ не удалось [127]. В работах [128, 129] сообщается, что авторам удалось добиться десорбции Ru, Rh, Pd, Pt и Au со степенью извлечения выше 93% для каждого аналита раствором 1М HCl в смеси этанола и изопропанола (1:1). Кроме того, растворы с высокими концентрациями кислот нельзя напрямую вводить (только через дозирующую петлю) в высокочувствительные приборы вроде МС-ИСП и АЭС-ИСП. И требуемое разбавление в этих случаях может свести практически на нет все усилия по концентрированию.

Необходимо отметить, что в случае работ [126-129] использовались сверхсшитые полистирольные сорбенты, на которых извлечение БМ достигалось, за счёт распределения гидрофобных соединений аналитов (ионных ассоциатов хлорокомплексов БМ с

азотсодержащими реагентами) между водной фазой и фазой сорбента. Солянокислые спиртовые растворы, десорбирующие аналиты из фазы полистирольных материалов, не подойдут для извлечения БМ из фазы пиридиниевых сорбентов, поскольку принцип извлечения и механизмы удерживания совершенно разные в подобных сорбционных системах.

Вполне рабочим вариантом десорбции БМ может быть раствор соли (NaCl , NaClO_4 , $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) в воде или в кислоте [78, 87, 130]. Это может быть эффективно в случае сильных электростатических взаимодействий между комплексным анионом БМ и сорбента, но также не всегда обеспечивает количественную групповую десорбцию.

Интересным десорбирующим реагентом является KSCN , который может проявлять себя как комплексообразователь и как электролит, что должно бы делать его очень эффективным для групповой десорбции БМ. Однако это оказалось не так: в случае использования 1М водного раствора роданида калия только для рутения (90%) и платины (70%) степень извлечения оказалась достаточно высокой, в случае же спиртового раствора роданида калия только иридий показал низкую степень извлечения (5%), в то время как остальные исследуемые аналиты — 70-80% [131].

Самыми проблемными с точки зрения, как сорбции, так и десорбции являются Ru , Rh , Ir , скорее всего по причине как многообразия их комплексов, так и инертности многих из них. Сказать что-либо про осмий в этом ключе достаточно сложно из-за очень малого количества работ связанных с его сорбционным концентрированием, но по данным из [41] осмий вместе со всей группой БМ десорбируется 10% раствором тиомочевины в 1М HCl при 95°C.

1.2.4 Влияние УЗ, УФ и других факторов на сорбционное концентрирование БМ

Существует несколько простых путей интенсификации процессов сорбции-десорбции: нагревание, увеличение площади контакта раствор-сорбент, перемешивание (напрямую нереализуемо в динамическом режиме в колонках с неподвижным слоем сорбента).

Снижение размера частиц сорбента, а как следствие увеличение поверхности в колонке, положительно сказывается на эффективности сорбции, но при размере частиц менее 100 мкм использование набивной колонки может быть ограничено из-за высокого противодавления, а при частицах менее 10 мкм динамическая сорбция с использованием набивной колонки попросту невозможна. Интересным решением этой проблемы стали суспензионные колонки: колонки специально формы, в которых сорбент удерживается с помощью ультразвука, действующего вдоль оси колонки [132]. Перспективным указывается применение УЗ полей в некавитируемом мегагерцевом диапазоне, которое

дает возможность формировать слой частиц сорбента с периодичность в половину длины УЗ-волны. Такие суспензионные колонки применяются, например, при концентрировании редкоземельных элементов [132].

Однако, это не единственное применение УЗ в сорбционном концентрировании. Существует ряд работ [133-137], содержащих довольно противоречивые сведения о влиянии УЗ на десорбцию различных компонентов, в том числе и при использовании просто воды в качестве десорбирующего раствора. С одной стороны УЗ ускоряет процесс массопереноса, с другой влияние на процесс сорбции может быть очень неоднозначным для разных сорбентов и сорбатов. В работе [133] авторы пришли к выводу, что в динамических сорбционных экспериментах с неподвижным слоем сорбента улучшение десорбции связано не с воздействием именно УЗ волн, а лишь с увеличением температуры вследствие этого воздействия.

Есть интересные работы, посвященные изучению процессов сорбции-десорбции ионов металлов Cr(VI) [134-136], Cu(II) [137], Pb(II) [137, 138], Au [139] на природных [137] и полимерных [134, 135, 137, 138] сорбентах. Авторы [134] изучавшие десорбцию Cr(VI), сорбированного на активированном угле и на экспериментальной поливинилхлорид-полиэтиленполиаминовой смоле, щелочными растворами в статическом режиме пришли к выводу, что применение УЗ снизило время установления равновесия в системе раствор-сорбент, а также увеличила степень извлечения (почти на 20% в случае синтетического сорбента и почти на 40% для активированного угля). Авторы [137] отмечают в целом положительное влияние УЗ на десорбцию меди и свинца с натуральных бентонитов. Авторы [138] говорят о положительном влиянии УЗ на сорбцию свинца в статическом режиме на синтетическом сорбенте на основе стирол-дивинилбензольного сополимера. Авторы [135] так же говорят об увеличении эффективности сорбции и уменьшении времени установления равновесия при использовании УЗ.

Работ, связанных непосредственно с применением УЗ в концентрировании БМ, крайне мало. Встречается упоминание вскользь о влиянии УЗ на время установления равновесия при сорбции БМ [140]. В работе [139] УЗ успешно применяли для ускорения десорбции золота раствором NaOH с pH около 10. Анионные хлорокомплексы предварительно сорбировали из 4M HCl в динамическом режиме на коммерческом сорбенте XAD7. Благодаря использованию УЗ удалось сократить объём десорбирующего раствора и добиться количественного извлечения Au. Есть сообщение [141] об успешной УЗ экстракции Au и Ag из почв, промышленных шламов, осадков, пыли с использованием различных кислот и тиомочевины. Учитывая всё выше сказанное, можно сказать, что УЗ в применении к концентрированию БМ незаслуженно обделён вниманием.

Так как хлорокомплексы БМ довольно светочувствительны, особенно к УФ диапазону, интересно влияние УФ-излучения на сорбционное концентрирование БМ. Однако работ, посвящённых этому, удручающе мало [142]. В работе [142] изучали кинетику сорбции Pd, Pt, Au на активированных углях под действием УФ излучения с длиной волны 200 нм. В случае всех трёх исследованных БМ воздействие УФ положительно влияло на время установления равновесия.

Влияние УЗ и УФ на сорбционное концентрирование БМ заслуживают более тщательного изучения.

1.3 Спектральные методы определения БМ

Спектральные методы анализа очень важны для определения и обнаружения БМ в различных объектах. Однако определение БМ на уровне десятых, сотых, а тем более тысячных долей мкг/г требует чувствительных методов, к которым можно отнести ИНАА, АЭС-ИСП, МС-ИСП, ААС и РФА-ПВО. В работе [143] представлены пределы обнаружения (C_{\min}) БМ, рассчитанные по 6σ для одноэлементных растворов, составляют, например, для пламенной ААС 15-45 нг/мл для Rh, Au и Pd, но 210 нг/мл для Pt и 900-1500 нг/мл для Ru и Ir. Использование ААС с электротермической атомизацией значительно снижает и выравнивает пределы обнаружения БМ: для золота до 0,3 нг/мл, а для остальных БМ до 3-15 нг/мл. Пределы обнаружения БМ методом АЭС-ИСП занимают промежуточную позицию, между ААС с разными способами атомизации, и составляют 34-110 нг/мл, но АЭС-ИСП обладает неоспоримым преимуществом перед ААС с любым способом атомизации — возможностью многоэлементного анализа. Пределы обнаружения БМ методом МС-ИСП же авторы [143] оценили в 1-8 нг/мл, что делает его наиболее перспективным методом, среди применяемых для анализа растворов. По другим данным [84], например, пределы обнаружения БМ методом МС-ИСП, определенные в условиях модельной солянокислой среды без концентрирования, составляют (3σ) 0,03-0,22 нг/мл. РФА-ПВО метод относительно новый и несколько менее распространенный, чем выше перечисленные, поэтому не для всех БМ можно найти оценки C_{\min} , однако для золота по данным [144] — 2,9 нг/мл. Но когда дело доходит до растворов разложения реальных объектов, пределы обнаружения могут быть уже не такими впечатляющими.

Поскольку ИНАА предназначен все-таки для анализа твёрдых образцов сравнивать его по количественным характеристикам без перехода к объектам нецелесообразно. Пределы обнаружения БМ различными методами в геологических образцах представлены в **табл. 8**.

Несмотря на очень низкие пределы обнаружения и неоспоримую важность для определения БМ в горных породах, ИНАА имеет ряд серьезных недостатков: он находится

в жёсткой зависимости от источника излучения, а работать необходимо с облучёнными и, соответственно, радиоактивными образцами. Кроме того, само оборудование для ИНАА очень дорого и в России, например, мало где встречается.

Интересно, с точки зрения пределов обнаружения, показывает себя МС-ИСП в связке с лазерным пробоотбором после сплавления в штейн. Но нельзя не учитывать, что «кнопка» представляет собой не однородную структуру из штейна и металлической фазы с неравномерным распределением БМ между фазами. Учитывая ограничения метода по содержанию солей и органических компонентов (суммарное содержание 0,1-0,3 % [84, 145]), достаточно трудно подобрать подходящую методику концентрирования, что несколько «смазывает» такие преимущества метода как низкие пределы обнаружения и многоэлементность. Классическое сочетание сплавления в Ni_xS_y штейн с последующим соосаждением с теллуrom и определением методом МС-ИСП, конечно, позволяет достичь наилучших пределов обнаружения БМ ($n \times 10^{-3} - n \times 10^{-1}$ нг/г), но процедура пробоподготовки при этом является очень трудоёмкой, длительной (вплоть до нескольких недель) и многостадийной.

Ввиду крайне небольшого количества работ, посвящённых РФА-ПВО определению БМ в геологических объектах, этот метод не представлен в **табл. 8**, однако он вызывает большой интерес, особенно в связке с концентрированием. Например, сорбция на графеновой мембране прямо на подложке рефлекторе позволяет снизить предел обнаружения золота с 2,9 мкг/л до 0,2 мкг/л, что уже способно составить конкуренцию МС-ИСП определению [144].

Резюмируя, «золотым стандартом» среди методов определения следовых содержаний БМ безусловно остается связка сплавления в Ni_xS_y штейн с последующим соосаждением с Те и определением методом МС-ИСП, несмотря на длительность пробоподготовки и множество операций, в процессе которых возможна контаминация и кросс-контаминация проб. Для определения более высоких содержаний БМ чаще всего применяют АЭС-ИСП после концентрирования. Перспективным относительно новым методом является РФА-ПВО, который пригоден для анализа жидких и твёрдых образцов, и может составить конкуренцию АЭС-ИСП, а возможно и МС-ИСП в определении следовых содержаний БМ, однако, для этого требуется серьёзная методическая проработка.

Таблица 8. Сравнение пределов обнаружения (3σ) БМ в горных породах разного состава различными спектральными методами анализа.

Метод определения	Масса навески образца, г	Способ концентрирования	C_{\min} в породе, нг/г							Источник
			Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt	Au	
АЭС-ИСП	2,0	Сложное открытое разложение в смеси кислот, с последующим сорбционным концентрированием и переводом в 10% раствор тиомочевины в 1М HCl	40	100	40	80	60	80	20	[41]*
АЭС-ИСП	0,5	Кислотное разложение под действием микроволнового излучения	—	900	1440	—	—	1700	—	[146]
АЭС-ИСП	1,0	Кислотное разложение под действием микроволнового излучения	—	300	550	—	—	350	—	[146]
АЭС-ИСП	100	Купелирование со свинцом с переводом в солянокислую среду	—	8	2,5	—	—	4,7	0,1	[147]
АЭС-ИСП	10	Восстановление с $NH_4Cl + HCl$ и $SnCl_2$, осадок промывали на фильтре и измельчали для приготовления суспензии.	60	170	250	—	90	20	220	[148]
ДАЭ	10	Кислотное разложение с последующим сорбционным концентрированием и вводом в прибор способом «вдувание-просыпка».	—	—	1	—	—	10	0,5	[88]
ИНАА	10	Предварительное сплавление в Ni_xS_y штейн	6	1	10	2	0,07	5	0,5	[8]
ИНАА	25	Предварительное сплавление в Ni_xS_y штейн (масса добавляемого Ni 0,5 г)	7	1	47	0,8	0,04	4	0,07	[23]
ИНАА	30-50	Предварительное сплавление в Ni_xS_y штейн	3	1	5	2	0,1	5	0,1	[21]
ЛП-МС-ИСП	10-15	Предварительное сплавление в Ni_xS_y штейн	5	1	3,3	1,3	0,7	8,3	1,7	[17]
МС-ИСП	1,0	Сорбционное концентрирование на Biogad AG50Wx8 сополимер стирола и дивинилбензола с сульфоновыми группами с последующим переводом в раствор тиомочевины в кислоте	~1000	~1000	~1000	—	~1000	~1000	~1000	[84]

Продолжение таблицы 8

Метод определения	Масса навески образца, г	Способ концентрирования	C _{min} в породе, нг/г							Источник
			Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt	Au	
МС-ИСП	7-14	Сплавление в Ni _x S _y штейн с последующим соосаждением с Те	0,18	0,004	0,042	—	0,009	0,086	0,14	[149]
МС-ИСП	0,8	Концентрирование на Dowex 1x8 (Cl ⁻ форма) с элюированием 14М HNO ₃ , упариванием и последующим переводом в 0,5М HCl	0,95	—	0,1	—	0,1	0,15	0,25	[115]*
МС-ИСП	15	Сплавление в Ni _x S _y штейн с последующим соосаждением с Те	0,57	0,14	1,68	0,26	0,10	1,48	8,75	[34]
МС-ИСП	2,0	Сложное открытое разложение в смеси кислот, с последующим сорбционным концентрированием и переводом в 10% раствор тиомочевины в 1М HCl	0,4	0,04	0,4	0,2	0,06	0,04	0,6	[41]*
МС-ИСП	20	Сплавление в Ni _x S _y штейн с последующим соосаждением с теллуrom	0,021	0,003	0,009	—	0,002	0,013	0,053	[150]
МС-ИСП	15	Сплавление в Ni _x S _y штейн с последующим соосаждением с теллуrom	0,24	0,06	0,78	0,54	0,15	0,45	0,9	[151]
МС-ИСП	5-10	Сплавление в Ni _x S _y штейн с последующим сорбционным концентрированием	0,3	—	3,3	—	—	1,4	4,0	[152]
МС-ИСП	20	Сплавление в Ni _x S _y штейн с последующим соосаждением с Те под действием УЗ	0,013	0,006	0,103	0,016	0,017	0,115	—	[153]
МС-ИСП	4-15	Сплавление в Ni _x S _y штейн с последующим соосаждением с Те	0,07	0,2	0,09	—	0,09	0,1	0,1	[3]

*В источнике указано для раствора, поэтому пересчитано на основе приведённых данных с учётом методики разложения образца и концентрирования аналитов.

1.3.1 Возможности и ограничения атомно-эмиссионного определения БМ

Атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП), она же оптическая эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ОЭС-ИСП) — метод, наиболее распространенный для определения БМ, среди методов АЭС. Суть метода заключается в том, что электроны, в предварительно возбужденных в плазме атомах или ионах, переходят на менее энергетические позиции, при этом разность энергий между начальным и конечным состоянием электрона излучается в виде кванта электромагнитного излучения. При этом выходной спектр может считываться в аксиальном (осевом) и радиальном (боковом) обзоре плазмы. Аксиальный способ наблюдения позволяет снизить пределы обнаружения многих элементов, но радиальный даёт большую стабильность при определении матричных элементов [154].

Несомненными плюсами АЭС-ИСП являются его экспрессность и многоэлементность, а также высокая чувствительность, широкий динамический диапазон и низкие пределы обнаружения (десятки и сотни нг/мл) и определения, хоть и уступающие МС-ИСП.

Поскольку метод АЭС-ИСП получил широкое применение для определения БМ, то невозможно обойти вниманием некоторые возникающие при этом сложности из-за спектральных и неспектральных помех.

Среди неспектральных помех можно выделить: во-первых, возможность воздействия легко ионизируемых элементов (ЛИЭ), кислот и органических веществ на интенсивность эмиссии аналитов, что вызывает несогласованность сигналов; во-вторых, возможность образования плохо диссоциирующих при нормальных температурах плазмы соединений между аналитами и компонентами матрицы. Минимизация матричных эффектов в основном осуществляется теми же методами, что и в других спектрометрических методах: использованием градуировочных растворов в соответствующих матрицах, метод добавок, использование внутреннего стандарта, унификация матрицы [155].

Поскольку электроны могут переходить как в основное состояние, так и на орбитали с более низкими энергиями, эмиссионные спектры богаты количеством линий излучения, что создает много полных и частичных наложений линий компонентов и доставляет большие трудности аналитикам. Если среди многообразия эмиссионных линий невозможно выбрать линию аналита, свободную от наложений, то их устранение возможно с использованием межэлементных поправочных коэффициентов. Но поскольку подбор этих коэффициентов трудоёмок, временами пользователи пренебрегают им, полагаясь на

инструменты коррекции фона, встроенными в программное обеспечение приборов, которые не всегда полностью удаляют спектральные наложения [155].

Спектральные помехи в атомно-эмиссионной спектроскопии делятся на широкодиапазонные и узкодиапазонные [156]. К широкодиапазонным относятся:

- тормозной и рекомбинационный континуум,
- спектрально неразложенный фон,
- перекрывание аналитической линии крыльями соседних сильных линий других элементов,
- излучение горячих конденсированных частиц.

К узкодиапазонным относятся:

- частичное или полное перекрывание аналитической линии с линиями других элементов пробы, электродов или атмосферы разряда,
- наложение спектров высших порядков отражения в дифракционных спектрометрах,
- наложение спектров соседних порядков в двумерных эшелле-спектрометрах.

Тормозной и рекомбинационный континуум (бесструктурный фон) возникает в результате выделения квантов света при изменении скорости движения свободных электронов в плазме или их захвате катионами, с образованием нейтральных атомов в основном или возбужденном состоянии. Поскольку энергия такого кванта равна сумме кинетической энергии свободного электрона и его энергии связи, а дискретные квантовые уровни, определяющие линейчатый характер спектра для переходов в атомной системе, отсутствуют, то во всех спектральных диапазонах появляется непрерывный бесструктурный фон (континуум). При увеличении концентрации матричных компонентов, особенно элементов с низким первым потенциалом ионизации, сильно растет интенсивность такого излучения, что может привести к значительным погрешностям количественного анализа при отсутствии правильного учёта этого фона [156].

Спектрально неразложенный фон возникает из-за света, отражённого от поверхности оптических элементов и рассеяния на неоднородностях, например, от частиц пыли. Хотя такое излучение может существенно отличаться от длины волны спектральной линии аналита, но оно тем не менее может быть зарегистрировано на том же канале. Частично этот эффект может зависеть от образца. Например, при вводе в АЭС-ИСП растворов с высоким содержанием кальция и магния, рассеянный свет от их сильных спектральных линий может ограничивать определение алюминия по аналитическим линиям с близкой длинной волны. Для минимизации этого типа помех внутренние части

прибора покрывают чёрной матовой краской и используют различные диафрагмы и экраны, препятствующие попаданию отражённого и рассеянного спектра в фотоприёмник [156].

Структурные спектральные помехи создаются молекулярными полосами неорганического и органического происхождения, занимающими большие участки спектра. Например, полосы ОН в АЭС-ИСП в области 250-450 нм, которые накладываются в том числе на многие аналитические линии БМ [146, 156].

Спектральные помехи от дискретных линий возникают, когда различие длин регистрируемой и мешающей линии меньше спектрального разрешения прибора. Источником мешающих линий могут быть как компоненты матрицы, так и эффект «памяти», атмосфера разрядов и материал электродов. Например, в АЭС-ИСП аргон не создает помех у УФ диапазоне, но зато в диапазоне 350-450 нм наблюдается около 200 его линий. Кроме того, в случае аргоновой плазмы в АЭС-ИСП в ближней инфракрасной области содержится большое количество интенсивных линий аргона, что значительно ограничивает применение этого диапазона [156].

Из-за всех описанных выше эффектов пределы обнаружения БМ на различных аналитических линиях могут отличаться значительно (в 8-15 раз) [146].

В работах [146, 155] очень обстоятельно рассмотрены примеры спектральных интерференций структурных и от дискретных линий при определении БМ методом АЭС-ИСП. Присутствие таких макрокомпонентов горных пород, как кремний, железо, алюминий, кальций, медь, никель и марганец могут значительно усложнить подбор подходящих для определения БМ аналитических линий. От некоторых из этих элементов можно избавиться за счёт пробоподготовки (например, от кремния)

Довольно много затруднений для определения БМ приносит железо, которое имеет множество эмиссионных линий во всех областях спектра, и соответственно создает помехи для большинства линий БМ, в качестве примера аналитических линий, для которых это влияние наиболее сильно можно привести Pd 363,470 нм, Rh 233,477 нм, Ir 224,268 нм и Os 225,585 нм.

1.3.2 Особенности масс-спектрометрического определения БМ

1.3.2.1 Спектральные помехи при МС-ИСП определении благородных металлов

Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП) — высокочувствительный многоэлементный метод анализа жидких (и не только) образцов, основанный на дифференциации по соотношению m/z ионизованных в плазме частиц. К сожалению, МС-ИСП не лишён проблем со спектральными наложениями, которые

обуславливаются наложением других ионов с таким же соотношением m/z . Ионы, образующиеся в индуктивно-связанной плазме можно разделить на:

- положительные однозарядные атомные ионы (собственно ионы аргона (например, $^{40}\text{Ar}^+$) и ионы различных определяемых элементов);
- двух- и трёхзарядные атомные ионы ($^{138}\text{Ba}^{2+}$ ($^{69}\text{Ga}^+$), $^{135}\text{Ba}^{3+}$ ($^{45}\text{Sc}^+$));
- полиатомные ионы ($^{41}\text{K}^{40}\text{Ar}^{18}\text{O}^+$, $^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^{23}\text{Na}^+$).

Среди которых можно в отдельные группы выделить: оксидные ($^{85}\text{Rb}^{16}\text{O}^+$, $^{86}\text{Sr}^{16}\text{O}^+$), гидроксидные ($^{84}\text{Sr}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$), гидридные ($^{100}\text{Mo}^1\text{H}^+$, $^{100}\text{Ru}^1\text{H}^+$) и аргидные ионы ($^{61}\text{Ni}^{38}\text{Ar}^+$, $^{63}\text{Cu}^{36}\text{Ar}^+$). При этом спектральные помехи могут возникать по вине любого из вышеперечисленных типов ионов. Основной фон же создают: полиатомные ионы из компонентов плазменного газа, окружающего воздуха и воды (Ar_2^+ , ArH^+ , OH^+ и другие), полиатомные ионы из компонентов пробы (в первую очередь оксидные, гидридные и гидроксидные ионы, но могут быть также ионы фторидов, хлоридов и т.д.) и полиатомные ионы из компонентов плазмообразующего газа и пробы (аргиды различного состава) [157].

При выборе изотопов для определения БМ нужно ориентироваться не только, на распространённость самого изотопа, но и на возможные мешающие ионы. В табл. 9 представлены спектральные интерференции, возможные при определении БМ методом МС-ИСП.

Таблица 9. Спектральные наложения, мешающие определению благородных металлов методом МС-ИСП (на основе данных из [36, 158-160]).

Изотопы БМ	Спектральные наложения	
	Возможные	Наиболее вероятные в изучаемых системах
^{99}Ru	$^{41}\text{K}^{40}\text{Ar}^{18}\text{O}^+$ (при содержании К 10 000 мг/л), $^{64}\text{Zn}^{35}\text{Cl}^+$, $^{64}\text{Ni}^{35}\text{Cl}^+$, $^{59}\text{Co}^{40}\text{Ar}^+$, $^{98}\text{Mo}^1\text{H}^+$, $^{62}\text{Ni}^{37}\text{Cl}^+$, $^{198}\text{Pt}^{2+}$, $^{198}\text{Hg}^{2+}$, $^{61}\text{Ni}^{38}\text{Ar}^+$, $^{63}\text{Cu}^{36}\text{Ar}^+$, $^{64}\text{Zn}^{35}\text{Cl}^+$	$^{41}\text{K}^{40}\text{Ar}^{18}\text{O}^+$, $^{64}\text{Ni}^{35}\text{Cl}^+$, $^{62}\text{Ni}^{37}\text{Cl}^+$, $^{62}\text{Ni}^{37}\text{Cl}^+$, $^{198}\text{Pt}^{2+}$, $^{61}\text{Ni}^{38}\text{Ar}^+$, $^{63}\text{Cu}^{36}\text{Ar}^+$,
^{100}Ru	$^{100}\text{Mo}^+$, $^{99}\text{Ru}^1\text{H}^+$, $^{60}\text{Ni}^{40}\text{Ar}^+$, $^{65}\text{Cu}^{35}\text{Cl}^+$, $^{84}\text{Sr}^{16}\text{O}^+$, $^{200}\text{Hg}^{2+}$, $^{63}\text{Cu}^{37}\text{Cl}^+$	$^{99}\text{Ru}^1\text{H}^+$, $^{60}\text{Ni}^{40}\text{Ar}^+$, $^{65}\text{Cu}^{35}\text{Cl}^+$, $^{63}\text{Cu}^{37}\text{Cl}^+$
^{101}Ru	$^{66}\text{Zn}^{35}\text{Cl}^+$, $^{100}\text{Mo}^1\text{H}^+$, $^{100}\text{Ru}^1\text{H}^+$, $^{85}\text{Rb}^{16}\text{O}^+$, $^{84}\text{Sr}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$, $^{61}\text{Ni}^{40}\text{Ar}^+$, $^{64}\text{Ni}^{37}\text{Cl}^+$, $^{64}\text{Zn}^{37}\text{Cl}^+$, $^{202}\text{Hg}^{2+}$, $^{63}\text{Cu}^{38}\text{Ar}^+$, $^{89}\text{Y}^{12}\text{C}$, $^{84}\text{Kr}^{16}\text{O}^1\text{H}$, $^{87}\text{Rb}^{14}\text{N}$, $^{87}\text{Sr}^{14}\text{N}$, $^{88}\text{Sr}^{13}\text{C}$	$^{100}\text{Ru}^1\text{H}^+$, $^{61}\text{Ni}^{40}\text{Ar}^+$, $^{64}\text{Ni}^{37}\text{Cl}^+$, $^{63}\text{Cu}^{38}\text{Ar}^+$
^{102}Ru	$^{86}\text{Sr}^{16}\text{O}^+$, $^{101}\text{Ru}^1\text{H}^+$, $^{62}\text{Ni}^{40}\text{Ar}^+$, $^{102}\text{Pd}^+$, $^{204}\text{Pb}^{2+}$, $^{65}\text{Cu}^{37}\text{Cl}^+$, $^{65}\text{Zn}^{37}\text{Cl}^+$	$^{101}\text{Ru}^1\text{H}^+$, $^{62}\text{Ni}^{40}\text{Ar}^+$, $^{102}\text{Pd}^+$, $^{65}\text{Cu}^{37}\text{Cl}^+$
^{104}Ru	$^{103}\text{Rh}^1\text{H}^+$, $^{88}\text{Sr}^{16}\text{O}^+$, $^{64}\text{Ni}^{40}\text{Ar}^+$, $^{104}\text{Pd}^+$, $^{208}\text{Pb}^{2+}$, $^{67}\text{Zn}^{37}\text{Cl}^+$, $^{69}\text{Ga}^{35}\text{Cl}^+$	$^{103}\text{Rh}^1\text{H}^+$, $^{64}\text{Ni}^{40}\text{Ar}^+$, $^{104}\text{Pd}^+$
^{103}Rh	$^{87}\text{Rb}^{16}\text{O}^+$, $^{87}\text{Sr}^{16}\text{O}^+$, $^{68}\text{Zn}^{35}\text{Cl}^+$, $^{66}\text{Zn}^{37}\text{Cl}^+$, $^{40}\text{Ar}^{63}\text{Cu}^+$, $^{206}\text{Pb}^{2+}$, $^{38}\text{Ar}^{65}\text{Cu}^+$, $^{36}\text{Ar}^{67}\text{Zn}^+$, $^{85}\text{Rb}^{18}\text{O}^+$, $^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^{23}\text{Na}^+$, $^{27}\text{Al}^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+$, $^{102}\text{Ru}^1\text{H}^+$, $^{86}\text{Sr}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$, $^{14}\text{N}^{89}\text{Y}$, $^{91}\text{Zr}^{12}\text{C}^+$,	$^{40}\text{Ar}^{63}\text{Cu}^+$, $^{38}\text{Ar}^{65}\text{Cu}^+$, $^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^{23}\text{Na}^+$, $^{102}\text{Ru}^1\text{H}^+$, $^{102}\text{Pd}^1\text{H}^+$

Изотопы БМ	Спектральные наложения	
	Возможные	Наиболее вероятные в изучаемых системах
	$^{86}\text{Kr}^{16}\text{O}^+\text{H}$, $^{91}\text{Zr}^{12}\text{C}$, $^{86}\text{Sr}^{16}\text{O}^+\text{H}$, $^{102}\text{Pd}^1\text{H}$, $^{13}\text{C}^{90}\text{Zr}$, $^{15}\text{N}^{88}\text{Sr}$, $^{84}\text{Kr}^{16}\text{O}^3\text{H}$, $^{84}\text{Kr}^{17}\text{O}^2\text{H}$, $^{84}\text{Kr}^{18}\text{O}^1\text{H}$	
^{102}Pd	$^{86}\text{Sr}^{16}\text{O}^+$, $^{204}\text{Hg}^{2+}$, $^{204}\text{Pb}^{2+}$, $^{102}\text{Ru}^+$	$^{102}\text{Ru}^+$
^{104}Pd	$^{104}\text{Ru}^+$, $^{40}\text{Ar}^{64}\text{Zn}^+$, $^{36}\text{Ar}^{68}\text{Zn}^+$, $^{38}\text{Ar}^{66}\text{Zn}^+$, $^{88}\text{Sr}^{16}\text{O}^+$, $^{87}\text{Sr}^{17}\text{O}^+$, $^{86}\text{Sr}^{18}\text{O}^+$, $^{208}\text{Pb}^{2+}$, $^{40}\text{Ar}^{64}\text{Ni}^+$, $^{87}\text{Rb}^{17}\text{O}^+$	$^{104}\text{Ru}^+$, $^{40}\text{Ar}^{64}\text{Ni}^+$,
^{105}Pd	$^{40}\text{Ar}^{65}\text{Cu}^+$, $^{89}\text{Y}^{16}\text{O}^+$, $^{68}\text{Zn}^{37}\text{Cl}^+$, $^{70}\text{Zn}^{35}\text{Cl}^+$, $^{36}\text{Ar}^{69}\text{Ga}^+$, $^{88}\text{Sr}^{17}\text{O}^+$, $^{87}\text{Sr}^{18}\text{O}^+$, $^{87}\text{Rb}^{18}\text{O}^+$, $^{70}\text{Ge}^{35}\text{Cl}^+$, $^{104}\text{Ru}^1\text{H}^+$, $^{93}\text{Nb}^{12}\text{C}$, $^{88}\text{Sr}^{16}\text{O}^1\text{H}$, $^{91}\text{Zr}^{14}\text{N}$, $^{104}\text{Pd}^1\text{H}$, $^{92}\text{Zr}^{13}\text{C}$, $^{90}\text{Zr}^{15}\text{N}$, $^{92}\text{Mo}^{13}\text{C}$	$^{40}\text{Ar}^{65}\text{Cu}^+$, $^{104}\text{Ru}^1\text{H}^+$, $^{104}\text{Pd}^1\text{H}$
^{106}Pd	$^{106}\text{Cd}^+$, $^{40}\text{Ar}^{66}\text{Zn}^+$, $^{90}\text{Zr}^{16}\text{O}^+$, $^{38}\text{Ar}^{68}\text{Zn}^+$, $^{105}\text{Pd}^1\text{H}^+$, $^{89}\text{Y}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$, $^{89}\text{Y}^{17}\text{O}^+$, $^{69}\text{Ga}^{37}\text{Cl}^+$, $^{71}\text{Ga}^{35}\text{Cl}^+$, $^{88}\text{Sr}^{18}\text{O}^+$, $^{36}\text{Ar}^{70}\text{Ge}^+$, $^{40}\text{Ar}^{69}\text{Cu}^1\text{H}^+$	$^{105}\text{Pd}^1\text{H}^+$, $^{40}\text{Ar}^{69}\text{Cu}^1\text{H}^+$
^{108}Pd	$^{108}\text{Cd}^+$, $^{40}\text{Ar}^{68}\text{Zn}^+$, $^{38}\text{Ar}^{70}\text{Ge}^+$, $^{92}\text{Zr}^{16}\text{O}^+$, $^{92}\text{Mo}^{16}\text{O}^+$, $^{107}\text{Ag}^1\text{H}^+$, $^{71}\text{Ga}^{37}\text{Cl}^+$, $^{73}\text{Ge}^{35}\text{Cl}^+$	—
^{110}Pd	$^{110}\text{Cd}^+$, $^{40}\text{Ar}^{70}\text{Ge}^+$, $^{38}\text{Ar}^{72}\text{Ge}^+$, $^{36}\text{Ar}^{74}\text{Ge}^+$, $^{40}\text{Ar}^{70}\text{Zn}^+$, $^{94}\text{Mo}^{16}\text{O}^+$, $^{92}\text{Mo}^{18}\text{O}^+$, $^{92}\text{Zr}^{18}\text{O}^+$, $^{94}\text{Zr}^{16}\text{O}^+$, $^{36}\text{Ar}^{74}\text{Se}^+$, $^{93}\text{Nb}^{17}\text{O}^+$, $^{109}\text{Ag}^1\text{H}^+$, $^{73}\text{Ge}^{37}\text{Cl}^+$, $^{75}\text{As}^{35}\text{Cl}^+$, $^{30}\text{Si}^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+$	—
^{188}Os	$^{148}\text{Sm}^{40}\text{Ar}^+$, $^{148}\text{Nd}^{40}\text{Ar}^+$, $^{172}\text{Yb}^{16}\text{O}^+$	$^{148}\text{Sm}^{40}\text{Ar}^+$
^{189}Os	$^{149}\text{Sm}^{40}\text{Ar}^+$, $^{173}\text{Yb}^{16}\text{O}^+$, $^{153}\text{Eu}^{36}\text{Ar}^+$	$^{149}\text{Sm}^{40}\text{Ar}^+$
^{190}Os	^{190}Pt , $^{149}\text{Sm}^{40}\text{Ar}^+$, $^{150}\text{Nd}^{40}\text{Ar}^+$, $^{174}\text{Yb}^{16}\text{O}^+$, $^{174}\text{Hf}^{16}\text{O}^+$, $^{12}\text{C}^{178}\text{Hf}$, $^{189}\text{Os}^1\text{H}$, $^{173}\text{Yb}^{16}\text{O}^1\text{H}$, $^{176}\text{Yb}^{14}\text{N}$, $^{176}\text{Hf}^{14}\text{N}$, $^{176}\text{Lu}^{14}\text{N}$, $^{175}\text{Lu}^{15}\text{N}$, $^{177}\text{Hf}^{13}\text{C}$	$^{149}\text{Sm}^{40}\text{Ar}^+$, ^{190}Pt , $^{189}\text{Os}^1\text{H}^+$
^{192}Os	^{192}Pt , $^{176}\text{Yb}^{16}\text{O}^+$, $^{176}\text{Lu}^{16}\text{O}^+$, $^{176}\text{Hf}^{16}\text{O}^+$	^{192}Pt
^{191}Ir	$^{175}\text{Lu}^{16}\text{O}^+$, $^{190}\text{Os}^1\text{H}^+$, $^{151}\text{Eu}^{40}\text{Ar}^+$	$^{190}\text{Os}^1\text{H}^+$
^{193}Ir	$^{177}\text{Hf}^{16}\text{O}^+$, $^{153}\text{Eu}^{40}\text{Ar}^+$, $^{192}\text{Os}^1\text{H}^+$, $^{192}\text{Pt}^1\text{H}^+$, $^{181}\text{Ta}^{12}\text{C}$, $^{153}\text{Eu}^{40}\text{Ar}$, $^{179}\text{Hf}^{14}\text{N}$, $^{176}\text{Hf}^{16}\text{O}^1\text{H}$, $^{176}\text{Lu}^{16}\text{O}^1\text{H}$, $^{180}\text{Hf}^{13}\text{C}$, $^{175}\text{Lu}^{18}\text{O}$	$^{192}\text{Os}^1\text{H}^+$, $^{192}\text{Pt}^1\text{H}^+$
^{194}Pt	$^{154}\text{Gd}^{40}\text{Ar}^+$, $^{154}\text{Sm}^{40}\text{Ar}^+$, $^{178}\text{Hf}^{16}\text{O}^+$, $^{177}\text{Hf}^{17}\text{O}^+$, $^{176}\text{Hf}^{18}\text{O}^+$, $^{177}\text{Hf}^{16}\text{OH}^+$, $^{193}\text{Ir}^1\text{H}^+$, $^{176}\text{Yb}^{18}\text{O}^+$, $^{176}\text{Lu}^{18}\text{O}^+$	$^{154}\text{Sm}^{40}\text{Ar}^+$, $^{193}\text{Ir}^1\text{H}^+$,
^{195}Pt	$^{179}\text{Hf}^{16}\text{O}^+$, $^{155}\text{Gd}^{40}\text{Ar}^+$, $^{178}\text{Hf}^{17}\text{O}^+$, $^{177}\text{Hf}^{18}\text{O}^+$, $^{178}\text{Hf}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$, $^{194}\text{Pt}^1\text{H}^+$, $^{181}\text{Ta}^4\text{N}$, $^{183}\text{W}^{12}\text{C}$, $^{159}\text{Tb}^{36}\text{Ar}$, $^{182}\text{W}^{13}\text{C}$, $^{180}\text{Hf}^{15}\text{N}$	$^{194}\text{Pt}^1\text{H}^+$
^{196}Pt	$^{156}\text{Gd}^{40}\text{Ar}^+$, $^{178}\text{Hf}^{18}\text{O}^+$, $^{180}\text{Hf}^{16}\text{O}^+$, $^{195}\text{Pt}^1\text{H}^+$, $^{196}\text{Hg}^+$, $^{180}\text{W}^{16}\text{O}^+$, $^{180}\text{Ta}^{16}\text{O}^+$	$^{195}\text{Pt}^1\text{H}^+$,
^{198}Pt	$^{198}\text{Hg}^+$, $^{182}\text{W}^{16}\text{O}^+$	—
^{197}Au	$^{180}\text{Hf}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$, $^{181}\text{Ta}^{16}\text{O}^+$, $^{185}\text{Re}^{12}\text{C}$, $^{196}\text{Pt}^1\text{H}$, $^{40}\text{Ar}^{157}\text{Gd}$, $^{183}\text{W}^{14}\text{N}$, $^{184}\text{W}^{13}\text{C}$, $^{196}\text{Hg}^1\text{H}$, $^{180}\text{W}^{16}\text{O}^1\text{H}$	—

Для устранения или учёта спектральных наложений и матричных влияний применяются химические (например, относительное концентрирование, изотопное разбавление), математические (коррекционные уравнения) и инструментальные методы (магнито-секторная фокусировка, охлаждение распылительной камеры, столкновительные ячейки и т.д.).

Метод «холодной» плазмы, т.е. снижение температуры плазмы и степени ионизации аргона при снижении мощности подаваемой на индукционную катушку, не подходит для избавления от спектральных интерференций от аргидов и полиатомных ионов при определении БМ, из-за их высоких степеней ионизации (в интервале от 7,46 до 9,226 эВ) [159].

Введение «сухого» аэрозоля позволяет значительно подавить полиатомные оксидные и гидроксидные ионы — с этой целью применяют охлаждение распылительной камеры или применение ультразвуковых распылителей с мембранной десольватацией [160].

1.3.2.2 Современное аппаратное оформление МС-ИСП для элементного анализа

В настоящее время для определения БМ применяются обычные квадрупольные и магнитно-секторные масс-спектрометры высокого разрешения.

Квадрупольный масс-спектрометр — самый простой, надёжный и, наверное, распространенный вариант среди МС-ИСП, характерно отражающий преимущества и недостатки метода в целом. С одной стороны, очень низкие пределы обнаружения и широкий динамический рабочий диапазон определяемых концентраций, низкий инструментальный фон, а с другой спектральные помехи от полиатомных и двухзарядных ионов, ограничение на прямой ввод проб с содержанием солей выше 0,2-0,3% (масс.), сложности с вводом органических растворителей (гашение плазмы). Значительным недостатком именно квадрупольного МС-ИСП является возможность работать только с целочисленными массами (низкое разрешение) [161].

Проблема работы только с целочисленными массами решается инструментально за счёт повышения разрешающей способности, вследствие перехода от простого квадрупольного к магнитно-секторной фокусировке. Среднее разрешение позволяет разобраться с большинством многоатомных помех, а от изобарных помех (т.е. наложения одноатомных ионов с очень близкой массой) может спасти только высокое разрешение за счёт двойной фокусировки с помощью электростатического и магнитного полей, что позволяет одновременно фокусировать ионы по энергии ионизации и отношению m/z [161]. Однако применение высокого и среднего разрешения не так уж распространено при определении БМ и применяется редко. Высокое разрешение ($m/\Delta m$ 10 000) обеспечивает разделение пиков, например, $^{195}\text{Pt}^+$ и $^{179}\text{Hf}^{16}\text{O}^+$. Однако коммерческие приборы, представленные на рынке в настоящее время, не могут обеспечить разрешение (>26 000), требуемое для изобарных наложений и, например, для $^{106}\text{Pd}^+$ и $^{90}\text{Zr}^{16}\text{O}^+$ [159]. Из недостатков МС с высоким разрешением можно отнести: чувствительность хуже и требования по допустимой

концентрации солей (менее 0,01% (масс.)) во вводимом растворе жёстче, чем у квадрупольных, а само оборудование более «капризное» к условиям эксплуатации и стоит в разы дороже простого квадрупольного МС-ИСП.

Интересным инструментальным способом подавления помех является использование столкновительных ячеек, представляющих собой некую камеру, наполненную газом (H_2 , He и др.), который снижает полиатомные влияния за счёт изменения состава интерферента [26, 159]. Но и сигнал аналита может снизиться довольно значительно, поскольку молекулы газа сталкиваются не только с интерферирующими частицами.

При повышении суммарной концентрации солей в рабочем растворе выше 2 мг/г возможно гашение плазмы и остаточные загрязнения на узлах прибора, а также повышение фонового сигнала из-за обилия ионов матричных элементов в плазме [162]. В случае необходимости обойти ограничение по содержанию солей, кислот или органических растворителей можно воспользоваться проточно-инжекционным вводом (называемый вводом «через петлю»). Суть заключается в том, что через дозирующую петлю объёмом 50-200 мкл, в которую загружена проба, пропускают с постоянной скоростью поток элюента, подаваемый в ламинарном режиме. Масс-спектр при этом приобретает вид хроматограммы по каждой из масс. Такой ввод может проводиться как в онлайн, так и в офлайн режимах, но требует специального программного обеспечения. Для успешного масс-спектрометрического определения с индуктивно связанной плазмой и проточным вводом (ПИ-МС-ИСП) определения поток носителя должен быть ламинарным, движение зоны образца стабильным, время нахождения в системе постоянно, а измерение аналитического сигнала непрерывно. Кроме того, крайне важно следить за размыванием и разбавлением образца в процессе. В работе [128] после сплавления в штейн с сорбционным концентрированием и десорбцией смесью 1М HCl в 1:1 этаноле с изопропанолом и с последующим ПИ-вводом через петлю 50 мкл удалось достичь пределов обнаружения по всей группе БМ (кроме Os) 0,2-3,0 нг/г. В работе [162] использование ПИ-ввода (при аликвоте 1,0 мкл, устройство для ПИ-ввода с автосемплером) позволила повысить суммарную концентрацию солей в рабочем растворе, вводимом в квадрупольный МС-ИСП, с 2 мг/г (0,2%) до 5 мг/г (0,5 %), при этом пределы обнаружений БМ (кроме осмия) составили 3-117 нг/г.

В последние годы всё большую популярность приобретает лазерный пробоотбор (ЛП), позволяющий решить проблемы определения ультраследовых количеств в твёрдых образцах, что, учитывая все трудности пробоподготовки объектов, содержащих БМ несомненный очень ценно. Кроме того, преимуществом ЛП является то, что в

распылительную камеру подается «сухой» аэрозоль, что снижает вероятность появления оксидных и гидроксидных полиатомных ионов [159] Однако нельзя не учитывать ограничения:

- Элементы в образце могут быть распределены весьма неоднородно, из-за чего сложно получить достоверную информацию о содержании элементов в объёме, даже в случае анализа образца, сплавленного в штейн.
- Для калибровки необходимо использовать стандартные образцы состава.
- Сложности с использованием внутреннего стандарта.

Работ, посвящённых ЛП-МС-ИСП определению БМ, не так много. В одной из наиболее свежих статей по этой теме авторы [163] определяли Rh и Pd в богатых медью и железом сульфидных горных породах методом ЛП-МС-ИСП в сочетании с реакционной ячейкой (NH_3/He). Благодаря реакционной ячейке удалось справиться не только с интерференциями от аргидов меди и свинца, но и добиться пределов обнаружения для ^{103}Rh и ^{105}Pd 1,7 и 7,0 нг/г, соответственно. Однако, использование ячейки так же привело к значительному снижению чувствительности по Au и Pt (около 50%), и ещё большему снижению по Os и Ir, из-за чего эта методика становится не применима для группового определения БМ.

Ещё одним интересным дополнением к МС-ИСП является фотохимическая генерация пара (ФГП) как способа ввода пробы. Суть ФГП заключается в том, что органическую кислоту с низкой молекулярной массой облучают УФ излучением для образования радикалов ($\bullet\text{H}$, $\bullet\text{CH}_3$, $\bullet\text{CO}$, $\bullet\text{COOH}$, $\bullet\text{R}$). Полученные радикалы взаимодействуют с аналитами с образованием летучих соединений. Работы в этом направлении применительно к БМ единичны. Например, в работе [164] авторы исследовали возможности ФГП в связке с МС-ИСП для определения БМ (кроме Ru и Os) в морской воде. Для УФ облучения образца использовали ртутную лампу с длиной волны 253,7 нм. Аликвоту 0,5 мл морской воды (предварительно обработанной) смешивали с 2,35 мл муравьиной кислоты и разбавляли до 10 мл. Раствор, содержащий аналиты, подавался перистальтическим насосом и проходил через кварцевый капилляр (объемом 6,6 мл), облучаемый УФ светом, и поступал в газо-жидкостный разделитель, и далее потоком аргона подавался в МС-ИСП. По данной методике пределы обнаружения БМ (кроме Ru и Os) составили 0,02-0,1 нг/мл. Из минусов данной методики можно отметить то, что для Ir требуется гораздо меньшая скорость прохождения под УФ лампой, чем для остальных определяемых БМ, что исключает одновременное групповое определение.

1.3.3 Современное состояние определения БМ методом РФА-ПВО

Метод рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением (РФА-ПВО) (рис. 9) является одним из современных вариантов рентгенофлуоресцентного анализа (РФА). Возможность применения эффекта полного внешнего отражения в рентгеновской флуоресценции для определения малых количеств веществ обсуждалась ещё в 70х годах прошлого века. Подробно суть метода РФА-ПВО изложена в [165-168].

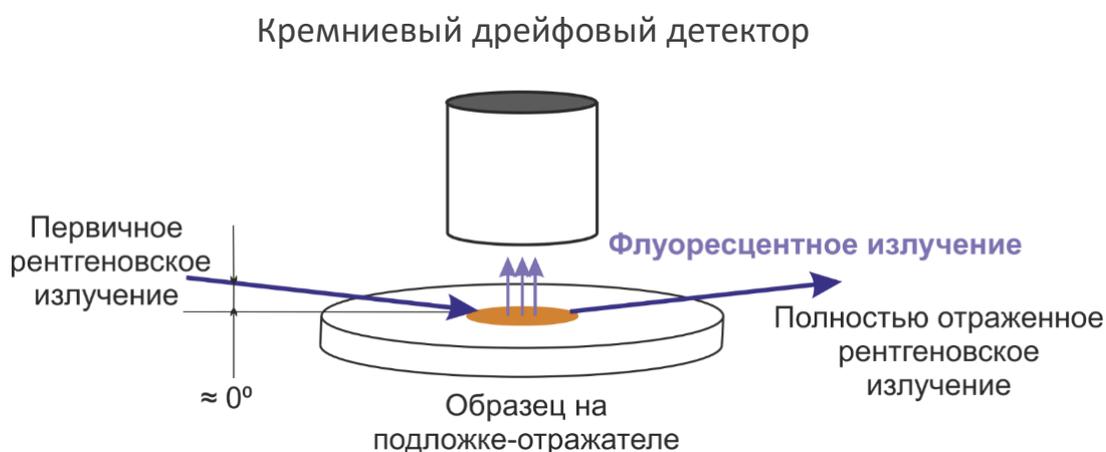


Рис. 9. Геометрия падения и отражения рентгеновского излучения в РФА-ПВО.

Если кратко, РФА-ПВО демонстрирует лучшие пределы обнаружений по сравнению с обычным РФА за счёт нескольких факторов:

- во-первых, для подавления тормозного излучения используется два отражателя (cut-off reflector и подложка-отражатель для образца);
- во-вторых, угол падения первичного рентгеновского излучения на подложку-отражатель близок к 0 , а детектор расположен перпендикулярно к поверхности подложки, т.е. в детектор попадает только флуоресцентное излучение;
- в-третьих, в условиях полного внешнего отражения рентгеновских лучей образуются стоячие волны, которые более эффективно возбуждают флуоресценцию в тонком слое образца.

В настоящее время методом **РФА-ПВО** определяют достаточно большой перечень элементов в самых разнообразных объектах (табл. 10). Как видно из таблицы, предел обнаружения элементов изменяется в широком диапазоне от сотых долей нг/г до сотен тысяч нг/г в зависимости от элемента, матрицы, источника возбуждения.

Таблица 10. Примеры применения методом РФА-ПВО при определении металлов в различных объектах анализа.

Аналиты	Объекты	Пробоподготовка	Параметры измерения	$C_{\min}(3\sigma)$	Источник
Ag	Водные экстракты и вытяжки из почв (определение НЧ)	Образец смешивали с ПАВ, центрифугировали: верхнюю фазу наносили напрямую; нижнюю фазу упаривали, растворяли в CCl_4 .	Анод W (50 Вт); 2000 с. 5 мкл. Градуировочный график: $Net^* = f(c)$	0,7-0,8 нг/мл	[169]
Ag, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, In, K, Mn, Ni, Pb, Sr, Tl, Zn	Водные модельные многоэлементные растворы, СОС вод	Аликвоту исследуемого раствора наносили на подложку-отражатель и сушили на плитке.	Анод Мо (40 Вт); 600 с. 10 мкл. Внутренний стандарт Ga. Деконволюция «super bias optimized fit»	Ag, Cd, In — 30-40 нг/мл; Ba, Ca, K — 10-17,1 нг/мл; остальные — 1,1-3,6 нг/мл	[171]
As	Питьевая вода	Образец пропускали через картридж с сорбентом (емкость 1,2 мэкв/мл), элюировали 0,5М HNO_3 , выдерживали в холодильнике (4°C), аликвоту исследуемого образца наносили на предварительно гидрофобизированную подложку и сушили на плитке.	Анод Мо-W, 1000 с. 10 мкл. Внутренний стандарт Ga.	Не указано; только 10 σ : 1,9-9,9 нг/мл	[170]
Al, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Zn, Ba, Ce, Pb,	Донные речные отложения	Измельчали образцы до размера частиц < 45 мкм. Затем из 10-100 мг образца готовили суспензию в Triton X-100 (1% об.) и 15 минут выдерживали в УЗ ванне.	Анод Мо (50 Вт), 1000 с. 5 мкл. Внутренний стандарт Ga и Se.	В нг/г: Al — $8,4 \times 10^4$; K, Ca, Ba, Ce — $(4,0-7,0) \times 10^3$; Fe, Mn, Cr, Ti — $(1,0-2,2) \times 10^3$; Pb, Zn, Ni — 300-500.	[177]
P, Cl, K, Fe, Zn, Cr, Mn, Ni, Cu, As, Se, Hg, Mg, Ca, Br, Rb, P, S, Sr	Биологические образцы (рисовая мука, печень, мышцы, листья томата)	Измельчали образцы до размера частиц < 45 мкм. Затем из 10-100 мг образца готовили суспензию в Triton X-100 (1% об.) и 15 минут выдерживали в УЗ ванне.	Анод Мо (50 Вт), 1000 с. 5 мкл. Внутренний стандарт Ga и Se.	В печени, нг/г: Cl, P — $(1,0-3,0) \times 10^4$, K, Ca — $(3,0-4,0) \times 10^3$, Fe, Zn — 110-210. В мышцах, нг/г: Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Se, Hg — 80-240.	[177]

Аналиты	Объекты	Пробоподготовка	Параметры измерения	$C_{\min}(3\sigma)$	Источник
				<p>В рисовой муке, нг/г: Mg — $1,0 \times 10^5$, Cl, K — $(4,0-7,0) \times 10^3$, Ca — $1,8 \times 10^3$, Mn — 400, Cu, Zn, Br, Rb — 100-170.</p> <p>В листьях, нг/г: P, S, Cl — $(2,5-7,2) \times 10^4$, K, Ca — $(8,0-10,0) \times 10^3$, Mn, Fe — 1100-1400, Zn, Br, Sr — 450-550</p>	
Al, P, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Ga, Rb, Sr, Y, Ba, Ce, Pr, Ta, Bi, Sb, Tl, Pb	Почвы	Образцы измельчали до размера частиц < 50 мкм. Из 50 мг образца готовили суспензию в 2,5 мл Triton X-100 (0,1% об.) и добавляли внутренний стандарт. Выдерживали 15 мин в УЗ ванне.	Анод Mo (50кэВ), 1000 с. 10 мкл. Внутренний стандарт Se.	Нет данных	[178]
K, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, Br, Rb, Sr, Pb, As, Sn	Фрукты и овощи	1) Готовили суспензию из 20 мг образца и 1 мл деионизованной воды, добавляли внутр. стандарт, 5 мин выдерживали в УЗ. 2) 250 мг образца растворяли в $HNO_3:H_2O_2$ (9:1 по об.) при 180°C в закрытом сосуде, разбавляли, добавляли внутр. стандарт. 3) 20 мг образца растворяли в «ц.в.», добавляли внутр. стандарт и нагревали при 90°C, добавляли 20 мкл H_2O_2 и 500 мкл HNO_3 и упаривали до 100 мкл, чтобы избавиться от органической матрицы.	Анод W (50 Вт), 2000 с. 10 мкл. Внутренний стандарт Ga	Нет данных	[174]
K, Ca, V, Cu, Zn, Rb, Sr, Y, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Gd, Pb, U	Горные породы	Горные породы измельчали до размера частиц < 63 мкм. Суспензию готовили из 10-100 мг образца в 1% Triton X-100.	Анод Mo, 2000 с. 10 мкл. Внутренний стандарт Se.	K, Ca, Ba — 1200-11 000 нг/г, остальные 200-5000 нг/г в зависимости от матрицы	[173]

Аналиты	Объекты	Пробоподготовка	Параметры измерения	$C_{\min}(3\sigma)$	Источник
K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, Rb, Sr, Ba, Sn, Pb, Cd, Cr, Ni, Sb, Se	Косметические средства (помада, тени для глаз, крем для тела)	1) 200 мг образца нагревали в $HNO_3:HF:H_2O_2$ (7:2:2) при 130-200°C, обрабатывали H_3BO_3 и разбавляли. 2) Готовили суспензию образца в 1% Triton, перемешивали в УЗ.	Анод W. 2000 с. 5 мкл. Внутренний стандарт Pd, Mo	В помадах после растворения Pb — 40 нг/г. В суспензиях (все аналиты) нг/г: помады — 2000-100 000, теней — 5000-150 000, кремов — 1000-8000	[185]
Cr	Питьевая вода	Образец доводили до pH 2 и аналит сорбировали на анионообменник Aliquat336, модифицированный многостенными углеродными нанотрубками с тиосемикарбазидом. Центрифугировали, к осадку добавляли внутренний стандарт, гомогенизировали.	Анод W (50 Вт). 2000 с. 10 мкл. Внутренний стандарт Y. Градуировочный график $Net_{Cr}/Net_Y=f(c)$	3 нг/мл	[180]
Hg	Модельный раствор	ПВХ мембраны , содержащие дитизон, наносили на подложку, которую опускали в исследуемый раствор (50-500 мл), чтобы сорбировать аналит на мембрану.	Анод W (50 Вт), 2000 с.	0,3 нг/мл	[182]
U	Модельный раствор	Аналит сорбировали на 200 мг сорбента (разные виды). Раствор после сорбции наносили на подложку и следом наносили 5 мкл внутреннего стандарта, высушивали.	Анод Mo, 300 с Внутренний стандарт Y. 5 мкл	Нет данных	[183]
Co, Ni, As, Se, Au, Hg, Pb, Bi	Образцы воды	Нейтральные хелаты элементов сорбировали графеновой мембраной. Мембрану помещали на подложку и высушивали.	Анод Mo, 500 с	До концентрирования: 2,6-12,5 нг/мл. После концентрирования: 0,15-0,5 нг/мл.	[144]
Au	Образцы воды и экстракты из почв (определение НЧ)	Экстракт центрифугировали, аликвоту помещали на рефлектор и высушивали.	Анод W, 2000 с. 5 мкл. Градуировочный графика.	0,05 нг/мл	[172]

Аналиты	Объекты	Пробоподготовка	Параметры измерения	$C_{\min}(3\sigma)$	Источник
Au, Pt	Клеточные суспензии	4-10 мкл суспензии или модельного раствора наносили на подложку, сушили.	Анод Мо, 250 с	50-62 нг/мл	[175]
Rh, Pd, Ir, Pt	Фармацевтические препараты	1) Растворяли 500 мг образца в метаноле или 150 мг в воде. 2) Микроволновое разложение: 500 мг образца в HNO ₃ : HCl (1:3 по об.).	Анод W, Время 1000 с.10 мкл.	Не указано нг/г; только 10σ: 1700-3100	[184]
Os, Ir, Pt, Au	В горных породах	I. 1.Разложение образца (1,5 г) смесью царской водки (3,0 мл) с 40% плавиковой кислотой (6,5 мл) и 65% азотной кислотой (0,5 мл), с последующей отгонкой фторидов и HNO ₃ , и доразложением осадка. 2.Концентрирование – соосаждение с Se. 3.Подготовка к РФА-ПВО – растворение осадка. Осадок растворяли в 200 мкл HBr/Br ₂ и нагревали до 110°C в алюминиевом блоке для удаления селена в виде SeBr ₄ . Затем охлаждали, добавляли 0,2 мл 2М азотной кислоты и упаривали при 100°C для удаления брома. Затем остаток упаривали с 0,2 мл царской водки. К остатку добавляли ещё 0,2 мл царской водки. 20 мкл этого раствора наносили на кремниевый рефлектор для РФА-ПВО. II. Цементация с ртутью , с последующим испарением ртути прямо на рефлекторе.	Анод Мо, 1000 с. 10 мкл.	1,2 – 2 нг/мл	[66]

* *Net* – площадь пика.

Метод достаточно эффективен в случае работы с водными растворами [169-172, 186]. Встречается достаточно часто РФА-ПВО анализ различных фармацевтических и биологических объектов [174-176, 184], реже косметических [185]. Встречаются работы по анализу геологических объектов [173, 177-179] как в виде суспензий, так и после разложения.

Предприняты попытки совмещения сорбционного концентрирования аналитов из разнообразных вод с последующим определением методом РФА-ПВО. Например, проводили сорбцию Cr на анионообменнике с последующим определением в твёрдом концентрате [180], определение Hg на ПВХ-мембране [182], As(III) и Se(IV) на S,N-содержащем сорбента [181] и даже многоэлементное определение Co, Ni, As, Se, Au, Hg, Pb, Bi на графеновой мембране [144]. Возможно определение элементов в элюате [182] или в «проскоке» [183].

Опубликованные в открытых источниках работы по определению БМ методом РФА-ПВО единичны. Одна из первых работ в этом направлении опубликована ещё в 1989 году Р. Эллером с соавторами. В этой работе показана возможность определения Os, Ir, Pt, Au по $L\alpha$ -линиям в растворах и после цементации с ртутью [66]. Однако, этому определению предшествовала сложная многостадийная пробоподготовка, а само оборудование для анализа было достаточно громоздким.

Среди более современных исследований можно выделить работы по определению наночастиц золота и поиск способа отличить Au^0 от Au(III) в образцах воды и в почвах после экстракции [237-238], определение Ir и Pt по $L\alpha$ и Rh и Pd по $K\alpha$ линиям в фармацевтических препаратах [184], определение Au и Pt по $L\alpha$ линиям в суспензиях клеток [175]. В то же время отсутствуют работы по РФА-ПВО определению БМ в твёрдых концентратах, за исключением определения золота на графеновых мембранах [144].

Среди преимуществ РФА-ПВО можно отметить: многоэлементность; возможность использования как способа внутреннего стандарта, так и внешней градуировки; более низкий фоновый сигнал и пределы обнаружения, чем у классического РФА; возможность анализа образцов с различными твёрдыми и жидкими матрицами.

Поскольку РФА-ПВО является вариантом энергодисперсионного РФА, одним из недостатков являются спектральные наложения характеристических линий аналитов. Обычно в качестве аналитических используют линии K и L серий в зависимости от источника возбуждения и порядкового номера элемента [168]. В табл. 11 приведены характеристические линии БМ и примеры возможных наложений в рентгеновском спектре. Кроме того, вероятны интерференции $L\alpha$ пиков $Z_2 = Z_1 \pm 1$ элементов с $21 \leq Z_1 \leq 44$, интерференции $K\alpha$ и $K\beta$ пиков $Z_2 = Z_1 \pm 2$ элементов с $35 \leq Z_1 \leq 42$, интерференции $L\alpha$ и $M\alpha$

пиков $Z_2 = 26/15 \cdot Z_1 + 8,5$ элементов с $31 \leq Z_1 \leq 49$ (например, Os M α и Y L α), интерференции M α пиков соседних элементов $Z \geq 58$ [168].

Наиболее распространёнными источниками возбуждения в современных РФА-ПВО спектрометрах являются рентгеновские трубки с вольфрамовым (W) или с молибденовым (Mo) анодом: в случае W-анода невозможно возбудить флуоресценцию линий K серий с энергиями излучения выше 50 кэВ, для Mo-анода — 17 кэВ. Кроме того, определение элементов с характеристическими линиями, находящимися в области первичного рассеянного рентгеновского излучения, затруднено или невозможно.

Таблица 11. Характеристические линии БМ в РФА-ПВО спектре и возможные спектральные наложения (на основе данных из [168]).

БМ	К серия, кэВ		L серия, кэВ		M серия, кэВ		Возможные наложения (кэВ)
	K α	K β	L α	L β	M α	M β	
Ru	19,278	21,655	2,558	2,683	—	—	Cl K α (2,622), Cl K β (2,815), Ar K α (2,957)
Rh	20,214	22,721	2,696	2,834	—	—	Cl K α (2,622), Cl K β (2,815), Ar K α (2,957)
Pd	21,175	23,816	2,838	2,990	—	—	Cl K α (2,622), Cl K β (2,815), Ar K α (2,957)
Os	62,991	71,404	8,910	10,354	1,910	1,978	Cu K β (8,904)
Ir	64,886	73,549	9,173	10,706	1,980	2,053	Ga K α (9,251)
Pt	66,820	75,736	9,441	11,069	2,050	2,127	Ta L β (9,341)
Au	68,794	77,968	9,711	11,439	2,123	2,204	W L β (9,670)

В методе РФА ПВО существуют требования к толщине и диаметру образца, нанесённого на подложку-отражатель, важные для достижения эффекта ПВО. Эти ограничения связаны с геометрией пучка первичного рентгеновского излучения (ширина пучка ограничена щелью и для рентгеновских трубок обычно составляет менее 30 мкм), а высота области, в которой возникает стоячая волна, равна приблизительно половине ширины пучка, что ограничивает толщину образца десятками микрометров. Несоответствие толщины образца критериям тонкого слоя приводит к появлению матричных эффектов, в частности к поглощению рентгеновского излучения матрицей образца [168].

Максимальная толщина, удовлетворяющая критерию тонкого излучающего слоя, зависит от типа образца: теоретические оценки, приведённые в [168] для органических

тканей, составляют 12 мкм, минеральных порошков — 0,7 мкм, металлических покрытий — 0,01 мкм. При анализе реальных образцов толщина тонкого слоя может превышать теоретические оценки на порядок при использовании различных типов нормирования аналитического сигнала, например, на сигнал внутреннего стандарта [168]. Некоторые исследователи, например, в работе [184], говорят о том, что слой образца на подложке должен быть менее 100 мкм, а диаметр излучателя должен быть в пределах ширины пучка рентгеновского излучения.

При анализе суспензий распределение частиц по размерам влияет на реальную толщину и поверхностную плотность излучателя. В некоторых работах при описании порошковых образцов приводят ориентировочные значения размера частиц: для пород и руд < 63 мкм [173], почвы < 50 мкм [178], для биологических матриц < 45 мкм [177], донных отложений < 45 мкм [177]. Однако такой информации недостаточно для оценки влияния размера частиц на толщину излучающего слоя.

Перечисленные выше сложности не умаляют преимуществ РФА ПВО перед другими многоэлементными спектральными методами: экспрессность, простота реализации, относительно низкие эксплуатационные затраты и невысокий расход реагентов. Однако, согласно представленному обзору литературы, традиционными методами определения БМ по-прежнему остаются МС-ИСП и АЭС-ИСП.

1.4 Постановка задачи работы

Трудности определения БМ в очень низких количествах в ультраосновных горных породах связаны с несколькими факторами:

- низкие концентрации БМ на фоне высоких содержаний большого числа матричных компонентов;
- необходимость использовать большие навески, чтобы отвечать требованиям представительности пробы, из-за неравномерности распределения некоторых БМ;
- ограничения основных многоэлементных методов анализа, связанные с недостаточными пределами определения, жёсткими требованиями к концентрациям солей и возможными спектральными и неспектральными помехами.

На основе литературных данных, перспективной выглядит схема: сплавление навески горной породы в NiS штейн → сорбционное концентрирование → многоэлементный метод анализа с достаточно низким пределом обнаружения (например, МС-ИСП или РФА-ПВО) для определения БМ в жидком или твёрдом концентрате.

Однако есть ряд обширных методических проблем, которые требуется решить:

- необходима количественная (более 95%) сорбция всей группы БМ, желательно обратимая, с возможностью сочетания с МС-ИСП определением;
- необходима разработка подходов к определению БМ в твёрдом концентрате без его разложения методом РФА-ПВО, ранее не использовавшимся для этой цели.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ, АППАРАТУРА, МЕТОДИКИ
ЭКСПЕРИМЕНТОВ

2.1 Сорбенты и модельные соединения-аналоги

Для концентрирования БМ использовали экспериментальные пиридиниевые сорбенты, специально синтезированные группой профессора В.А. Даванкова (ИНЭОС РАН, Россия). На **рис. 10** схематически представлены структуры повторяющихся звеньев, на **рис. 11** представлены примеры пространственных структур — ажурных сеток (на примере **ПВБХ-ВП**), а характеристики сорбентов — в **табл. 12**. Важно отметить, что структура **ПВБХ-ВП** статистическая, поэтому сорбционные центры будут не эквивалентны. **4-ВП-БХ-КДХ-100** (т.е. со 100% шивкой) это тот же самый **ВПКДХ**. Все сорбенты имели частицы ≤ 315 мкм.

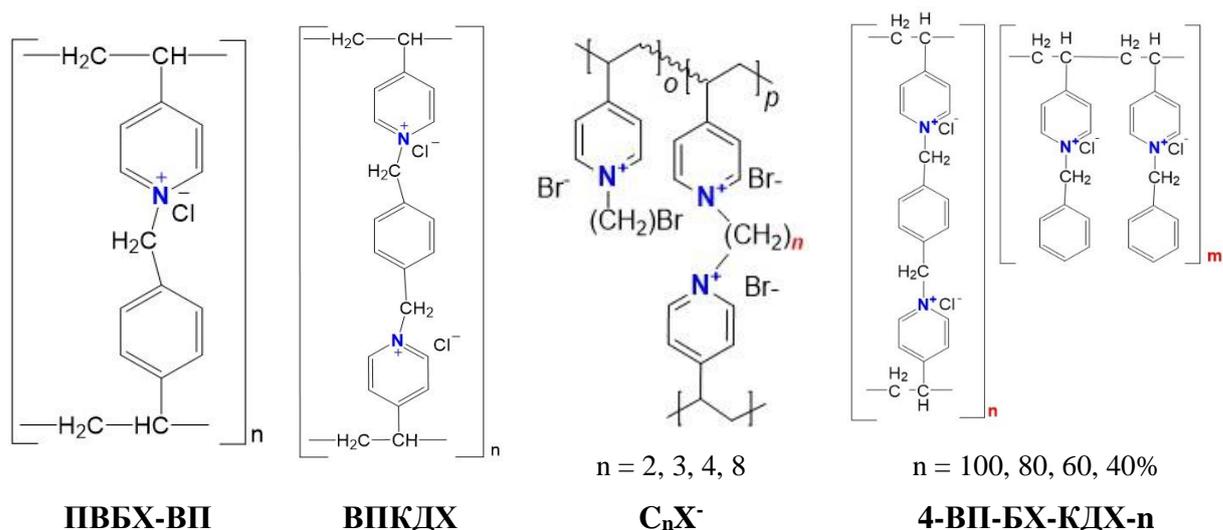


Рис. 10. Структурные формулы повторяющихся звеньев, исследуемых сорбентов.

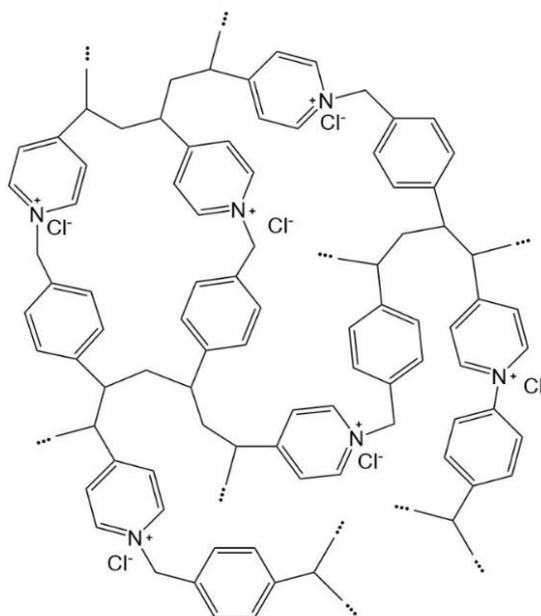


Рис. 11. Пространственная структура сетчатого полимер, на примере **ПВБХ-ВП**.

Таблица 12. Основные характеристики исследуемых в работе сорбентов.

Шифр	Степень сшивки, %	Содержание N, масс. %	Функциональные группы*	Весовое набухание в воде, г/г сухого сорбента	СОЕ (в пересчёте на Cl), ммоль-экв/г
ПВБХ-ВП	80	4,2	1П:1Б	4,0	3,0
ВПКДХ (он же 4-ВП-БХ-КДХ-100)	100	6,1	2П:1Б	5,0	4,3
4-ВП-БХ-КДХ-80	80	5,8	(2П:1Б):(2П:2Б) 4:1	6,0	4,1
4-ВП-БХ-КДХ-60	60	5,7	(2П:1Б):(2П:2Б) 3:2	7,2	4,1
4-ВП-БХ-КДХ-40	40	6,3	(2П:1Б):(2П:2Б) 2:3	10,0	4,4
C₂Br⁻	~90	5,9	2П	—	4,2
C₃Br⁻	~80	5,0	2П	2,8	3,6
C₄Br⁻	~100	6,0	2П	1,4	4,3
C₈Br⁻	~100	5,2	2П	1,0	3,7
C₃Cl⁻	~60	6,6	2П	3,5	4,7
C₄Cl⁻	~90	7,7	2П	2,4	5,5
C₈Cl⁻	~80	5,4	2П	1,7	3,9

*П – пиридиниевое кольцо, Б – бензольное кольцо

Исходя из данных сорбции различных модельных молекул у пиридиниевых сорбентов преобладают микро- и мезо-поры, но поры у **ПВБХ-ВП** крупнее, чем у **ВПКДХ** (по информации, предоставленной авторами сорбентов). Для того, чтобы избежать «схлопывания» мелких пор и необходимости последующей их регенерации, все сорбенты хранились в набухом состоянии в деионизованной воде, если в процессе эксперимента не предполагалось иное.

Сорбенты серии **4-ВП-БХ-КДХ-n** и **C_nX⁻**, синтезировали специально для этой работы, для оценки влияния размера пор на эффективность сорбции акватированных и гидратированных хлорокомплексов БМ.

На **рис. 12** представлены структурные формулы N-пропил-4-поливилпиридиний бромида (**N-П-4-ПВП**) и N-бензилпиридиний бромида (**N-БП**) — модельных соединений, представляющих различные части повторяющихся звеньев для спектrophотометрических, ЯМР и ЭПР исследований. Модельные соединения также синтезированы группой проф. В.А. Даванкова. Оба соединения хорошо растворяются как в воде, так и в растворах соляной кислоты.

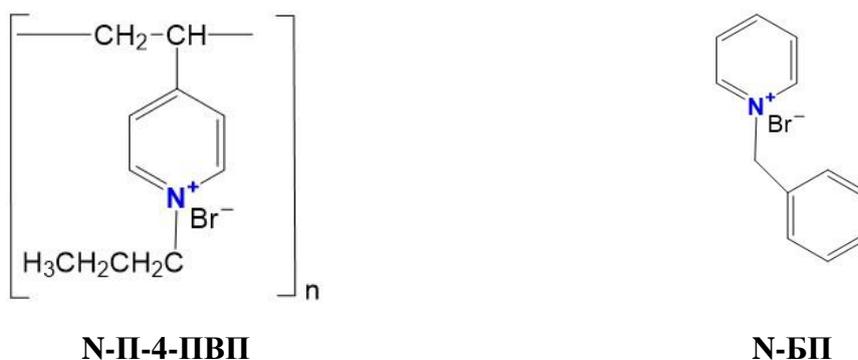


Рис. 12. Структурные формулы модельных соединений N-пропил-4-поливилпиридиний бромида (**N-П-4-ПВП**) и N-бензилпиридиний бромида (**N-БП**).

Молярная концентрация (мМ) модельного полимера **N-П-4-ПВП** в растворе рассчитывалась с использованием молярной массы повторяющегося звена (**рис. 12**), поскольку длина и молярная масса полимера неизвестна.

2.2 Источники благородных металлов

Для приготовления градуировочных и модельных растворов для групповой сорбции БМ (при хранении в разбавленных кислотах) использовался многоэлементный стандартный раствор ICP-MS-68A-C, содержащий 10 мг/л Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt и Au (High-Purity Standards, США). Среда хранения < 0,5М HCl.

Для определения сорбционной ёмкости по осмию и в качестве источника осмия в сорбционных экспериментах из растворов, его не содержащих, использовался одноэлементный стандартный раствор Os 100 мкг/мл (Inorganic Ventures, США). Для спектрофотометрических и сорбционных экспериментов с индивидуальными растворами БМ использовались одноэлементные растворы Pd 1 мг/л, Pt 1 000 мг/л, Au 1 000 мг/л (High-Purity Standards, США). Среда хранения < 1,2 М HCl.

Кроме того, в некоторых сорбционных, спектрофотометрических, ЯМР и ЭПР экспериментах использовали растворы Rh, Os, Ir, Pt, Au, Pd приготовленные из их соединений $RhCl_3 \cdot xH_2O$, K_2OsCl_6 , K_2IrCl_6 , $HAuCl_4$, H_2PtCl_6 , $(NH_4)_2PdCl_4$ (химический завод им. Войкова). Растворы из солей для спектрофотометрических и ЭПР исследований хранили в среде 6-12 М HCl.

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. Содержание БМ в сплаве согласно паспортным данным: Ru – 0,0115 масс.%, Rh – 0,029 масс.%, Pd – 0,0295 масс.%, Ir – 0,0295 масс.%, Pt – 0,029 масс.%, Au – 0,029 масс.%. В стандартном модельном растворе

содержание БМ составляет 500 мкг/л для рутения и 1250 мкг/л для остальных БМ. Среда хранения — конц. HCl.

Для проверки правильности процедуры определения использовали стандартные образцы, перечисленные в табл. 13. После разложения образца среда хранения — конц. HCl.

Таблица 13. Стандартные образцы штейна, руды и горных пород, используемые в работе.

Шифр	Тип	Производитель	Основные макрокомпоненты, %	Содержание БМ, мкг/г (P=0,95)
ШТ-1 (ГСО 2532-83)	Штейн рудно-термической плавки	ИЦ МТiС ОАО «Сибцветметниипроект», РФ	Ni 12,87	Pt 16,60 ± 1,50; Pd 51,50 ± 2,60; Rh 3,72 ± 0,50; Ir 0,43 ± 0,06; Ru 1,16 ± 0,15; Os 0,17 ± 0,05; Au 1,62 ± 0,16; Ag 41,45 ± 3,46
SARM-7	Руда, главный компонент пироксенит	MINTEK, Южная Африка	MgO 20,1 Al ₂ O ₃ 8,3 SiO ₂ 51,8 CaO 5,4	Ru 0,430 ± 0,057; Rh 0,240 ± 0,013; Pd 1,530 ± 0,032 Os 0,063 ± 0,004 Ir 0,074 ± 0,012 Pt 3,740 ± 0,050 Au 0,310 ± 0,015 Ag 0,42 ± 0,02
GPt-5	Хромитит	IGGE, Китай	Cr ₂ O ₃ 46,82; SiO ₂ 5,16; Al ₂ O ₃ 11,35; MgO 17,9; Fe ₂ O ₃ 15,3	Ru 0,528 ± 0,091; Rh 0,010 ± 0,002; Pd 0,0113 ± 0,0015 Os 0,353 ± 0,027 Ir 0,136 ± 0,010 Pt 0,020 ± 0,004 Au —
GPt-6	Перидотит	IGGE, Китай	MgO 32,41; Al ₂ O ₃ 2,59; SiO ₂ 37,3; CaO 1,93; Fe ₂ O ₃ 13,11	Ru 0,013 ± 0,001; Rh 0,024 ± 0,003; Pd 0,578 ± 0,050 Os 0,0156 ± 0,0002 Ir 0,028 ± 0,007 Pt 0,410 ± 0,040 Au 0,045 ± 0,010

2.3 Вспомогательные реактивы

Для приготовления растворов внутреннего стандарта для МС-ИСП использовали одноэлементный стандартный раствор, содержащий 1 000 мг/л индия (High-Purity Standards, США).

В качестве внутреннего стандарта в РФА-ПВО использовали растворы кобальта, рения, самария, иттрия (1000 мкг/мл, «АВСР», Германия).

В работе использовали следующие кислоты:

- концентрированную азотную кислоту для приготовления градуировочных растворов и подвижной фазы, а также для растворения медного сплава и

стандартных образцов состава (65%, «pro analysis», Merck, Германия и «ос.ч.», Компонент Реактив, РФ, соответственно);

- концентрированную хлороводородную кислоту (37%, «ос.ч.», Сигма Тек, РФ) для приготовления градуировочных, модельных и рабочих растворов БМ, растворов десорбирующих агентов, растворения медного сплава и стандартных образцов состава;
- концентрированную хлорную кислоту (70%, «for analysis», Merck, Германия) для приготовления градуировочных растворов БМ и растворов десорбирующих агентов;
- концентрированную серную кислоту (96%, «х.ч.», Сигма Тек, РФ) для очистки стеклянной посуды.

При сплавлении СОС горных пород и руды в NiS-штейн применяли порошок никелевый карбонильный ($\geq 99,7\%$, «ос.ч.», Норметимпэкс, РФ), серу («ос.ч.», ЛабТех, РФ), карбонат натрия («ч.д.а.», Михайловский завод химических реактивов, РФ), декагидрат тетрабората натрия («ч.д.а.», РеаХим, РФ) и диоксид кремния («ч.д.а.», РеаХим, РФ).

Для приготовления десорбирующих растворов использовали следующие соединения:

- тиомочевину (Тм, $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$), тиоцианат калия (Тц, KSCN), перхлорат калия KClO_4 (Sigma Aldrich);
- хлорид натрия NaCl , хлорид калия KCl , перхлорат магния $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, перхлорат аммония NH_4ClO_4 , перхлорат натрия NaClO_4 , нитрит натрия NaNO_2 , таурин (Тау, $\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}_3\text{S}$) (все реактивы «ч.д.а.», РеаХим, РФ).

Для приготовления растворов использовали деионизированную воду (удельное сопротивление 18,2 МОм·см), полученную на установке Millipore Simplicity (Millipore, Франция).

Диметилсульфоксид-d6 (ДМСО-d6, Кемстор, РФ), концентрированную DCl (Solvex-D, РФ), D_2O (Solvex-D, РФ) для приготовления растворов БМ и модельных соединений для ЯМР исследований.

Глицерин дистиллированный, марка ПК-94 (Глицерин Солюшен, РФ) использовали для приготовления растворов для ЭПР.

2.4 Измерительное и вспомогательное оборудование, программное обеспечение

Отбор жидкостей производили при помощи механических дозаторов с диапазонами рабочего объема 0,5–15 мкл и 50–250 мкл (RAND, Германия), 10–100 мкл (Ленпипет, РФ), 100–1000 мкл и 1–5 мл (LabMate, Польша) и пределом допустимой погрешности не более

$\pm 2,5\%$. В работе использовали одноразовые наконечники (SSI, США) и полипропиленовые пробирки объемом 2, 15 и 50 мл (Greiner Bio-One GmbH, США).

Для сбора и хранения проскоков, концентратов и приготовления растворов использовали стеклянные пробирки вместимостью 5, 15, 20 и 25 мл (ГОСТ 25336-82, РФ) и стеклянные мерные колбы вместимостью 10, 25, 50, 100 и 200 мл (ГОСТ 1770-74, РФ).

Взятие навесок солей и взвешивание сухих сорбентов осуществляли с помощью весов Sartorius 1702MP8 (Германия) с точностью $\pm 0,1$ мг.

Сплавление СОС в NiS-штейн проводили в алундовых тиглях в муфельной печи СНОЛ 10/11 В (РФ). Растворение штейна, а также медного сплава – в стеклянных мерных стаканах.

Схема сборки сорбционной установки приведена на **рис. 12**. Для прокачивания растворов через сорбционную колонку ($\varnothing 3$ мм, в большинстве экспериментов длины L , параметры колонок представлены в **табл. 14**) использовали перистальтический насос «ISMATEC REGLO Analog MS-4/12» (США) и шланги TYGON® R-3607 внутреннего диаметра 0,76 и 1,52 мм, TYGON® MHL 2765-175 внутреннего диаметра 2,79 мм (Saint-Gobain Performance Plastics, Франция). Скорость прокачивания варьировали от 0,4 до 3 мл/мин). Для предотвращения вымывания сорбента из колонки использовали СВМПЭ фибру (ООО «Формопласт», РФ). При концентрировании БМ применяли шести-портовый трехканальный инжектор с ручным управлением Bulkhead V-451 (Upchurch Scientific Inc., США).

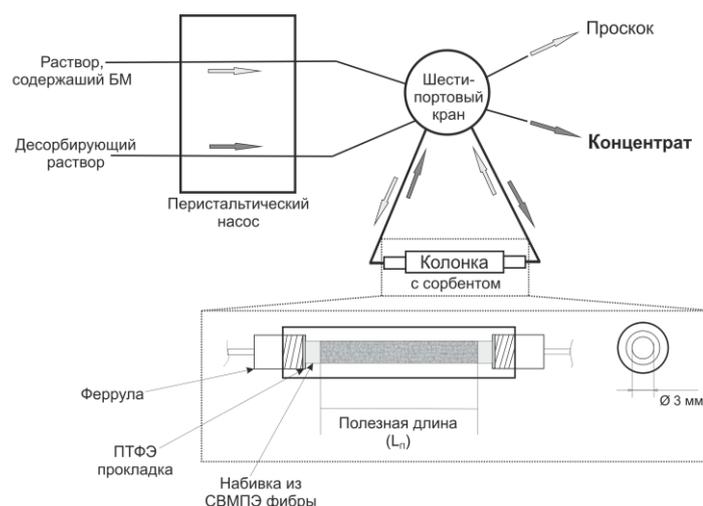


Рис. 12. Схема проведения сорбционного концентрирования хлорокомплексов БМ в динамическом режиме.

Таблица 14. Размеры сорбционных колонок.

Обозначение	Полезный объём, мм ³
0,2L	30
L	150
2L	300

Для экспериментов с использованием ультразвука и нагрева использовалась УЗ ванна Elmasonic S15 (37 кГц, Elma, Германия).

Для экспериментов с УФ-облучением использовалась лампа UV/LED с длиной волны (λ) 365 и 405 нм (36 Вт, Китай).

Статические эксперименты проводили с использованием самодельной верхнеприводной мешалки с регулируемыми оборотами вращения.

Для измельчения сорбента использовали агатовую ступку \varnothing 30 мм с агатовым пестиком (РусХим, Россия).

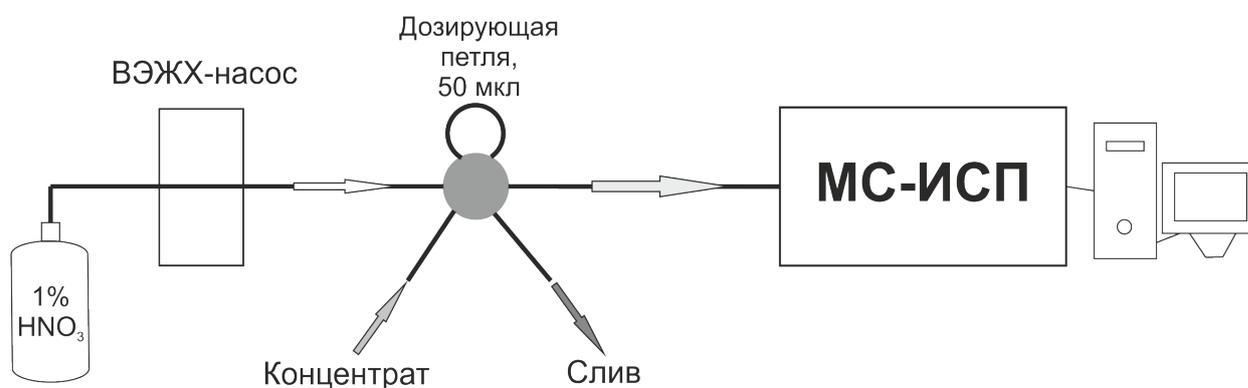
Распределение геометрических размеров набухших частиц измельчённого сорбента исследовали на лазерном анализаторе размеров частиц «Analysette 22 MicroTec plus» («Fritsch», Германия).

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 и распылительной камерой Скотта, охлаждаемой элементом Пельтье (до 2°C), платиновыми сэмплером и скиммером. Для управления прибором и обработки результатов применяли программное обеспечение ICP-MS ChemStation (версия G1834B). Использовали следующие изотопы: ⁹⁹Ru, ¹⁰⁰Ru, ¹⁰¹Ru, ¹⁰²Ru, ¹⁰³Rh, ¹⁰⁸Pd, ¹⁸⁸Os, ¹⁸⁹Os, ¹⁹⁰Os, ¹⁹³Ir, ¹⁹⁵Pt, ¹⁹⁷Au. Для учёта матричного эффекта использовали индий в качестве внутреннего стандарта, концентрация которого в измеряемых растворах составляла 5 мкг/л. Операционные характеристики прибора представлены в **табл. 15**.

Подачу анализируемого раствора в масс-спектрометр осуществляли с помощью проточно-инжекционной системы, состоящей из ручного инжектора Rheodyne 9740 (США), дозирующей РЕЕК петли на 50 мкл (Agilent Technologies, США) и насоса для высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) серии I (Аквилон, РФ) (**рис. 13**). В качестве подвижной фазы использовали 1%-ный раствор азотной кислоты.

Таблица 15. Операционные параметры работы масс-спектрометра.

Параметр	Значение
Плазма	
Мощность генератора	1560 В
Скорость потока плазмообразующего газа	15 л/мин
Скорость газа носителя	1,2 л/мин
Скорость подачи пробы	1,0 мл/мин
Масс-спектрометр	
Разрешение	0,7 а.е.м.
Вакуум без плазмы	$4,0 \cdot 10^{-5}$ торр
Вакуум с плазмой	$4,0 \cdot 10^{-4}$ торр
Измерение	
Глубина отбора пробы	7 мм
Время измерения на точке	100 мс
Полное время измерения	80 с
Число реплик	1
Внутренний стандарт	^{115}In

**Рис.13.** Схема проточно-инжекционного ввода пробы в МС-ИСП.

ЯМР спектры регистрировали с помощью спектрометра Bruker Ultra Shield 600 (Bruker, Германия) (оборудование лаборатории Магнитной томографии и спектроскопии, факультета фундаментальной медицины МГУ имени М.В.Ломоносова) в стандартных ЯМР пробирках (диаметр 5 мм, объем образца 550 мкл) при 298°К. Для регистрации спектров ^{195}Pt использовали датчик Bruker BBI, а для ^1H — датчик PAXI. Обработка спектров осуществлялась в бесплатной онлайн программе NMRium (доступ через www.nmrium.org).

ЭПР спектры регистрировали с помощью спектрометра EMXplus-10/12 PX (Bruker, Германия) при температуре 92 К (оборудование химического факультета, МГУ имени М.В.Ломоносова) в стеклющемся растворителе (55 % (об.) глицерин) [187].

ИК спектры сорбента до и после сорбции ($4000\text{-}125\text{ см}^{-1}$ с разрешением 4 см^{-1}) регистрировали на спектрометре Vertex 80v (Bruker, Германия) (оборудование ЦКП, Геологический институт РАН) в вакууме (64 скана, щель апертуры 8 мм), запрессованные

между пластинками полиэтилена по методике из [188] и в таблетку с бромидом калия. Обработывали в программном обеспечении OMNISC.

РФА-ПВО измерения проводили с помощью спектрометров S2 PICOFOX (Bruker Nano, Германия) (оборудование приобретено по программе развития Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова) и S4 T-STAR (Bruker Nano, Германия) (ЦКП «Геодинамика и геохронология», ИЗК СО РАН), характеристики которых представлены в табл. 16 и 17. Аликвоту образца наносили на кварцевую подложку-отражатель (Ø 30 мм, Bruker Nano, Германия). Время набора спектра составляло от 200 до 3000 с, в зависимости от используемого источника рентгеновского излучения.

Таблица 16. Характеристики РФА-ПВО спектрометра S2 PICOFOX.

Программное обеспечение	Spectra, ver. 7.8.2.0
Рентгеновская трубка	С молибденовым анодом
Ток, мкА	600
Напряжение, кВ	50
Монохроматор	Многослойный, выделяющий линию Mo K α (17,44 кэВ)
Детектор	Кремниевый дрейфовый
Размер окна, мм ²	30
Разрешение, эВ	< 150 (Mn K α)
Количество каналов	4096
Шаг канала	5 эВ

Таблица 17. Характеристики РФА-ПВО спектрометра S4 T-STAR.

Программное обеспечение	ESPRIT 2.1 TXRF
Рентгеновская трубка 1	С молибденовым анодом
Ток, мкА	1000
Напряжение, кВ	50
Рентгеновская трубка 2	С вольфрамовым анодом
Ток, мкА	1000
Напряжение, кВ	50
Монохроматор	Многослойный, изогнутый, Mo K α (17,5 кэВ), тормозное излучение W 35 кэВ
Детектор	Кремниевый дрейфовый
Размер окна, мм ²	60
Разрешение, эВ	< 150 (Mn K α)
Количество каналов	4096
Шаг канала	10 эВ

Вихревой смеситель Лаборио VM-300S, 0-3000 обор/мин, максимальный объем 50 мл (Лаборио, РФ) использовался для взбалтывания суспензий.

Электронные спектры поглощения соединений в ближней УФ и видимой области регистрировали на спектрофотометре T-70 (PG Instruments Limited, Англия) в кварцевых кюветах толщиной 10 мм.

Для фотографий подложки-отражателя с нанесённым сорбентом использовали поляризационный микроскоп Olympus BX-51 (Olympus NDT, США) (оборудование ЦКП «Изотопно-геохимических исследований» Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН) с 20–500-кратным диапазоном увеличения и с функциями проходящего и отражённого света. Микроскоп оснащён фотоаппаратом Olympus.

Для изучения распределения БМ (на примере палладия) проведено исследование образца сорбента методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на электронном микроскопе MIRA 3 LMH (TESCAN, Чехия) (оборудование института геохимии имени А.П. Виноградова СО РАН). Исследуемый материал наклеен на металлическую подложку с помощью углеродного скотча с последующим напылением углеродом на вакуумной установке Q150R ES (Quorum, Technologies) тонкой плёнкой углерода толщиной (20-30 нм). Элементный состав основной матрицы исследуемых объектов, в виде огранённых частиц, определён с помощью системы микроанализа AztecLive Advanced Ultim Max 40 с безазотным энергодисперсионным спектрометром (ЭДС) (Oxford Instruments Analytical Ltd., Англия) при ускоряющем напряжении 20 кВ, интенсивности пучка 18.50 имп., поглощенном токе 4.2 нА, диаметре пучка 100 нм. Спектры обработаны с помощью программного обеспечения аналитического комплекса Aztec.

Для расчётов массовых коэффициентов поглощения использовали данные из XCOM: Photon Cross Sections Database [189].

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 [190], Pandas [191, 192], Matplotlib [193, 194], SciPy [195].

2.5 Методики проведения экспериментов и обработки их результатов

2.5.1 Сплавление в сульфидно-никелевый штейн с последующим растворением

Навеску 200,0 мг медного сплава СОМБ-6 или 5-10 г СОС горных пород или руды, 20 г $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 10 г Na_2CO_3 , 5 г SiO_2 , 2 г Ni и 1,2 г S тщательно перемешивали, помещали в алундовый тигель и нагревали в муфельной печи при температуре 1050°C в течение 1 часа [128] (рис. 14). Тигель разбивали, штейн отделяли от шлака. Масса полученного NiS-штейна составляла около ~3 г. Далее штейн измельчали.

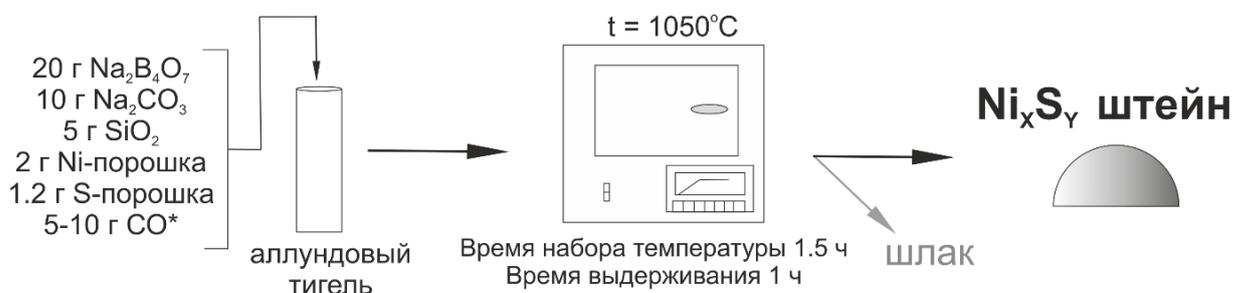


Рис. 14. Схема сплавления стандартного образца в сульфидно-никелевый штейн.

Полученный измельчённый штейн или СОС ШТ-1 растворяли в 50 мл «ц.в.» при нагревании в стакане под часовым стеклом. Полученный раствор упаривали до примерно 10 мл, затем добавляли 10 мл концентрированной соляной кислоты и упаривали снова. Описанную процедуру удаления азотной кислоты повторяли минимум три раза. Раствор переносили в колбу на 50 мл и доводили до метки концентрированной соляной кислотой. Схема разложения представлена на **рис. 15**.

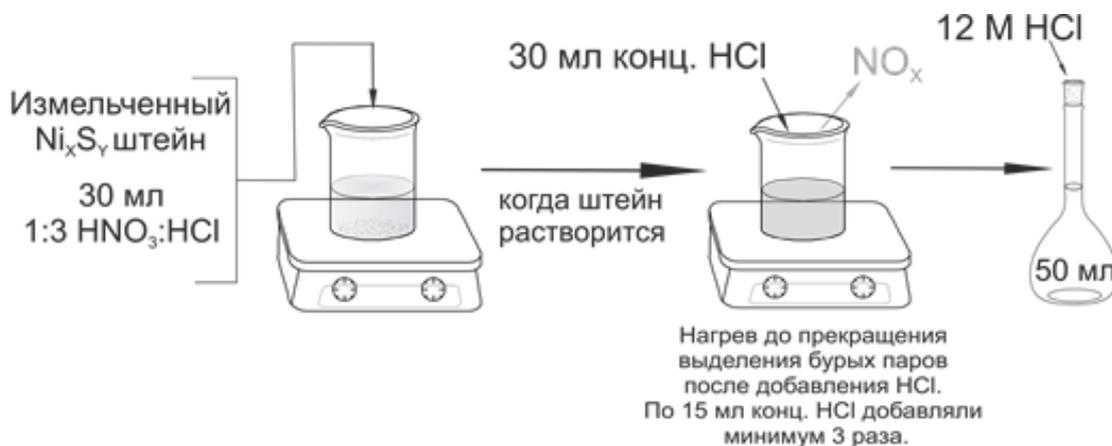


Рис. 15. Схема кислотного растворения сульфидно-никелевого штейна.

2.5.2 Приготовление градуировочных растворов

Градуировочные растворы и растворы внутреннего стандарта готовили последовательным разбавлением соответствующих головных растворов. Из многоэлементного стандартного раствора ICP-MS-68A-C (10 мг/л) готовили промежуточный раствор (1000 мкг/л), из которого затем готовили градуировочные растворы с содержанием БМ 5, 10, 25, 50 мкг/л. Из одноэлементного стандартного раствора индия готовили промежуточные растворы с содержанием 100 мг/л, 10 мг/л и 500 мкг/л индия. Контрольные и градуировочные растворы готовили в различных средах (в 0,1-6 М соляной кислоте и в средах десорбирующих растворов), по необходимости разбавляли до содержаний допустимых для ввода в МС-ИСП через петлю, добавляли внутренний стандарт (индий, содержание в измеряемом растворе 5 мкг/л).

2.5.3 Сорбционное концентрирование и определение сорбционной ёмкости

Колонку заполняли мокрым способом, закачивая набухший сорбент с помощью перистальтического насоса. Для колонки с полезным объёмом 150 мкл средняя масса сухого сорбента составляла: $0,020 \pm 0,002$ г ($n = 80$, $P = 0,95$) для **ПВБХ-ВП** и $0,015 \pm 0,002$ г ($n = 20$, $P = 0,95$) для **ВПКДХ**.

Схема установки для сорбционного концентрирования в динамическом режиме представлена на **рис. 12 (в разделе 2.4)**. Перед проведением сорбционных экспериментов колонку кондиционировали 20 мл 0,7М HCl на скорости ≈ 1 мл/мин в направлении проведения сорбции (прямое направление). Десорбирующий раствор пропускали в обратном направлении. Систему промывали 5-10 мл 0,7М HCl при такой же скорости в направлении пропуска предыдущего раствора. Такая промывка заранее переводит сорбент в хлоридную форму и позволяет избежать снижения концентрации хлорид-ионов в растворе в процессе сорбции, что могло бы повлиять на скорость акватации некоторых исследуемых хлорокомплексов. Каждый цикл сорбции-десорбции состоял из следующих операций:

- эксперимент сравнения — «холостая» сорбция-десорбция;
- промывка системы в направлении десорбции;
- сорбционный эксперимент (в прямом направлении);
- промывка системы в прямом направлении;
- пропускание десорбирующего раствора;
- промывка системы в обратном направлении.

Растворы сравнения, проскоки и концентраты собирали в соответствующие подписанные пробирки, разбавляли по необходимости, добавляли внутренний стандарт и далее проводили ПИ-МС-ИСП определение БМ.

Закономерности сорбции комплексов БМ из солянокислых растворов изучались в 0,1-3,0М (в отдельном случае до 6,0М) диапазоне концентраций HCl.

Эксперименты по групповой сорбции проводили с тремя типам растворов:

- растворы, приготовленные разбавлением непосредственно перед сорбцией раствора разложения предварительного сплавленного в NiS-штейн стандартного образца СОМБ-6 (среда хранения — концентрированная соляная кислота), с добавкой стандартного раствора осмия и по необходимости добавкой соляной кислоты;
- растворы, приготовленные разбавленные непосредственно перед сорбцией раствора разложения стандартного образца СОМБ-6 (среда хранения —

концентрированная соляная кислота), с добавкой стандартного раствора осмия;

- растворы, приготовленные, разбавлением стандартного многоэлементного раствора благородных металлов (среда хранения $\leq 0,5\text{M HCl}$) или из стандартных одноэлементных растворов (среда хранения $\leq 1,2\text{M HCl}$), в которых давно установилось равновесие с акватированными формами, если их существование в этих условиях возможно.

С составом сплава СОМБ-6 и коммерчески доступных многоэлементных и одноэлементных стандартных растворов, использовавшихся в качестве головных, можно ознакомиться в **разделе 2.2**. Согласно литературным данным, которые обсуждались в **разделе 1.1.4**, предполагается, что:

- в случае растворов первого типа: все БМ (кроме осмия) присутствуют в виде максимально заряженных хлорокомплексов, так как равновесие с их акватированными формами не успевает установиться или в условиях эксперимента они не акватируются в принципе;
- в растворах второго типа: комплексы рутения и иридия присутствуют, предположительно, в менее заряженных формах;
- в растворах третьего типа: растворы с установившимся равновесием, комплексы БМ акватированы, если в данных условиях могут быть акватированы.

Для определения полной сорбционной ёмкости в статическом режиме колонкой отбирали порцию набухшего сорбента, переносили в стакан, добавляли порцию исследуемого раствора и перемешивали заданное время с заданной скоростью с помощью верхнеприводной мешалки. Растворы для таких экспериментов по сорбции Pd, Pt, Au и Os готовили из коммерчески доступных стандартных одноэлементных растворов, информация о которых приведена в **разделе 2.2**.

При определении ёмкости в динамическом режиме в условиях эксперимента, через колонку пропускали определённый объём раствора БМ, на выходе собирая фракции по 0,5-10 мл в зависимости от концентрации БМ. В случае экспериментов с извлечением комплексов родия и иридия использовались растворы разбавления непосредственно перед сорбцией растворов, приготовленных из навесок соответствующих солей (приведены в **разделе 2.2**) в 6M и более соляной кислоте (в зависимости от того, какие условия требовались для сохранения хлоридной формы комплекса БМ).

Для построения кинетических кривых использовали метод ограниченного объёма [97]. В ходе эксперимента отбирали аликвоты по 100-150 мкл. Фиксировали время отбора

каждой аликвоты. Суммарный объём аликвот не превышал 3% от общего объёма раствора. Концентрацию БМ в отбираемых аликвотах определяли с помощью МС-ИСП. Затем сорбенты отфильтровывали, сушили 1-3 дня и взвешивали на аналитических весах.

Для построения кинетических кривых для быстро акватируемого хлорокомплекса родия применяли метод с прерыванием контакта фаз [196], для этого в течении некоторого времени через колонку пропускали раствор, содержащий $[\text{RhCl}_6]^{3-}$, собирая равные объёмы раствора через равные промежутки времени на выходе из колонки, затем делали перерыв и снова пропускали раствор.

При построении термодинамических кривых в статическом режиме из-за ограниченного количества экспериментальных сорбентов, эксперимент проводили следующим образом: сначала сорбент кондиционировали в растворе соляной кислоты, затем добавляли порцию концентрированного раствора БМ, при перемешивании выдерживали 1,5 ч и отбирали аликвоту, затем добавляли новую порцию концентрированного раствора БМ [97].

2.5.4 Расчётные формулы различных характеристик сорбции

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

$$S = 100\% - \frac{m_w}{m_o} \cdot 100\% \quad (13)$$

$$R = \frac{m_{el}}{m_o} \cdot 100\% \quad (14)$$

где m_o — это исходное содержание БМ в рабочем растворе; m_w — это содержание БМ в сливе (проскоке); а m_{el} — это содержание БМ в концентрате. Исходное содержание БМ в свежеприготовленном рабочем растворе, используемом для сорбционного концентрирования, контролировали посредством МС-ИСП анализа в день эксперимента.

Количественной сорбцию и десорбцию считали при S и $R \geq 95\%$.

Содержание БМ в фазе сорбента (a) определяли по формуле:

$$a = \frac{m_o - m_w}{m_c}, \quad (15)$$

где m_c — масса сухого сорбента (г) (так как сорбент возможно взвесить только после сорбции, учитывали массу сорбированного металла); m_o — исходная масса БМ в рабочем растворе; m_w — масса БМ в сливе (проскоке).

Сорбционную ёмкость в статическом режиме (CE) определяли в упрощённом варианте по формуле [97]:

$$CE = \frac{(C_1 - C_2) \cdot V}{m_c} \quad (16)$$

где m_c — масса сухого сорбента (г); c_1 — концентрация БМ в исходном растворе (мг/л); c_2 — концентрация БМ в растворе, после установления равновесия (мг/л); V — объём раствора, содержащего БМ (л).

Полную сорбционную ёмкость в динамическом режиме (ПДСЕ) определяли в упрощённом варианте по формуле [97]:

$$\text{ПДСЕ} = \frac{(c_1 - c_2) \cdot V}{m_c} \quad (17)$$

где m_c — масса сухого сорбента (г) (так как сорбент возможно взвесить только после сорбции, учитывали массу сорбированного металла); c_1 — концентрация БМ в исходном растворе (мг/л); c_2 — концентрация БМ в фильтрате (мг/л); V — объём пропущенного через колонку раствора (л).

Расчёт коэффициента концентрирования проводили с учётом процедуры разложения по формуле:

$$K_{\text{conc}} = \frac{V_{\text{исходный}}}{V_{\text{финальный}}}, \quad (18)$$

где $V_{\text{исходный}}$ — объём раствора, полученного после растворения штейна (после сплавления СОС горной породы) (мл), $V_{\text{финальный}}$ — объём десорбирующего раствора или полезный объём колонки с сорбентом (мл).

Коэффициент распределения ($K_{\text{расп}}$, мл/г) рассчитывали по формуле:

$$K_d = \frac{S}{100 - S} \times \frac{V}{m_c}, \quad (19)$$

где S — степень сорбции, рассчитанная по **уравнению 13**; V — объём раствора, из которого проводилась сорбция (мл); m_c — масса сухого сорбента (г).

Безразмерный коэффициент распределения (Γ) считали по формуле:

$$\Gamma = \frac{a}{c}, \quad (20)$$

где a и c — равновесные концентрации БМ в фазе сорбента и в растворе (ммоль/мл).

Время полубмена $t_{1/2}$ определяли графически по кинетическим кривым $F(t)$, для которых степень обмена (F) в определенный момент времени рассчитывали по формуле [197]:

$$F = \frac{m_t}{m_{eq}}, \quad (21)$$

где m_t — масса металла на сорбенте в момент времени t ; m_{eq} — масса металла на сорбенте после достижения равновесия.

Поскольку исследуемые сорбенты содержат функциональные группы, то для обработки кинетических кривых использовали модели, позволяющие выявить роль

химического взаимодействия: Лагергрена (псевдо-первого порядка) [198, 199], Хо-Маккея (псевдо-второго порядка) [200], гелевой (внутри зерна) и пленочной кинетики [197, 201].

Модель Лагергрена псевдо-первого порядка:

$$\ln(q_{eq} - q_t) = \ln(q_{eq}) - \frac{k}{2,303}t, \quad (22)$$

где q_{eq} и q_t — равновесное и в момент времени содержание БМ на сорбенте (ммоль/г), t — время (мин), k — константа скорости сорбции псевдо-первого порядка (мин⁻¹). График в координатах $\ln(q_{eq} - q_t)$ от t .

Модель Хо-Маккея псевдо-второго порядка:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{kq_{eq}^2} + \frac{1}{q_{eq}}t, \quad (23)$$

где q_{eq} и q_t — равновесное и в момент времени содержание БМ на сорбенте (ммоль/г), t — время (мин), k — константа скорости сорбции псевдо-второго порядка (г ммоль⁻¹ мин⁻¹). График в координатах t/q_t от t .

Кинетическая модель диффузии внутри зерна:

$$q_t = kt^{0.5}, \quad (24)$$

где q_t — содержание БМ на сорбенте (ммоль/г) в момент времени, t — время (мин), k — константа скорости сорбции (ммоль г⁻¹ мин^{-0.5}). График в координатах q_t от $t^{0.5}$.

Для описания кинетики в динамическом режиме с фиксированным слоем использовалось несколько моделей: Томаса [202, 203], Юна-Нельсона [203] и Адамса-Бохарта [203].

Модель Томаса в линеаризованной форме [202, 203]:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right) = \frac{k_T q_0 M}{Q} - k_T C_0 t, \quad (25)$$

где C_0 и C_t — концентрации начальная и в момент времени t (ммоль/л), k_T — константа скорости Томаса (л мин⁻¹ г⁻¹), Q — скорость потока (мл/мин), q_0 — максимальная сорбционная ёмкость слоя сорбента (ммоль/г), M — масса сорбента (г), V — объём пропускаемого раствора (мл), $t = V/Q$ — время пропускания раствора (мин). Соответственно k_T и q_0 можно найти из наклона и отрезка линейного графика в координатах $\ln(C_0/C_t - 1)$ от t .

Модель Адамса-Бохарта в линеаризованной форме [202]:

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = k_{AB} C_0 t - \frac{k_{AB} N_0 Z}{F}, \quad (26)$$

где t — время пропускания раствора (мин), C_0 — исходная концентрация (ммоль/л), k_{AB} — константа скорости (мл мин⁻¹ г⁻¹), F — линейная скорость, рассчитанная из скорости потока и площади слоя (см/мин), N_0 — сорбционная ёмкость (ммоль/л), Z — длина слоя

сорбента (см). Соответственно k_{AB} и N_0 можно найти из наклона и отрезка линейного графика в координатах $\ln(C_t/C_0)$ от t .

Модель Юна-Нельсона в линеаризованной форме [203]:

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0 - C_t}\right) = k_{YN}t - \tau k_{YN}, \quad (27)$$

где t — время пропускания раствора (мин), C_0 — исходная концентрация (ммоль/л), k_{YN} — константа скорости (мин⁻¹), τ — время прорыва 50% сорбата. Соответственно k_{AB} и τ можно найти из наклона и отрезка линейного графика в координатах $\ln(C_t/(C_0 - C_t))$ от t .

Изменение свободной энергии Гиббса (ΔG) рассчитывали [201]:

$$\Delta G = -RT \ln K, \quad (28)$$

где $K = \Gamma$ в случае сорбции, и $K = Ka$ в случае ассоциации с модельным полимером.

2.5.5 Получение ИК спектров сорбента до и после сорбции

Для получения ИК спектров в области 4000-350 см⁻¹ 0,002 г воздушно сухого сорбента смешивали с 0,20 г КВг и прессовали под вакуумом с помощью гидравлического пресса с усилием 9,5 тонн.

Для получения спектров в области 600-100 см⁻¹ 0,002 г воздушно сухого сорбента запрессовывали (под вакуумом, 9,5 тонн) между двумя предварительно подготовленными пластинами из полиэтилена (ПЭ) [188], получали таким образом «таблетку» диаметром около 12 мм и закрепляли в самодельной подложке. Регистрация спектров осуществлялась под вакуумом.

Контрольные образцы представляли собой таблетку КВг или ПЭ, полученную в тех же условиях.

2.5.6 Получение спектров модельных реагентов и хлорокомплексов БМ: ЭПР, ЭСП в УФ и видимой области

ЭПР спектры иридия в отсутствии и присутствии модельного полимера регистрировали при температуре 92 К в присутствии соляной кислоты в 55 % (об.) глицерине, поскольку такой раствор при замерзании не кристаллизуется, а стеклуется.

Электронные спектры поглощения (ЭСП) модельных органических реагентов в растворе солянокислой кислоты в диапазоне 220-640 нм регистрировали в кварцевых кюветах с раствором соляной кислоты той же концентрации в качестве образца сравнения. Растворы БМ готовили разбавлением одноэлементных растворов: коммерческих (для Pd, Pt, Au) и приготовленных из солей (Os, Ir, Ru).

2.5.7 ЯМР титрование и расчетные формулы константы

ЯМР спектры получали последовательно сначала для чистого вещества (с фиксированной концентрацией), а затем с возрастающей концентрацией второго компонента. При регистрации спектров ^{195}Pt варьировали концентрацию поликатиона N-П-4ПВП, а в ^1H — концентрацию металла. Полимер и твердый препарат хлорокомплекса БМ растворяли в одинаковой заранее приготовленной среде (1:12 DCl : D₂O или DCl : ДМСО-d₆), чтобы учесть влияние pH растворов. Разбавление в процессе титрования учитывали.

Константу диссоциации рассчитывали подбором параметров уравнения [204] в Excel2016:

$$\Delta\delta_{obs} = \frac{\Delta\delta_{max}}{2[P]_0} \{ (K_D + [P]_0 + [L]_0) - [(K_D + [P]_0 + [L]_0)^2 - 4[P]_0[L]_0]^{0.5} \}, \quad (29)$$

где $[P]_0 = [P] + [PL]$ — концентрация компонента, которая оставалась постоянной (мМ); $[L]_0 = [L] + [PL]$ — концентрация компонента, который варьировали (мМ); $\Delta\delta_{obs}$ и $\Delta\delta_{max}$ — изменение химического сдвига, наблюдаемое при конкретной концентрации $[L]_0$, и максимальное (ppm); $K_D = \frac{[P][L]}{[PL]}$ — константа диссоциации.

ЯМР титрование позволяет определять константы диссоциации в том числе для соединений с достаточно слабыми взаимодействиями (например, водородными связями).

2.5.8 Определение БМ в растворах и твердых концентратах методом РФА-ПВО

Расчет концентраций в РФА-ПВО можно осуществлять с применением способов внутреннего стандарта и градуировочного графика с различными вариантами нормировки.

По способу внутреннего стандарта концентрация аналита рассчитывается следующим образом [168]:

$$C_i = \frac{C_{IS} N_i S_{IS}}{N_{IS} S_i}, \quad (30)$$

где C_i — концентрация определяемого элемента, C_{IS} — концентрация внутреннего стандарта, N_i — аналитический сигнал определяемого элемента, N_{IS} — аналитический сигнал внутреннего стандарта, S_i — относительная чувствительность определяемого элемента, S_{IS} — относительная чувствительность внутреннего стандарта. При этом относительные чувствительности (S), заложенные в программном обеспечении современных спектрометров, определены с помощью стандартных растворов элементов.

Аналитическим сигналом может служить скорость счета, площадь всего пика (Net) или выделенной области в районе его максимума (ROI), число импульсов (I). ROI — выделенная область РФА-ПВО спектра, включающая определенное число каналов анализатора и соответствующая заданной области энергии.

Важным условием количественного анализа методом РФА-ПВО является равномерность распределения внутреннего стандарта в образце, что может быть затруднено в условиях работы с суспензией сорбента.

В способе «стандарт-фона» вместо аналитического сигнала внутреннего стандарта для нормировки используется интенсивность некогерентно рассеянного образцом первичного рентгеновского излучения (**уравнение 31**) [205]. В случае использования рентгеновской трубки с молибденовым анодом область некогерентного рассеяния расположена в спектре в районе 16,9 кэВ.

$$ROI_{inc} = \frac{N_i}{N_{inc}} \quad (31)$$

где N_{inc} — ROI пика рассеянного на пробе первичного излучения рентгеновской трубки (в данной работе ширина ROI 100 эВ), N_i — ROI аналитической линии.

Интенсивность некогерентно рассеянного образцом первичного излучения зависит от поверхностной плотности образца, поэтому позволяет учитывать вариации массы образца, наносимого на подложку. Однако в случае сильно шероховатой поверхности или большой разницы в размерах частиц могут возникнуть значительные погрешности.

В данной работе предложен способ нормировки на фактическую массу сорбента, использованную для приготовления суспензии, при фиксированном объёме жидкости. Поскольку в этом случае учитывается вариации количества вещества, нанесённого на подложку при постоянном объёме аликвоты. На массу сорбента в суспензии нормировали ROI аналитических линий аналитов:

$$ROI_m = \frac{N_i}{m_{суп.}}, \quad (32)$$

где N_i — ROI аналитической линии аналитов (в данной работе ширина ROI 50 при работе на S2 Picofox и 100 эВ при работе на S4 T-Star); $m_{суп.}$ — масса измельченного сорбента в суспензии (г).

Или площадь всего пика (Net_i) аналита:

$$Net_m = \frac{Net_i}{m_{суп.}} \quad (33)$$

Таким образом, несколько видов градуировочных зависимостей рассматривались и сравнивались в работе. Все градуировочные функции представлены в **табл. 18**.

Таблица 18. Градуировочные функции РФА-ПВО определения БМ в растворах и суспензиях, сравниваемые в данной работе.

Номер	г-I	г-II	г-III
Градуировочные функции	$Net_i = f(c_i)$	$ROI_{inc} = f(c_i)$	$ROI_m = f(c_i)$

Для того чтобы оценить воспроизводимость высушенного слоя сорбента, алиquotы которого отобраны из одной суспензии, т.е. по сути случайную погрешность, выполнен эксперимент, схема которого представлена на **рис. 16**. Воспроизводимость оценивалась как относительное стандартное отклонение аналитического сигнала, измеренного для пяти подложек. Формулы для статистических расчётов представлены в **разделе 2.3.10**.

Для оценки расширенной неопределенности определение аналитов проводили из трёх параллельных суспензий, приготовленных из алиquot измельченного сорбента от одного и того же сорбционного эксперимента. Определение БМ в модельных и контрольных образцах проводили по схеме на **рис. 17**.

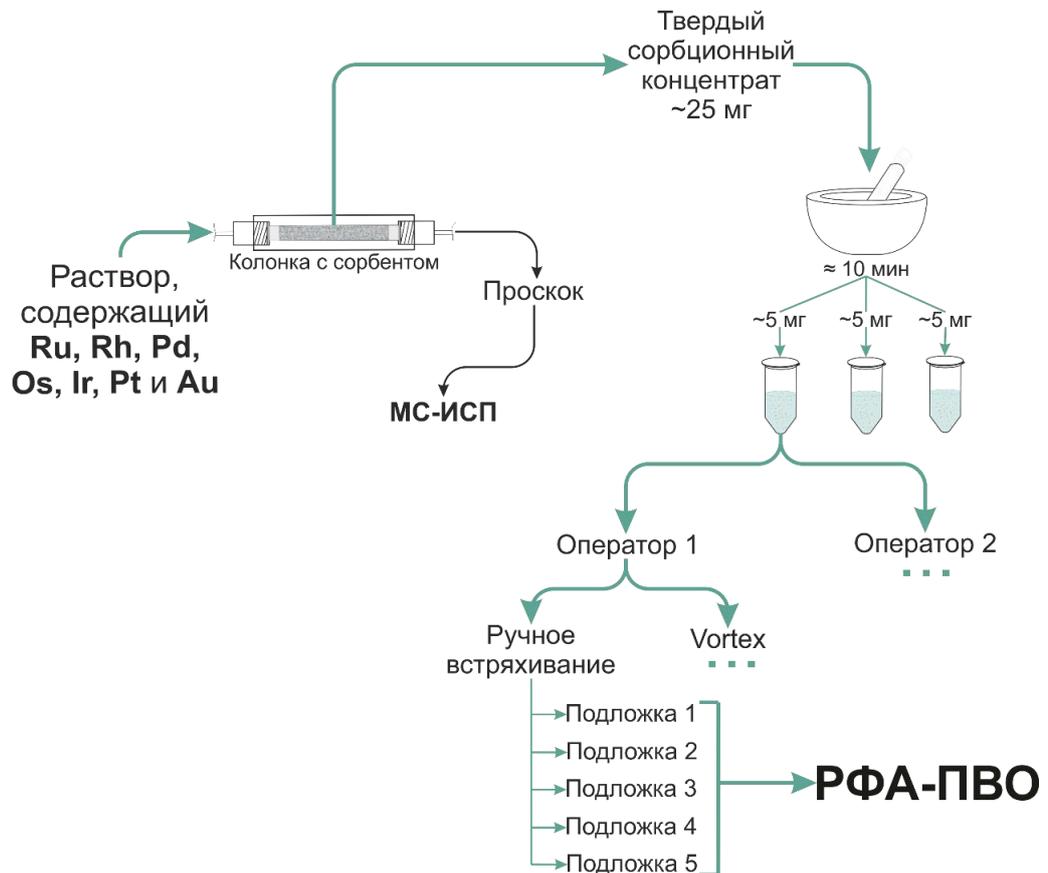


Рис. 16. Схема оценки воспроизводимости нанесения сорбента разными операторами и при разных способах перемешивания суспензии.

Расчёт пределов обнаружения (C_{min}) и определения ($ПО$) проводили по формулам (30) и (31) [168].

$$C_{min} = 3 \frac{C_i}{N_i} \sqrt{2N_{фон}} \quad (34)$$

$$C_{lim} = 10 \frac{C_i}{N_i} \sqrt{2N_{фон}} \quad (35)$$

где C_i — концентрация аналита (мкг/г); N_i — аналитический сигнал, обычно чистая скорость счёта при этой концентрации аналита; $N_{фон}$ — аналитический сигнал, обычно фоновая скорость счёта спектров при этой концентрации.

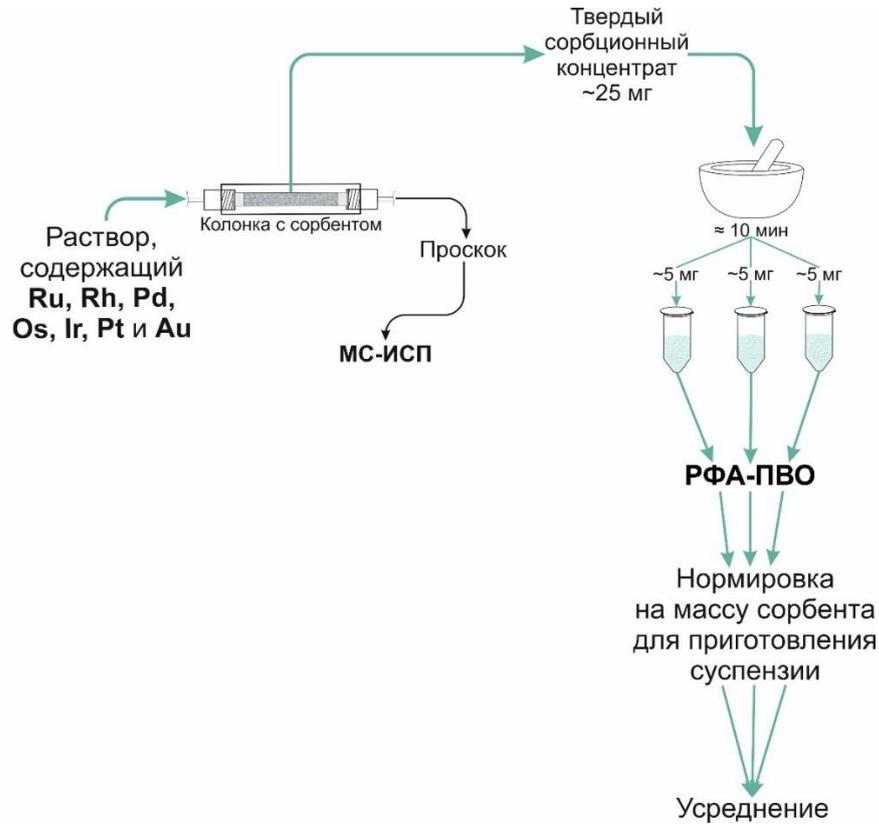


Рис. 17. Схема определения БМ в твёрдом концентрате методом РФА-ПВО.

Поверхностную плотность излучателя (P_s^{thin}), удовлетворяющую критерию тонкого слоя по 5%-приближению рассчитали по уравнению [168]:

$$P_s^{thin} \leq \frac{0.1}{\mu_\Sigma} \leq \frac{0.1}{\mu_{m1}/\varphi + \mu_{mi}}, \quad (36)$$

где P_s^{thin} — поверхностная плотность (мкг/см²); μ_Σ — суммарный массовый коэффициент ослабления (см²/г). μ_{m1} и μ_{mi} — массовые коэффициенты ослабления первичного и флуоресцентного излучения пробой соответственно (см²/г); φ — угол падения первичного излучения на образец: $\varphi \sim 0.1^\circ$ (или в радианах 0,0017453).

В свою очередь суммарный массовый коэффициент ослабления складывается из массовых коэффициентов ослабления первичного и флуоресцентного излучения каждого элемента в пробе с учётом их массовой доли c_i [168]:

$$\mu_\Sigma = \sum c_i \left[\frac{\mu_{i,1}}{\varphi} + \mu_{i,i} \right], \quad (37)$$

Зная поверхностную плотность излучателя, можно рассчитать толщину слоя d_{max} :

$$d_{max} = \frac{P_s}{\rho}, \quad (38)$$

где P_s — поверхностная плотность (мкг/см²); ρ — плотность сорбента (г/см³).

Для оценки распределения размеров частиц измельченного сорбента отбирали 10 порций сорбента по ~ 25 мг, измельчали в течение 10 минут в агатовой ступке каждую порцию по отдельности, затем объединяли и перемешивали, а затем с помощью лазерного

анализатора размеров частиц оценивали распределение геометрических размеров измельченного набухшего полимера.

2.5.9 Математическая обработка РФА-ПВО спектров: методы многомерного анализа и варианты сглаживания спектров

Источниками погрешностей определения БМ в фазе сорбента методом РФА ПВО могут служить как недостаточное спектральное разрешение характеристических линий, так и эффекты поглощения и рассеяния неравномерной поверхностью образца (например, в случае некачественного истирания). Влияние таких эффектов можно нивелировать различной математической обработкой.

2.5.9.1 Метод главных компонент

Использование метода главных компонент (principal component regression, PCR) [206, 207] позволяет получить линейную калибровочную модель для многоэлементных систем из матрицы спектральных данных образцов X и матрицы концентраций компонентов в образцах C . Метод включает в себя стадию преобразования исходных необработанных спектральных данных X в значительно меньшее число их линейных комбинаций (счетов), которые записываются в виде матрицы счетов T . Затем создаётся модель многомерной регрессии между матрицами T и C . А затем многомерной линейной регрессией, используя матрицу счетов, вычисляют значение концентраций искомым компонентов (матрица C). Предполагается, что такой способ достаточно хорошо работает при обработке как зашумленных данных, так и спектров с недостаточным разрешением аналитических линий. А реализовать вычисления можно как в Excel, так и в Python. Такая обработка включает в себя ряд шагов: сбор массива данных, предварительную обработку, разложение матриц, оптимизацию главных компонент,

Сбор данных. Матрица необработанных спектральных данных $X^{(0)}$ состоит из значений интенсивностей x_{ij} , где i – номер образца, а j – номер аналита (аналиты расположены в порядке увеличения энергии аналитической линии). Матрица $C^{(0)}$ построена на значениях концентраций аналогичным образом. Таким образом, каждый вектор-строка матрицы $X^{(0)}$ содержит спектральную информацию одного конкретного образца, а соответствующей ему вектор-строка матрицы $C^{(0)}$ – состав этого образца. Для анализа растворов использовалась область спектра 8.700 – 10.000 кэВ (260 значений с шагом в 0.005 кэВ). Для анализа сорбентов использовались участки спектра, соответствующие максимумам (далее ROI) L α -линий Os, Ir, Pt и Au (8,823-8,943; 9,143–9,203; 9,419–9,479; 9,694–9,754 кэВ соответственно, всего 52 значения) и K α Ru, Rh, Pd (19,20-19,30, 20,12-20,22 и 21,10-21,20 кэВ с шагом 10 эВ, всего 33 значения).

Предварительная обработка данных включает в себя 3 шага:

- Вычитание фона из каждого ряда матрицы $X^{(0)}$, преобразуя её в матрицу $X^{(1)}$.
- Нормализация значений каждого ряда матрицы $X^{(1)}$ по значению интенсивности внутреннего стандарта, интенсивности некогерентного рассеяния или массы сорбента, получая матрицу $X^{(2)}$.
- Центрирование матриц $X^{(2)}$ и C . Для матрицы $X^{(2)}$ математически это означает вычитание из каждой строки матрицы $X^{(2)}$ вектора $\bar{X} = (\bar{x}_1^{(2)}, \bar{x}_2^{(2)}, \dots, \bar{x}_j^{(2)}, \dots, \bar{x}_n^{(2)})$, каждый $\bar{x}_j^{(2)}$ которого является средним значением в j -том столбце: $\bar{x}_j^{(2)} = \frac{\sum_{i=1}^m x_{ij}^{(2)}}{m}$.

Аналогичная операция проделывалась и с матрицей $C^{(0)}$, в итоге получались матрицы $X^{(3)}$ и $C^{(3)}$, которые имеют размерности $m \times n$ и $m \times p$ соответственно ($p = 4$, $n = 260$ в случае растворов и 52 и 33 в случае сорбентов).

Разложение матриц $X^{(3)}$ и $C^{(3)}$. Полученная матрица $X^{(3)}$ раскладывается на комбинацию матриц:

$$X^{(3)} = T \times P + E, \quad (39)$$

где T является матрицей счетов, размерностью $m \times a$, и представляет собой линейное преобразование матрицы $X^{(3)}$; P – матрица нагрузок, размерностью $a \times n$, характеризующая линейное преобразование. Вместе с тем в матрице T и заложена важная информация о спектре. Число a , показывающее количество столбцов в этой матрице, и есть число главных компонент, которое может быть значительно меньше n .

Так метод главных компонент позволяет выделить существенную информацию из первоначального спектра и избавиться от шума. Но качество обработки будет зависеть от количества главных компонент a : если выбрать слишком маленькое, можно потерять часть информации, если слишком большое можно пропустить слишком много шумов.

Оптимизация количества главных компонент происходит с использованием перекрёстной проверки: из общей выборки выделяется 15-20 образцов (10-20%) в качестве тестового набора, а остальные используются в качестве калибровочных. Изменяя количество компонент, рассчитывают среднеквадратичную ошибку предсказания и на основе неё выбирают число главных компонент a .

2.5.9.2 Способы сглаживания РФА-ПВО спектров

Использовали следующие способы фильтрации шума: сглаживание методом скользящего среднего окна, сглаживание методом Савицкого-Голлея [208], аппроксимация профилем Лоренца [209] или Гаусса.

Метод Савицкого-Голея — метод фильтрации шумов на основе метода наименьших квадратов. Суть метода: в качестве сглаженного значения используются в $k+1$ точке величина аппроксимирующего полинома n -й степени, построенного по $2k+1$ последовательным равноотстоящим точкам. Вычисляется значение путём скользящего взвешенного среднего с положительными весами точек в центре и отрицательными в периферии скользящего окна. Метод скользящего среднего окна по сути есть аппроксимация полиномом нулевой степени.

Фильтрация шумов и аппроксимация выполнялась с использованием возможностей языка программирования Python.

Полезный сигнал и фон рассчитывали, как среднюю интенсивность аналитического сигнала в выбранной области спектра, а шум как величину стандартного отклонения этого среднего значения.

Оценку качества фильтрации шума проводили, рассчитывая относительное стандартное отклонение (**формула 42**) в области ROI, соотношение полезный сигнал/фон и полезный сигнал/шум.

2.5.10 Формулы для статистических оценок

Расширенная неопределённость (границы доверительного интервала, $x \pm U(x)$) для n параллельных определений рассчитана по формуле [253]:

$$x \pm U(x) = \bar{x} \pm \frac{t(P,f) \times s(x)}{\sqrt{n}}, \quad (40)$$

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 рассчитанное по формуле [253]:

$$s(x) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}. \quad (41)$$

Сходимость (повторяемость) и внутрилабораторную воспроизводимость (промежуточную прецизионность) результатов оценивали по относительному стандартному отклонению (s_r), которое рассчитывали по формуле [251]:

$$s_r(x) = \frac{s(x)}{\bar{x}}. \quad (42)$$

Правильность проверок по способу «введено-найдено» оценивалась по относительной погрешности (e_r):

$$e_r(x) = \frac{\bar{x}_{\text{найдено}} - x_{\text{введено}}}{x_{\text{введено}}} \times 100. \quad (43)$$

Общая оценка качества определения содержаний БМ проводилась с использованием среднеквадратической погрешности предсказания (СКОП):

$$\text{СКОП} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (e_r(x))^2}{n}}, \quad (44)$$

где n — количество пар «введено-найдено».

Для результатов РФА-ПВО, полученных с разным встряхиванием суспензии и разными операторами, проводили оценку воспроизводимости двух серий с помощью теста Фишера и затем сравнение средних с помощью модифицированного теста Стьюдента. Для расчёта критерия Фишера использовалось уравнение [253]:

$$F_{\text{эксп}} = \frac{s_1^2}{s_2^2}, \quad (45)$$

где $s(x)_1^2 > s(x)_2^2$. Полученное значение сравнивали с табличным значением $F_{\text{табл}}(P, f_1, f_2)$ для заданной доверительной вероятности P и степенями свободы f_1 и f_2 ($f = n - 1$).

Для модифицированного теста Стьюдента коэффициент рассчитывался по формуле [253]:

$$t_{\text{Ст.}} = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\bar{s}(x)} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}}, \quad (46)$$

где n_1 и n_2 — количества параллельных измерений, из которых рассчитаны средние величины x_1 и x_2 , с среднее стандартное отклонение $\bar{s}(x)$ рассчитано по формуле [253]:

$$\bar{s}(x) = \sqrt{\frac{f_1 s_1^2 + f_2 s_2^2}{f_1 + f_2}}. \quad (47)$$

Для МС-ИСП определения БМ пределы обнаружения (C_{min}) и определения (C_{lim}) в мкг/л рассчитаны исходя из концентраций аналитов в процедурном бланке (c_0 , мкг/л) ($n = 35$) [254]:

$$C_{\text{min}} = c_0 + 3s_0 \quad (48)$$

$$C_{\text{lim}} = c_0 + 7s_0 \quad (49)$$

Процедурный бланк получали по схеме: сплавление Ni и S в NiS-штейн по схеме на **рис. 14**, но без горной породы → растворение NiS-штейна по схеме на **рис. 15** → проведение «сорбции-десорбции» по схеме на **рис. 10** → определение концентрации аналитов по схеме на **рис. 13**. Пределы обнаружения и определения для растворов, с учётом процедуры разложения и концентрирования, были пересчитаны в нг/г для навески горной породы 10 г.

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ СОРБЦИИ И ВЫБОР
ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ГРУППОВОГО ОБРАТИМОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ
БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ПИРИДИНИЕВЫХ СОРБЕНТАХ¹

3.1 Первичный выбор сорбента

Первичный выбор осуществлялся на основании эффективности извлечения хлорокомплексов БМ на двух вариантах сорбентов: с одной пиридиниевой группой в повторяющемся звене (**ПВБХ-ВП**) и с двумя (**ВПКДХ**) (табл. 19). Концентрации БМ в растворе на этапе сорбции: Ru — 10 мкг/л в растворах разложения СОМБ-6 и 25 мкг/л в многоэлементном растворе, Os — 25 мкг/л, остальных БМ — 25 мкг/л. Концентрация Cu и Ni в растворах на этапе сорбции 10 и 40 мг/л соответственно.

Таблица 19. Эффективность извлечения БМ ($S \pm U(S)$, %) из 0,2М HCl с одинаковой $c_0(\text{БМ})$, приготовленных из: (I) стандартного многоэлементного раствора, хранение в $c(\text{HCl}) < 0,5\text{M}$ (Rh, Ru, Ir, Pd, Os акватированные); (II) раствора ц.в. разложения СОМБ-6 с последующим переводением для хранения в конц. HCl (предположительно $[\text{RuCl}_6]^{3-}$ и $[\text{IrCl}_6]^{3-}$). (III) раствора ц.в. разложения NiS-штейна (сплавлен СОМБ-6) с последующим переводением для хранения в конц. HCl (хлорокомплексы БМ в высших степенях окисления). Объём пропускаемого раствора 5 мл, скорость 2 мл/мин, объём слоя сорбента 150 мм³. $V_{p-p0}/m_c \approx 250$.

БМ	$S \pm U(S)$, % (n = 3, P = 0,95)					
	ПВБХ-ВП			ВПКДХ		
	I	II*	III*	I	II*	III*
Ru	41 ± 3	75 ± 2	96 ± 2	61 ± 3	70 ± 2	92 ± 1
Rh	14 ± 8	75 ± 3	96 ± 3	28 ± 6	66 ± 4	91 ± 5
Pd	100 ± 1	100 ± 1	100 ± 1	92 ± 1	100 ± 1	100 ± 1
Os	98 ± 2	98 ± 2	95 ± 2	95 ± 2	99 ± 1	100 ± 1
Ir	53 ± 4	100 ± 1	100 ± 2	55 ± 3	98 ± 1	99 ± 1
Pt	98 ± 1	98 ± 1	100 ± 1	92 ± 3	97 ± 2	100 ± 1
Au	100 ± 1	100 ± 1	100 ± 1	95 ± 2	98 ± 1	100 ± 1

*добавка стандартного одноэлементного раствора Os перед сорбцией, наиболее вероятная форма нахождения $[\text{Os}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{2-}$.

¹ При подготовке данной главы диссертации использованы публикации, выполненные автором лично или в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении учёных степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования:

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. (DOI: doi.org/10.1007/s00706-020-02662-x) (Импакт-фактор Web of Science – **1,800**, Q3 по по Web of Science), 70%

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%

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%

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 (Импакт-фактор РИНЦ 0,787), 10%

По результатам первичных экспериментов, приведённых в **табл. 19**, можно выделить группу «проблемных» аналитов: Ru, Rh и Ir, для которых в **табл. 20** приведены для сравнения коэффициенты распределения при сорбции из солянокислых растворов.

Таблица 20. Коэффициенты распределения (K_d , мл/г) комплексных ионов Ru, Rh и Ir при их сорбционном извлечении из солянокислых растворов с разными условиями хранения.

Объём пропускаемого раствора 5 мл, скорость 2 мл/мин, объём слоя сорбента 150 мм³.

Головной раствор и условия хранения	Условия сорбции	Предполагаемая форма присутствия в растворе на этапе сорбции	K_d , мл/г	
			ПВБХ-ВП	ВПКДХ
Стандартный много-элементный раствор, $c(\text{HCl}) < 0,5\text{M}$, хранение более двух лет. Акватированные хлоро-комплексы Ru, Rh и Ir	Сорбция сразу после разбавления (менее 3 мин), без добавления лабилизаторов, $c(\text{HCl}) = 0,2\text{M}$	Акватированные хлорокомплексы Ru, Rh и Ir (как в головном растворе)	Ru $1,7 \times 10^2$ Rh 41 Ir $2,8 \times 10^2$	$4,9 \times 10^2$ $1,2 \times 10^2$ $3,8 \times 10^2$
Раствор разложения медного сплава СОМБ-6, конц. HCl, более двух лет. Предположительно: $[\text{RuCl}_6]^{3-}$, $[\text{IrCl}_6]^{3-}$, $[\text{RhCl}_6]^{3-}$	Сорбция сразу после разбавления (менее 3 мин), без добавления лабилизаторов, $c(\text{HCl}) = 0,2\text{M}$, $c(\text{Cu}) = 0,5$ г/л	Предположительно, равновесие не успевает наступить: хлорокомплекс как в головном растворе $[\text{RuCl}_6]^{3-}$, $[\text{IrCl}_6]^{3-}$, $[\text{RhCl}_6]^{3-}$	Ru $7,5 \times 10^2$ Rh $7,5 \times 10^2$ Ir $2,5 \times 10^4$ Cu ≤ 26	$7,3 \times 10^2$ $6,1 \times 10^2$ $1,5 \times 10^4$ ≤ 37
Раствор разложения предварительно сплавленного в NiS-штейн медного сплава СОМБ-6, конц. HCl, более двух лет. Предположительно $[\text{RuCl}_6]^{2-}$, $[\text{IrCl}_6]^{2-}$, $[\text{RhCl}_6]^{3-}$	Сорбция сразу после разбавления (менее 3 мин), без добавления лабилизаторов, $c(\text{HCl}) = 0,2\text{M}$, $c(\text{Cu}) = 10$ мг/л, $c(\text{Ni}) = 40$ мг/л	Предположительно, равновесие не успевает наступить: хлорокомплексы как в головном растворе $[\text{RuCl}_6]^{2-}$, $[\text{IrCl}_6]^{2-}$, $[\text{RhCl}_6]^{3-}$	Ru $6,0 \times 10^3$ Rh $6,0 \times 10^3$ Ir $5,0 \times 10^4$ Cu ≤ 26 Ni ≤ 10	$3,6 \times 10^3$ $3,2 \times 10^3$ $3,1 \times 10^4$ ≤ 37 ≤ 10

Как обсуждалось в **разделе 1.2**, для решения проблем сорбции аналитов в инертных формах часто добавляют лабилизаторы, либо проводят разбавление в потоке, чтобы быстроакватированные комплексы родия не успевали переходить в более инертную форму. В данной работе оба этих приёма не применялись. Данные из **табл. 19** и **20** показывают, что при подходящей пробоподготовке и хранении растворов разложения в среде концентрированной соляной кислоты, для эффективной сорбции таких проблемных сорбатов как Ru, Rh и Ir с использованием сверхсшитых пиридиниевых сорбентов достаточно разбавления непосредственно перед проведением сорбции. Хотя в этом случае,

конечно, не удастся избежать конкурирующего процесса акватации хлорокомплексов родия. Исходя из представленных выше данных (**табл. 19 и 20**), уже на этом этапе можно предположить, что взаимодействие с пиридиниевым сорбентом идёт с сопоставимой или даже более высокой скоростью, чем акватация $[\text{RhCl}_6]^{3-}$.

Коэффициенты распределения для остальных БМ не зависели значительно от состава и условий хранения головного раствора и при 10^6 -кратном избытке хлорида составили: для осмия $\sim 1,2 \times 10^4$ мл/г, для палладия $\sim 5 \times 10^4$ мл/г, для платины $\sim 1,2 \times 10^4$ мл/г, для золота $\sim 5 \times 10^4$ мл/г.

В **табл. 20** приведены коэффициенты распределения для двух основных мешающих компонентов (в условиях выбранной методики разложения), а именно: меди и никеля. Известно, что пиридиновые фрагменты (незамещённые по азоту), способны образовывать комплексные соединения с некоторыми цветными металлами. Синтез сорбента **ПВБХ-ВП** не исключает присутствия несшитых фрагментов, содержащих пиридиновые группы. Но даже в условиях многократного превышения концентрации меди и никеля, их константы распределения значительно ниже, чем у БМ.

Сорбент **ПВБХ-ВП** оказался в целом немного более эффективным при извлечении хлорокомплексов благородных металлов. В случае сорбции из растворов, приготовленных разбавлением головных растворов, хранившихся в среде разбавленной соляной кислоты (в которых уже должно было установиться равновесие и хлорокомплексы БМ акватированны настолько, насколько это возможно в таких условиях) комплексы рутения эффективнее извлекались на **ВПКДХ**, что, вероятно, связано с его предположительно более крупными порами. В качестве основного исследуемого сорбента выбран **ПВБХ-ВП**. Однако из-за особенностей синтеза в случае **ПВБХ-ВП** значительно сложнее варьировать длину и тип сшивки, поэтому для такого рода экспериментов синтезированы сорбенты по структуре сравнимые с **ВПКДХ**.

3.2 Влияние различных факторов на эффективность группового извлечение БМ в динамическом режиме

3.2.1 Влияние скорости прокачивания раствора через колонку

В первую очередь проверено влияние объёмной скорости (объём слоя/мин) на эффективность сорбции аналитов ($S \pm U(S)$, %), результаты приведены в **табл. 21**.

В условиях объёмной скорости прокачивания от 6,8 до 14,6 ОС/мин вся группа БМ сорбируется количественно, этим условиям соответствует колонка с объёмом сорбента 150 мкл при скорости прокачивания от 1,0 до 2,2 мл/мин или колонка с объёмом сорбента 30 мкл при скорости прокачивания 0,5 мл/мин.

Таблица 21. Зависимость эффективности сорбции ($S \pm U(S)$, %) БМ от объёмной скорости (объём слоя /мин) в условиях разбавления раствора разложения NiS-COMB-6 в конц. HCl до 0,2М HCl, Os добавлен из стандартного одноэлементного раствора ($n = 6$, $P = 0,95$).

$c(\text{Ru}) = 10$ мкг/л, $c(\text{Os}$ и остальных БМ) = 25 мкг/л, $c(\text{Cu}) = 10$ мг/л, $c(\text{Ni}) = 40$ мг/л.

ОС/мин	2.7	6.8	7.2	9.5	13.5	14.6	19.6	71.4
Ru	92 ± 1	96 ± 2	96 ± 1	96 ± 1	96 ± 2	96 ± 2	95 ± 2	93 ± 2
Rh	97 ± 1	96 ± 2	98 ± 1	97 ± 2	96 ± 3	96 ± 3	90 ± 3	86 ± 8
Pd	95 ± 2	100 ± 1	95 ± 3	95 ± 3	100 ± 1	100 ± 1	92 ± 3	90 ± 4
Os	97 ± 2	95 ± 2	97 ± 2	98 ± 2	97 ± 2	97 ± 2	99 ± 2	99 ± 4
Ir	100 ± 1	100 ± 1	100 ± 1	100 ± 1	100 ± 1	100 ± 2	99 ± 1	91 ± 9
Pt	99 ± 1	100 ± 1	100 ± 1	99 ± 1	100 ± 1	100 ± 1	98 ± 1	98 ± 2
Au	99 ± 1	100 ± 1	100 ± 1	99 ± 1	100 ± 1	100 ± 1	98 ± 1	87 ± 10

При скорости прокачивания выше 3,0 мл/мин через колонку с объёмом сорбента выше 150 мкл значительно возрастает противодавление в колонке, что препятствует протеканию раствора.

3.2.2 Влияние концентрации соляной кислоты

Поскольку в растворах разложения горных пород после сплавления в штейн источником хлорид-ионов служит только соляная кислота в растворе, то в динамических условиях исследовалась только зависимость эффективности сорбции от концентрации кислоты в растворах с концентрацией каждого БМ менее 100 мкг/л на фоне значительно превышающих содержания сопутствующих никеля и меди (табл. 22).

Таблица 22. Влияние $c(\text{HCl})$ на эффективность сорбции БМ ($S \pm U(S)$, %) на сорбенте ПВБХ-ВП ($n = 3$, $P = 0,95$). Растворы сорбции приготовлены разбавлением раствора разложения NiS-COMB-6 в конц. HCl до $c(\text{Ru}) = 10$ мкг/л, $c(\text{Os}$ и остальных БМ) = 25 мкг/л, $c(\text{Cu}) = 10$ мг/л, $c(\text{Ni}) = 40$ мг/л, чтобы исключить влияние $c(\text{БМ})$. $c(\text{HCl})$ регулировали добавкой конц. HCl. Os добавлен из стандартного одноэлементного раствора. V_{p-pa} : $m_{сорб} \approx 500$ мл/г. 14 ОС/мин.

БМ	Концентрация соляной кислоты в растворе для сорбции, М								
	0,10	0,20	0,40	0,60	1,00	1,25	1,50	2,00	3,00
Ru	95 ± 1	96 ± 2	96 ± 2	95 ± 1	94 ± 2	95 ± 1	96 ± 2	95 ± 2	87 ± 3
Rh	97 ± 2	96 ± 2	96 ± 2	94 ± 2	96 ± 2	77 ± 3	78 ± 2	72 ± 2	46 ± 6
Pd	100 ± 1	100 ± 1	100 ± 1	99 ± 1	100 ± 1	100 ± 1	99 ± 1	99 ± 1	99 ± 1
Os	94 ± 2	95 ± 2	95 ± 2	94 ± 2	95 ± 2	100 ± 1	99 ± 1	99 ± 1	100 ± 1
Ir	100 ± 1	100 ± 1	99 ± 1	99 ± 1	99 ± 1	82 ± 4	82 ± 3	75 ± 3	53 ± 7
Pt	100 ± 1	100 ± 1	99 ± 1	100 ± 1	100 ± 1	100 ± 1	99 ± 1	99 ± 1	100 ± 1
Au	99 ± 1	100 ± 1	100 ± 1	99 ± 1	100 ± 1	100 ± 1	99 ± 1	99 ± 1	100 ± 1

Коэффициент распределения комплексов Ru 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 $[\text{Os}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^-$ или даже более акватированный 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, приведённом в **табл. 22**.

Для сорбента **ВПКДХ** (с двумя пиридиниевыми группами в повторяющемся звене) зависимости эффективности сорбции БМ от концентрации соляной кислоты аналогичны.

Таким образом наблюдается интересное разделение БМ по рабочим диапазонам концентраций HCl на три условные группы: 1) Ru до 2М HCl с последующим плавным снижением эффективности сорбции; 2) Rh и Ir до 1М HCl с последующим довольно быстрым падением эффективности; 3) Pd, Os, Pt и Au до 3М HCl. Некоторые исследователи, придерживаются точки зрения, что если отсутствует изменения во внутренней сфере комплексов, то десорбция должна осуществляться растворами с более высокой концентрацией конкурирующих анионов (обсуждалось в **разделе 1.2**). Однако такой широкий диапазон концентраций соляной кислоты, из которого часть аналитов сорбируется с коэффициентами распределения на уровне $10^4 - 10^5$ мл/г, ставит под сомнение возможность десорбции всей группы БМ таким раствором кислоты (или соли) такой концентрации, которую возможно вводить в МС-ИСП хотя бы с использованием дозирующей петли.

Среди коммерчески доступных анионообменников с четвертичной аммониевой солью в составе наиболее часто в литературе встречается Dowex 1x8 и его аналог BioRad AG 1x8 (формулы представлены в **табл. 7** в **разделе 1.2.1.2**). В этих сорбентах атом азота связан непосредственно с бензольным кольцом. Общий рабочий диапазон концентраций соляной кислоты при групповом извлечении БМ на пиридиниевых сорбентах **ВПКДХ** и **ПВБХ-ВП** составил 0,1 – 1,0М, что превышает рабочий диапазон для коммерческих сорбентов типа BioRad AG 1x8 (**рис. 18**). Наилучший рабочий диапазон кислот, среди рассмотренных коммерческих анионообменников с четвертичным аммониевым основанием в составе, показал Purolite A-400TL (формула представлена в **табл. 7** в **разд. 1.2.1.2**), в котором атом азота соединён с бензольным кольцом через одну CH_2 -группу. Сравнение рабочих диапазонов **ПВБХ-ВП** и Purolite A-400TL представлены на **рис. 19**.

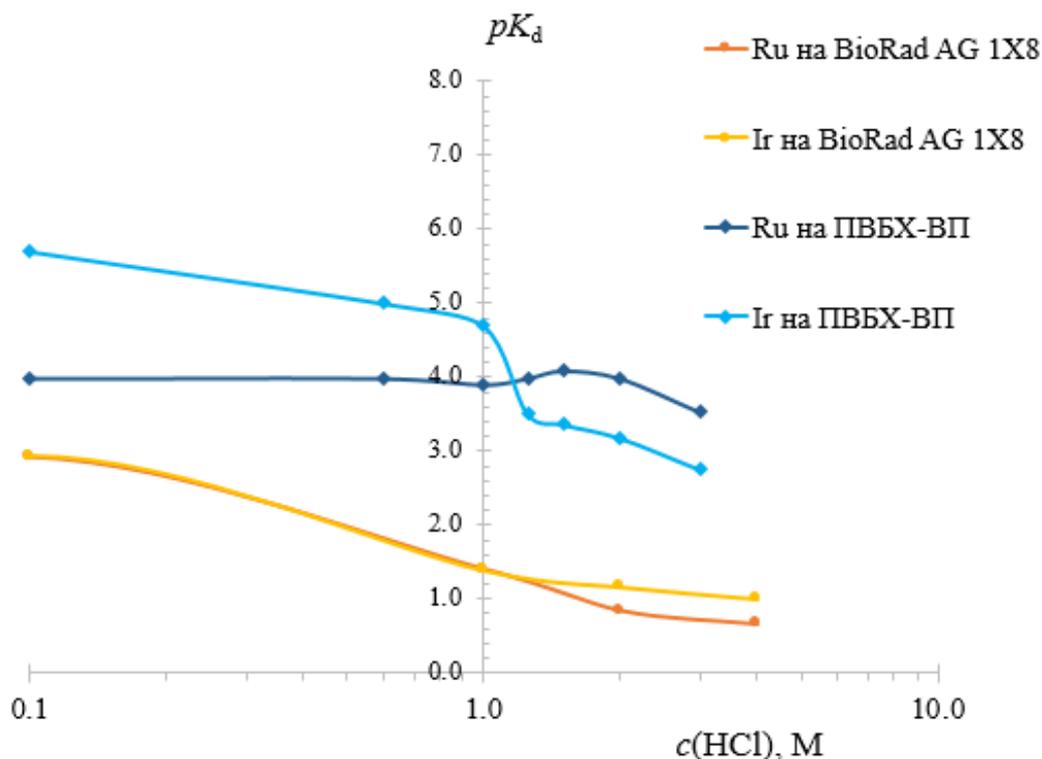


Рис. 18. Сравнение рабочего диапазона концентраций HCl при сорбции Ru и Ir на ПВБХ-ВП с литературными данными [16] для BioRad AG 1x8. В данной работе раствор для сорбции готовились разбавлением раствора разложения NiS-COMБ-6 в конц. HCl. В работе [16] использовались стандартные одноэлементные растворы.

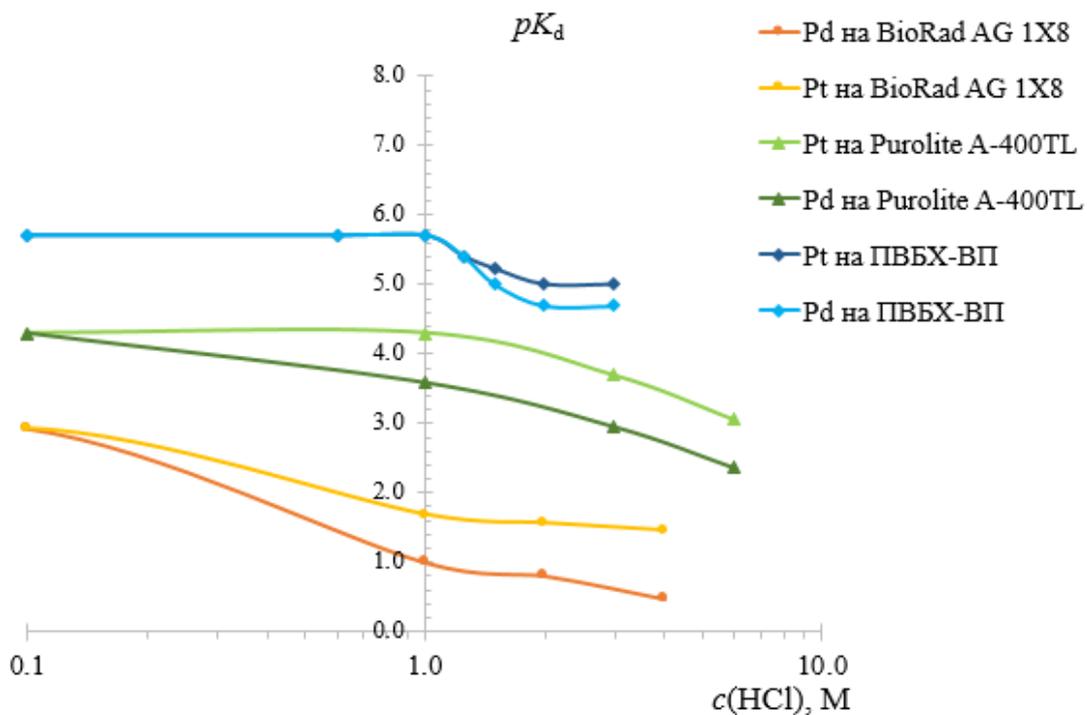


Рис. 19. Сравнение рабочего диапазона концентраций HCl при сорбции Pd и Pt на ПВБХ-ВП с литературными данными для BioRad AG 1x8[16] и Purolite A-400TL [80]. В данной работе раствор для сорбции готовились разбавлением раствора разложения NiS-COMБ-6 в конц. HCl. В работах [16, 80] использовались стандартные одноэлементные растворы.

Такое разделение по рабочим диапазонам как внутри группы БМ, так и по сравнению с другими сорбентами, содержащими четвертичные атомы азота, наводит на мысли о различном механизме удерживания аналитов в фазе сорбента **ПВБХ-ВП**.

3.2.3 Влияние температуры, ультразвука, формы анионов БМ и размера пор

Для изучения влияния температуры на степень сорбции колонку термостатировали в воде при 25 и 40°C. Изменение эффективности сорбции (S , %) БМ из растворов с концентрациями ниже 100 мкг/л при увеличении температуры до 40°C оставались в пределах погрешности для всех аналитов кроме Rh и Pd. Для палладия и родия снижение эффективности составило порядка 10%. Строго говоря, снижение эффективности сорбции при повышении температуры характерно для адсорбции. Но в данном случае влияние температуры незначительно и, скорее всего, связано с началом деструктивных изменений в структуре полимерной матрицы. Сорбенты **ПВБХ-ВП** и **ВПКДХ** активно разрушаются при температурах выше 60°C.

Ультразвуковое воздействие также сказывалось негативно. Поскольку сорбенты достаточно мягкие по своей структуре и набухающие, то под действием УЗ просто сжимались в 1,5-2 раза с последующим, практически полным, восстановлением объёма после прекращения воздействия. Такое поведение сорбента приводит к меньшей доступности сорбционных центров за счёт закрытия пор и негативно сказывается как на эффективности сорбции, так и десорбции.

Поскольку установлено, что крупные акватированные и гидратированные ионы Ru ($S \leq 40\%$, в то время как для $[\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}]^{4-}$ и $[\text{RuCl}_6]^{3-}$ $S = 75-80\%$ из растворов с концентрацией <100 мкг/л), Rh ($S \leq 30\%$ из растворов с концентрацией <100 мкг/л) и Ir ($S \leq 80\%$ из растворов с концентрацией <100 мкг/л) извлекаются на сорбентах **ПВБХ-ВП** и **ВПКДХ** значительно менее эффективно даже из индивидуальных растворов, чем их хлорокомплексы (данные по совместному извлечению хлорокомплексов **табл. 19** в **разд. 3.1**), то было проверено влияние размеров пор на эффективность сорбции указанных аналитов. Поскольку сорбенты **ПВБХ-ВП** и **ВПКДХ** сильно набухающие, корректно определить площадь их поверхности в сухом состоянии и оценить размеры пор не представляется возможным. Однако возможно проварьировать те факторы, с которыми теоретически размер пор связан, а именно: степень сшивки и ее длина. Из-за особенностей методик синтеза, точно контролировать степень сшивки сорбента **ПВБХ-ВП** затруднительно, а закономерности сорбции БМ на **ВПКДХ** и **ПВБХ-ВП** имеют одинаковые тенденции в виду их похожих структур и состава, поэтому для исследований получали модифицированные аналоги сорбента с двумя пиридиновыми группами в повторяющемся звене (**разд. 2.1 табл. 12**): серия **4-ВП-БХ-КДХ-п** (где п — процент сшивки) и

серия C_nX , (где n — количество атомов углерода в алифатической сшивке). Формальные структуры повторяющихся звеньев представлены в разд. 2.1 на рис. 10. В табл. 23 представлены полученные эффективности сорбции акватированных и гидратированных комплексов Ir, Rh и Ru из стандартного многоэлементного раствора БМ пиридиниевыми сорбентами с разной степенью сшивки без значительного изменения теоретической ёмкости, рассчитанной по содержанию азота. В табл. 24 представлены полученные эффективности сорбции акватированных и гидратированных комплексов Ir, Rh и Ru из стандартного многоэлементного раствора БМ пиридиниевыми сорбентами с разной длиной алифатической сшивки, чтобы исключить возможные стерические затруднения, связанные с наличием бензольного кольца.

Таблица 23. Влияние степени сшивки пиридиниевого сорбента на эффективность сорбции ($S \pm U(S)$, %) Ru, Rh и Ir ($n = 3$, $P = 0,95$). Источник БМ – стандартный многоэлементный раствор БМ (среда хранения $<0,5$ М HCl), $V_{p-pa}/m_c = 500$.

Характеристика	4-ВП-БХ-КДХ-100	4-ВП-БХ-КДХ-80	4-ВП-БХ-КДХ-60	4-ВП-БХ-КДХ-40
Степень сшивки, %	100	80	60	40
Размер пор	min	<	<	MAX
Жёсткость матрицы	MAX	>	>	min
Набухание, г/г	5,0	6,0	7,2	10,0
Степень сорбции ($S \pm U(S)$, %) из смеси акватированных хлорокомплексов				
Ru	62 ± 2	61 ± 3	58 ± 7	49 ± 5
Rh	31 ± 3	31 ± 2	30 ± 7	28 ± 7
Ir	80 ± 2	78 ± 1	64 ± 3	48 ± 3

Интересно, что изменение степени сшивки или не оказало воздействия (в случае Rh), или оказало воздействие противоположное ожидаемому (в случае Ru и Ir) на степень сорбции, что, по-видимому, связано с уменьшением количества подходящих сорбционных центров при изменении длины сшивающих цепочек в сорбционном материале.

Таблица 24. Влияние длины алифатической сшивки пиридиниевого сорбента на эффективность сорбции БМ ($S \pm U(S)$, %) (n = 3, P = 0,95). Ru, Rh и Ir из стандартного многоэлементного раствора БМ (среда хранения $<0,5$ М HCl). $V_{p-pa}/m_c = 500$.

БМ	Количество CH_2 групп в сшивке				Форма
	2	3	4	8	
Ru	60 ± 5	58 ± 7	45 ± 5	52 ± 6	Br
	—	67 ± 5	60 ± 3	65 ± 4	Cl
Rh	22 ± 7	29 ± 7	24 ± 4	26 ± 7	Br
	—	28 ± 5	24 ± 4	39 ± 8	Cl
Ir	50 ± 5	72 ± 10	62 ± 6	50 ± 4	Br
	—	57 ± 6	50 ± 7	69 ± 8	Cl

Изменение сшивки на алифатическую и варьирование её длины не оказали значительного воздействия на эффективность сорбции в отношении акватированных хлорокомплексов БМ, как и изменение формы сорбента с хлоридной на бромидную.

3.3 Исследование механизма сорбции БМ на пиридиниевых сорбентах

Результаты экспериментов с варьированием скорости прокачивания раствора и концентрации HCl продемонстрировали возможность сорбции хлорокомплексов БМ на сорбенте **ПВБХ-ВП** в широких диапазонах как объёмных скоростей, так и концентраций кислоты. Поскольку рабочие диапазоны по концентрации соляной кислоты для отдельных БМ оказались значительно различающимися, то можно предположить, что разные хлорокомплексы удерживаются в фазе сорбента за счёт различных механизмов. Такое отличие в дальнейшем может негативно сказаться на возможности подбора единого десорбирующего раствора.

Для проверки данного предположения проведены следующие экспериментальные исследования: изучение физико-химических характеристик процесса сорбции, изучение взаимодействий между сорбатами и предполагаемыми сорбционными центрами сорбента с помощью инструментальных методов.

3.3.1 Кинетические зависимости сорбции БМ при извлечении на ПВБХ-ВП

3.3.1.1 В статическом режиме

Кинетические зависимости сорбции исследовались при начальных концентрациях БМ, значительно превышающих таковые в растворах разложения предполагаемых объектов анализа. Кинетические эксперименты в статическом режиме проводились с использованием одноэлементных растворов Pd, Au и Pt, формы нахождения которых обсуждались в **разд. 1.1.4**. При концентрации соляной кислоты в растворе выше 0,1M в растворах преобладают $[PdCl_4]^{2-}$, $[AuCl_4]^-$ и $[PtCl_6]^{2-}$, соответственно. На **рис. 20** представлены экспериментальные кинетические кривые сорбции Pd, Pt и Au при концентрации в исходном одноэлементном растворе на уровне 100 мг/л.

Коэффициенты распределения через 30 минут и равновесные коэффициенты распределения в условиях кинетического эксперимента, результаты которого отражены на **рис. 20**, приведены в **табл. 25**.

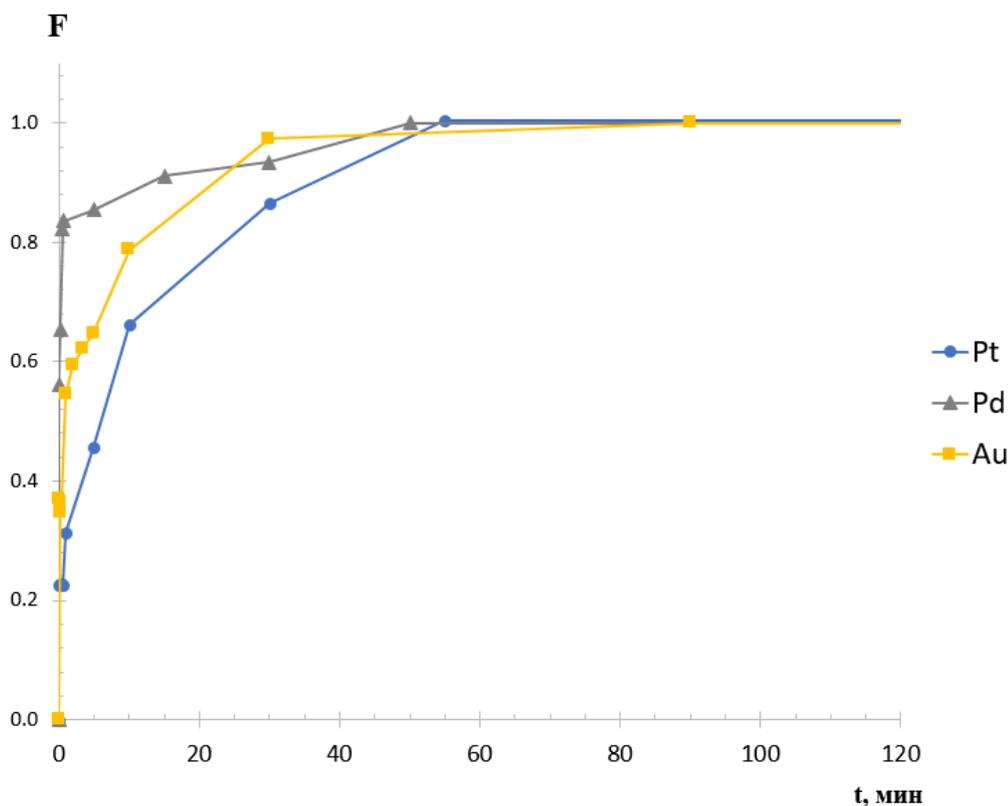


Рис. 20. Экспериментальные кинетические кривые извлечения Pd, Pt и Au из растворов с исходными концентрациями на уровне 100 мг/л на сорбенте **ПВБХ-ВП** в статическом режиме. Соотношение $V_{p-ра}/m_c \approx 2500$. $c(\text{HCl}) = 0,2\text{M}$.

Таблица 25. Коэффициенты распределения Pd, Pt и Au на сорбенте **ПВБХ-ВП** в условиях сорбции из 0,2М HCl, $V:m_c \approx 2500$. Статический режим. Начальные концентрации БМ на уровне 100 мг/л.

Сорбат	$c_H(\text{HCl})/c_H(\text{Me})$	K_d через 30 мин, мл/г	K_d через > 24 ч, мл/г
$[\text{PdCl}_4]^{2-}$	205	$1,5 \times 10^3$	$1,7 \times 10^3$
$[\text{PtCl}_6]^{2-}$	350	$1,6 \times 10^3$	$1,8 \times 10^3$
$[\text{AuCl}_4]^-$	350	$2,0 \times 10^4$	$2,7 \times 10^4$

Для описания экспериментальных кинетических кривых опробованы линеаризованные модели Лагергрена (псевдо-первого порядка) по **уравнению 22** (см. **рис. 21а**), Хо-Маккея (псевдо-второго порядка) по **уравнению 23** (см. **рис. 21б**), модель диффузии внутри зерна по **уравнению 24** (см. **рис. 21в**). Полученные значения константы скорости сорбции, рассчитанное значение равновесной ёмкости и коэффициент детерминации экспериментальных данных и теоретических кривых представлен в **табл. 26**.

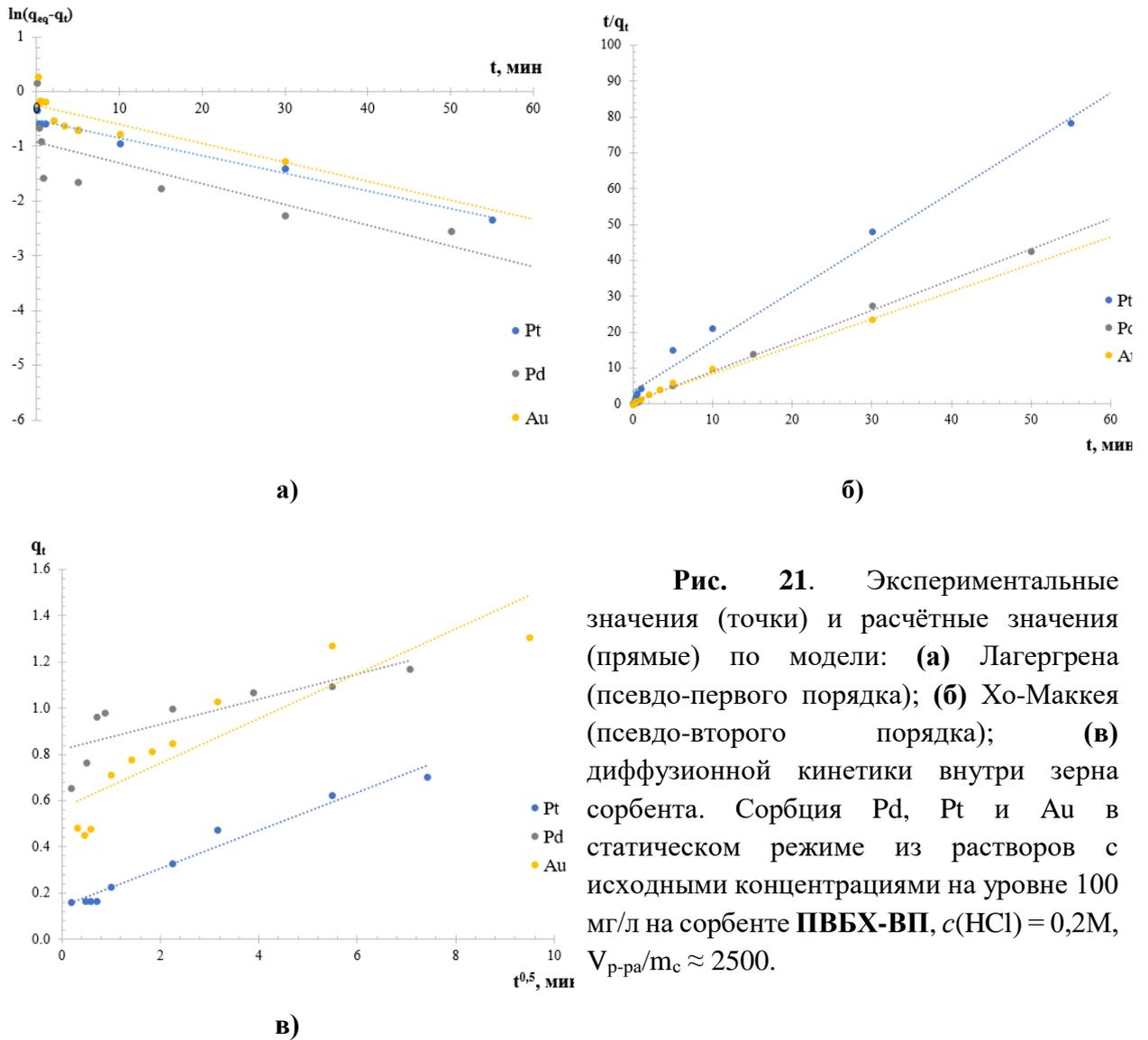


Рис. 21. Экспериментальные значения (точки) и расчётные значения (прямые) по модели: **(а)** Лагергрена (псевдо-первого порядка); **(б)** Хо-Маккея (псевдо-второго порядка); **(в)** диффузионной кинетики внутри зерна сорбента. Сорбция Pd, Pt и Au в статическом режиме из растворов с исходными концентрациями на уровне 100 мг/л на сорбенте **ПВБХ-ВП**, $c(\text{HCl}) = 0,2\text{M}$, $V_{\text{р-ра}}/m_{\text{с}} \approx 2500$.

Таблица 26. Кинетические параметры сорбции хлорокомплексов Au, Pd, Pt на **ПВБХ-ВП**.

Модель	Параметр	$[\text{AuCl}_4]^-$	$[\text{PdCl}_4]^{2-}$	$[\text{PtCl}_6]^{2-}$
Экспериментальные данные	q_{eq} , ммоль/г	1,31	1,17	0,72
Лагергрена (псевдо-первого порядка)	q_{eq} , ммоль/г	0,77	0,40	0,59
	k , мин ⁻¹	-0,015	-0,016	-0,014
	R^2	0,9427	0,6179	0,9790
Хо-Маккея (псевдо-второго порядка)	q_{eq} , ммоль/г	1,33	1,16	0,72
	k , г ммоль ⁻¹ мин ⁻¹	0,556	1,926	0,540
	R^2	0,9989	0,9983	0,9884
Диффузия внутри зерна	q_{eq}^* , ммоль/г	1,08	0,86	0,83
	k , ммоль г ⁻¹ мин ^{0,5}	0,114	0,090	0,088
	Отрезок	0,475	0,645	0,115
	R^2	0,7078	0,4206	0,9419

* Рассчитано для $t = 90$ мин

Прямые на **рис. 21а** и **рис. 21в** не прошли через начало координат, при этом наблюдаются несколько выраженных (особенно у Pd и Au) линейных участков на разных

стадиях сорбции, поэтому можно сделать вывод, что гелевая диффузия не является основным ограничивающим фактором.

Лучше всего ($R^2 > 0,98$) экспериментальные данные описываются кинетическими моделями псевдо-второго порядка, визуализация которых представлена на **рис. 21б**. При использовании этой модели наблюдается отличная корреляция предсказанных равновесных ёмкостей с экспериментальными, что так же свидетельствует в пользу правомерности применения этой модели в данных случаях (**табл. 2б**). Уравнение псевдо-второго порядка, в отличие от остальных, позволяет учесть не только взаимодействие сорбат-сорбент, но и межмолекулярные взаимодействия сорбированных веществ. Для хлорокомплексов платины, кинетика сорбции которых описывается и другими моделями с коэффициентом детерминации выше 0,9 (гораздо лучше, чем для Au и Pd), вероятно, вклад гелевой диффузии более значителен. Кроме того, заметна близость равновесных ёмкостей извлечения хлорокомплексов палладия и золота, приведённых в **табл. 2б**, что может говорить о том, что они занимают сорбционные центры одного типа. Можно предположить, что такое соотношение равновесных ёмкостей в ряду $[AuCl_4]^- \approx [PdCl_4]^{2-} > [PtCl_6]^{2-}$ на фоне соотношения, приведённых в **табл. 25** коэффициентов распределения ($[AuCl_4]^- > [PdCl_4]^{2-} \approx [PtCl_6]^{2-}$) может быть связано с плотностями зарядов этих ионов, их геометрией, размерами их сольватных оболочек, сведения о которых приведены в **табл. 5** в разделе 1.1.4. Теоретически, менее плотно заряженные ионы, обладают меньшей гидратной «шубой» и охотнее образуют ионные пары. Среди вышеперечисленных наименьшей плотностью заряда обладает хлорокомплекс золота (примерно в 2 раза меньше, чем у остальных хлорокомплексов). Хлорокомплексы платины и палладия, несмотря на разную геометрию, обладают сопоставимыми объёмами сольватных оболочек.

Исследована зависимость константы скорости сорбции $[AuCl_4]^-$, рассчитанной по модели Хо-Маккея, от концентрации в растворе хлорид ионов, поступающих как из соляной кислоты, так и из соли (**рис. 22**), а в **табл. 27** приведены рассчитанные коэффициенты распределения (K_d , мл/г). Все экспериментальные данные в этих системах по-прежнему хорошо описываются моделью псевдо-второго порядка (все коэффициенты детерминации выше 0,996). Исходя из предположений об ионообменном характере взаимодействия $[AuCl_4]^-$ с высокоосновным анионитом ПВБХ-ВП, содержащим одну пиридиниевую группу в повторяющемся звене, выдвинем гипотезу: при увеличении концентрации хлорида, независимо от его источника, константа скорости сорбции хлорокомплекса золота будет уменьшаться.

Таблица 27. Зависимость коэффициентов распределения золота (K_d , мл/г) в растворах с разным содержанием хлорид ионов от $c_H(\text{Cl}^-)$, $c_H(\text{Cl}^-):c_H(\text{H}^+)$ и $c_H(\text{Cl}^-)/c_H(\text{Au})$. Время контакта фаз 1,5 ч. Начальная концентрация 100 мг/л. Соотношение $V_{\text{р-ра}}/m_c \approx 2300$.

В растворах HCl			В растворах 0,1М HCl с переменной концентрацией добавленного Cl ⁻			
$c_H(\text{Cl}^-)$, М	$c_H(\text{Cl}^-)/c_H(\text{Au})$	K_d , мл/г	$c_H(\text{Cl}^-)$, М	$c_H(\text{Cl}^-):c_H(\text{H}^+)$	$c_H(\text{Cl}^-)/c_H(\text{Au})$	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	$9,7 \times 10^3$	$3,0 \times 10^3$	—	—	—	—

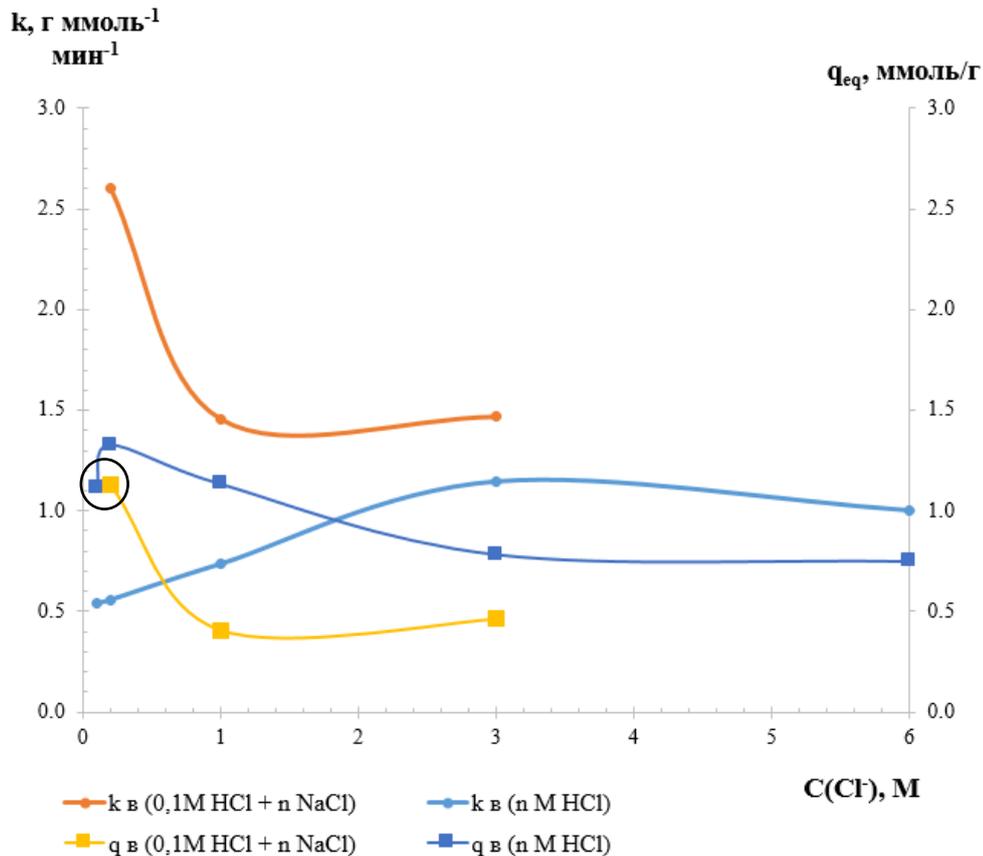


Рис. 22. Зависимость константы скорости сорбции $[\text{AuCl}_4]^-$ и равновесной ёмкости по уравнение псевдо-второго порядка от концентрации Cl^- из HCl и из 0,1М HCl + n NaCl, где $n = 0,1, 0,9$ и $2,9$ М. $V_{\text{р-ра}}/m_c \approx 2300$. Окружностью выделена область с равным содержанием HCl в растворе.

В растворах, в которых источником хлорида служила соль, а содержание соляной кислоты оставалось неизменным, можно увидеть вполне логичную картину при конкуренции $[\text{AuCl}_4]^-$ и Cl^- — снижение константы скорости сорбции $[\text{AuCl}_4]^-$ и равновесной ёмкости по нему (оранжевая и жёлтая кривые на рис. 22). Однако, в том случае, когда мы увеличиваем 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. 22**). А равновесная ёмкость по $[\text{AuCl}_4]^-$ при этом изменяется гораздо менее резко (синяя кривая на **рис. 22**) до установления максимальной константы скорости и практически не снижается после. Характер изменений полученных коэффициентов распределения, приведенных в **табл. 27**, 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^+ . Такое влияние именно концентрации HCl (а скорее даже H^+) 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.

Интересно сравнить (**табл. 28**) влияние концентрации HCl на сорбцию $[\text{AuCl}_4]^-$ на пиридиниевом сорбенте ПВБХ-ВП (в статическом и динамическом режимах) и сорбенте с алифатическим четвертичным аммониевым основанием Purolite A 400 TL из работы [80].

Таблица 28. Зависимость коэффициентов распределения $[\text{AuCl}_4]^-$ (K_d , мл/г) при извлечении на сорбенте **ПВБХ-ВП** (в динамическом и статическом режимах) и Purolite A 400 TL [80] из растворов с разной $c(\text{HCl})$. Соотношение $V_{\text{р-ра}}/m_{\text{с}} \approx 2300$.

Сорбент	Режим	$V_{\text{р-ра}}/m_{\text{с}}$, мл/г	$C_0(\text{Au})$, мг/л	$c(\text{HCl})$, М			
				0,1	1,0	3,0	6,0
ПВБХ-ВП	Динамический*	≈ 500	0,025	$5,0 \times 10^4$	$5,0 \times 10^5$	$5,0 \times 10^5$	—
	Статический	≈ 2300	100	$2,3 \times 10^4$	$1,1 \times 10^4$	$4,4 \times 10^3$	$3,0 \times 10^3$
Purolite A 400 TL	Статический	100	100	$1,0 \times 10^5$	$2,0 \times 10^4$	$9,9 \times 10^3$	$3,2 \times 10^3$

* В присутствии других БМ.

Из данных **табл. 28** (данными из **раздела 3.2.2**. это подтверждается) следует, что не найдётся раствора для десорбции всей группы с такой концентрацией хлорид-ионов, которую допустимо вводить в МС-ИСП хотя бы с проточно-инжекционным вводом.

Равновесная ёмкость в отношении хлорокомплексов осмия определена по упрощённому варианту (**уравнение 16**) из раствора с концентрацией 50 мг/л составила 78 мг/г (0,411 ммоль/г) при константе распределения $1,0 \times 10^4$ мл/г.

3.3.2.1 В динамическом режиме с фиксированным слоем сорбента

Хлорокомплекс родия $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ быстро акваатируется до $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{2-}$ и далее при разбавлении из среды хранения (конц. HCl). Как показали предварительные эксперименты, эта дальнейшая акваатация сказывается на эффективности его извлечения. В связи с этим исследовать сорбцию $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ в статическом режиме в данной сорбционной системе

бессмысленно, поэтому закономерности сорбции родия изучались только при работе с колонкой сорбента с фиксированным слоем.

Экспериментально подтверждено высокое влияние диффузии внутри зерна на эффективность извлечения $[\text{RhCl}_6]^{3-}$. На **рис. 23** показана картина, характерная для гелевой кинетики: скорость сорбции в начальный момент времени после перерыва не соответствует скорости до перерыва. К сожалению, такой способ позволяет условно отличить гелевый и плёночный кинетические режимы. Поэтому динамические выходные кривые при непрерывном пропускании растворов с разными концентрациями родия обработаны с помощью моделей Томаса, Адамса-Бохарта и Юна-Нельсона. Модель Адамса-Бохарта предполагает, что скорость сорбции ограничена стадией внешней диффузии. Модель Томаса основана на уравнении кинетики второго порядка для прямого процесса (сорбции) и кинетики первого порядка для обратного процесса (десорбции), т.е. сорбция лимитируется не только химической реакцией, но и скоростью массопереноса на границе раздела фаз с учетом влияния обратной реакции. Модель Юна-Нельсона основана на предположении, что скорость уменьшения вероятности сорбции для каждой молекулы сорбата пропорциональна вероятности сорбции и вероятности прохода сорбата через колонку с сорбентом. Экспериментальные выходные кривые сорбции хлорокомплекса родия представлены на **рис. 24**, а рассчитанные параметры в **табл. 29**.

Таблица 29. Параметры динамической сорбции Rh, рассчитанные по моделям Томаса, Адамса-Бохарта и Юна-Нельсона ($m(\text{сорбента}) = 0,02$ г; скорость прокачивания 2 мл/мин).

Модель	Параметр	$C_0(\text{Rh}), \text{ ммоль/л}$			
		0,005	0,010	0,051	0,098
Томаса	$q_0, \text{ ммоль/г}$	9,0	19,7	71,1	165,2
	$k_T, \text{ л ммоль}^{-1} \text{ мин}^{-1}$	34,37	15,97	4,01	2,34
	R^2	0,9286	0,9703	0,9622	0,9795
Адамса-Бохарта	$q_0, \text{ ммоль/г}$	0,011	0,022	0,089	0,149
	$N_0, \text{ ммоль/л}$	1,5	3,0	11,9	19,9
	$k_{AB}, \text{ л ммоль}^{-1} \text{ мин}^{-1}$	-30,81	-13,71	-3,17	-1,55
	R^2	0,9140	0,9586	0,9348	0,9372
Юна-Нельсона	$q_0, \text{ ммоль/г}$	0,018	0,039	0,142	0,229
	$k_{YN}, \text{ мин}^{-1}$	0,176	0,161	0,204	0,230
	$\tau, \text{ мин}$	19,6	18,7	13,9	10,4
	R^2	0,9296	0,9703	0,9631	0,9759

На выходных кривых на **рис.24** не наблюдается переломной точки, характерной для таких кривых, после которой начинается резкое увеличение концентрации не сорбировавшегося вещества в проскоке, с последующим выходом на насыщение. Вместо этого даже при довольно высокой начальной концентрации наблюдается довольно плавное увеличение концентрации родия в проскоке. Коэффициенты распределения ($K_d, \text{ мл/г}$) родия при соотношении $V_{p-pa}/m_c \approx 1250$ составили: $1,5 \times 10^4$ при извлечении из раствора с

концентрацией 0,5 мг/л Rh; $1,3 \times 10^4$ — для 1,0 мг/л Rh; $4,9 \times 10^3$ — для 5,2 мг/л Rh; $1,2 \times 10^3$ — для 5,2 мг/л Rh. К сожалению, достичь в условиях этого эксперимента насыщения сорбента не получилось. В условиях эксперимента с прерыванием контакта фаз при начальной концентрации родия 0,07 ммоль/л насыщения практически удалось достичь при содержании аналита равного 0,127 ммоль/г сорбента.

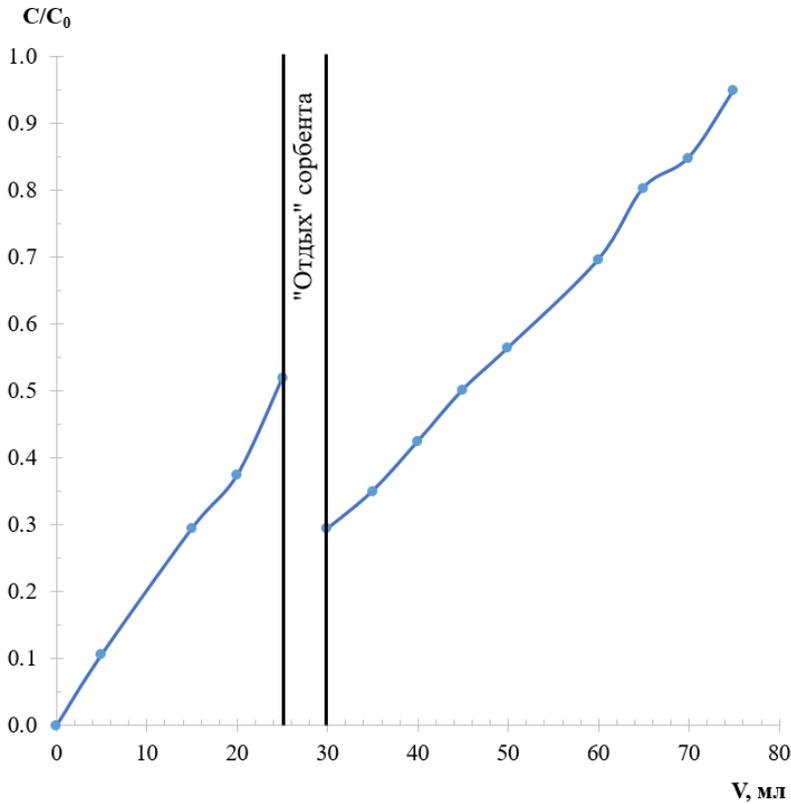


Рис. 23. Зависимость доли проскока Rh от объема пропущенного раствора через колонку с сорбентом ПВБХ-ВП. Начальная концентрация родия 7,2 мг/л. Скорость потока 2 мл/мин. 0,2М HCl. Объем слоя сорбента 150 мм³

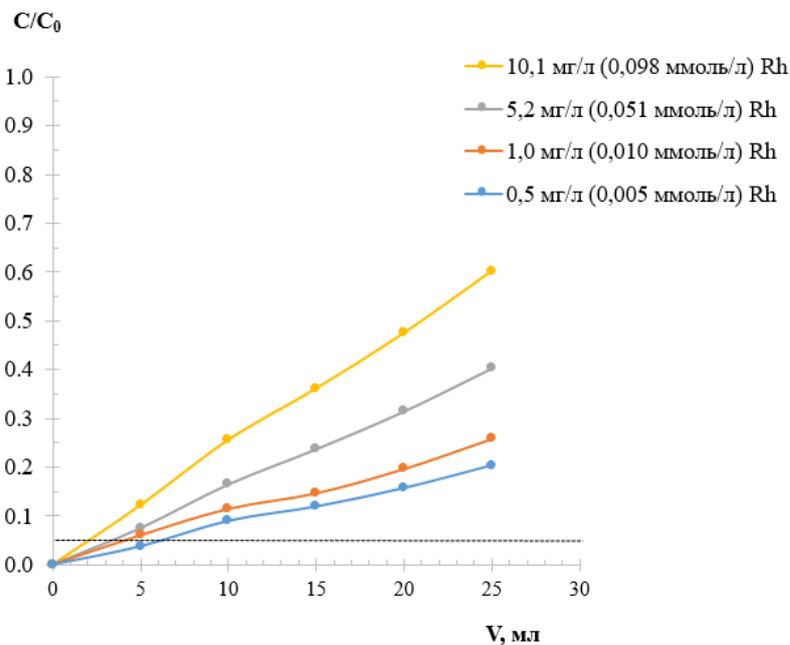


Рис. 24. Выходные динамические кривые сорбции Rh в условиях постоянной скорости потока раствора через колонку (2 мл/мин) с постоянной толщиной слоя сорбента ПВБХ-ВП. 0,2М HCl. Скорость потока 2 мл/мин. Объем слоя сорбента 150 мм³

При аппроксимации полученных экспериментальных данных всеми моделями, представленными в табл. 29, коэффициенты детерминации оказались выше 0,91. Тем не

менее, использование модели Томаса, которая обычно хорошо работает для моделирования хемосорбции, приводило к нереалистично высоким расчётным полным ёмкостям сорбента для всех начальных концентраций, что говорит о бóльшей роли диффузионных процессов. В среднем, наиболее высокие коэффициенты детерминации были получены при использовании модели Юна-Нельсона.

Как было сказано ранее в **разд. 1.1.4**, $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ — крупные, быстро акватируемые ионы, чья «гидратная шуба» может затруднять их взаимодействие непосредственно с сорбционными центрами. Согласно литературным данным [193, 194], $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ гораздо прочнее связан с первой и второй гидратными оболочками, чем $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, что может быть объяснением трудностей взаимодействия именно с предполагаемыми сорбционными центрами, а потому и значительно большего влияния диффузии при извлечении комплексов родия, чем платины. Кроме того, помимо сорбции, в растворе происходит конкурирующий процесс — аквация $[\text{RhCl}_6]^{3-}$. Рассчитанная с использованием модели Юна-Нельсона константа скорости сорбции $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ из 0,2М HCl составила от $1,6 \times 10^{-1}$ до $2,3 \times 10^{-1}$ мин⁻¹, что сопоставимо с константой скорости аквации k_{65} , величина которой в 0,1М HCl составляет от $1,1 \times 10^{-1}$ до $5,5 \times 10^{-1}$ мин⁻¹ по различным оценкам.

Предсказанные по модели Юна-Нельсона ёмкости по $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ значительно ниже, чем для хлорокомплексов $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, и тем более $[\text{AuCl}_4]^-$ и $[\text{PdCl}_4]^{2-}$. В качестве рассчитанной ПДСЕ в отношении $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ можно условно принять значение, полученное с помощью модели Юна-Нельсона — 0,229 ммоль/г (23,6 мг/г). Максимальное содержание, которое получали экспериментально (без прерывания), составило 9,1 мг/г или 0,088 ммоль/г. ПДСЕ некоторых элементов, рассчитанная в упрощённом варианте по **уравнению 17**, составила для осмия 74 мг/г или 0,389 ммоль/г, для рутения не менее 12,4 мг/г или 0,112 ммоль/г, для иридия 0,130 ммоль/г.

Поскольку рабочие концентрации БМ в растворах разложения основных и ультраосновных горных пород предполагаются значительно ниже, чем в описанных выше случаях, более подробного исследования не проводилось.

3.3.2 Предположения о механизме сорбции БМ на пиридиниевых сорбентах

Формы БМ в растворах в условиях эксперимента, а также размеры ионов и их гидратных оболочек и соотношение их с предположением о возможном механизме извлечения приведены в **табл. 5** в **разд. 1.1.4**. Предполагается, что менее плотно заряженные ионы, обладающие менее крупной гидратной оболочкой, охотнее образуют ионные пары [58, 62, 210, 211, 243].

Как видно из **табл. 30**, Os, Pt, Pd и Au сохраняют более высокие коэффициенты распределения при более высоком избытке HCl. В то же время наблюдаются в принципе

более высокие коэффициенты распределения для Ir, Pt, Pd и Ru на сорбенте **ПВБХ-ВП** в этих диапазонах соляной кислоты, чем для этих же аналитов на коммерческих сорбентах с четвертичным аммонийным основанием в составе, рассмотренных на примере BioRad AG 1x8 и Purolite A-400TL в **разд. 3.2.2**.

Таблица 30. Рабочие диапазоны $c(\text{HCl})$ в растворах при извлечении БМ (10-25 мкг/л каждого) на сорбенте **ПВБХ-ВП**, сопоставленные с предположением о механизме сорбции. $V_{\text{p-ра}}/m_{\text{с}} \approx 500$.

БМ	K_d , мл/г	Рабочий диапазон сорбции по HCl, М	Максимальное соотношение $\frac{c_{\text{H}}(\text{HCl})}{c_{\text{H}}(\text{БМ})}$	Экспериментальные значения ёмкости, ммоль/г	Предположение о механизме
Rh(III) *[IrCl ₆] ²⁻	$\sim 1,6 \times 10^4$ $\sim 5,0 \times 10^4$	0,1-1 0,1-1	5×10^3 $7,7 \times 10^3$	$\geq 0,09$ $\geq 0,13$	Преимущественно ионообменный, большая роль диффузии внутри зерна
Ru(IV)	$\sim 1,0 \times 10^4$	0,1-2	$2,0 \times 10^4$	$\geq 0,11$	Преимущественно ионообменный
Os (III или IV) [PtCl ₆] ²⁻ [PdCl ₄] ²⁻ [AuCl ₄] ⁻	$7,8 \times 10^3 \rightarrow 5,0 \times 10^5$ $5,0 \times 10^4 - 5,0 \times 10^5$ $5,0 \times 10^4 - 5,0 \times 10^5$ $5,0 \times 10^4 - 5,0 \times 10^5$	0,1-3 ** 0,1-3 ** 0,1-3 ** 0,1-3 (6)	$2,3 \times 10^4$ $2,3 \times 10^4$ $1,3 \times 10^4$ $4,7 \times 10^4$	0,41 0,72 1,17 1,31	Более сильное взаимодействие?

*В растворах разложения после сплавления в штейн предполагается этот комплексный ион.

** При концентрации выше 3М HCl не проверяли.

Хотя структура сорбента **ПВБХ-ВП** не предполагает возможности вхождения атома азота во внутреннюю координационную сферу БМ, не исключена возможность образования неких внешнесферных комплексов. Для проверки данной гипотезы выполнены следующие исследования:

- Спектрофотометрия растворов хлорокомплексов БМ с модельными реагентами в УФ и видимом диапазоне;
- ИК-спектроскопия сорбента до и после сорбции золота (поскольку сорбент обладает самой высокой ёмкостью именно в отношении комплексов золота, что позволяет получить его достаточно высокое содержание для исследования);
- ЭПР спектроскопия раствора [IrCl₆]²⁻ с модельным реагентом;
- ЯМР спектроскопия комплексов БМ с модельным реагентом в растворе.

3.3.3 ЭСП в УФ и видимом диапазоне растворов хлорокомплексов БМ с реагентами, репрезентующими состав повторяющегося звена сорбента

Структурные формулы модельных реагентов приведены в разд. 2.1 на рис. 12. В качестве моделей повторяющегося звена выбраны N-пропил-4-поливилпиридиний бромид (N-П-4-ПВП) и N-бензилпиридиний бромид (N-БП). N-БП выбран в качестве отображения пиридиниево-бензильной части повторяющегося звена сорбентов ПVBX-ВП и ВПКДХ, а N-П-4-ПВП представляет собой растворимый полимер, содержащий пиридиниевую группу с четвертичным атомом азота, которая предполагается основным сорбционным центром в пиридиниевых сорбентах. Кроме того, поскольку взаимодействия с полимерными структурами и их низкомолекулярными аналогами могут значительно отличаться, N-П-4-ПВП выбран в том числе и для учета наличия влияния полимерной цепи.

В спектрах N-БП и N-П-4-ПВП можно выделить полосы поглощения π - π^* переходов в кольце с максимумами 259 и 258 нм, соответственно (рис. 25). Это согласуется с литературным данным [212] спектров поглощения чистого пиридина 256 нм в кислых растворах ($\epsilon = 5,32 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$).

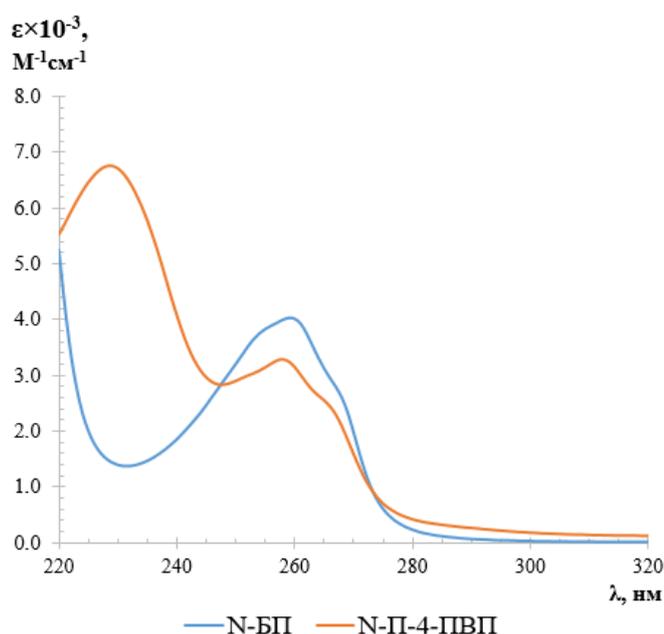


Рис. 25 ЭСП в УФ области чистых модельных реагентов в 0,2-1,0М НСl.

Небольшой сдвиг можно объяснить тем, что модельные реагенты являются N-замещёнными производными пиридина. Кроме того, в спектре N-П-4-ПВП наблюдается полоса поглощения 229 нм, которая характерна для C=C (π - π^*) в ароматическом кольце [213]. В видимой области оба модельных реагента не имеют полос поглощения.

На рис. 26 приведены спектры $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ в избытке N-П-4-ПВП.

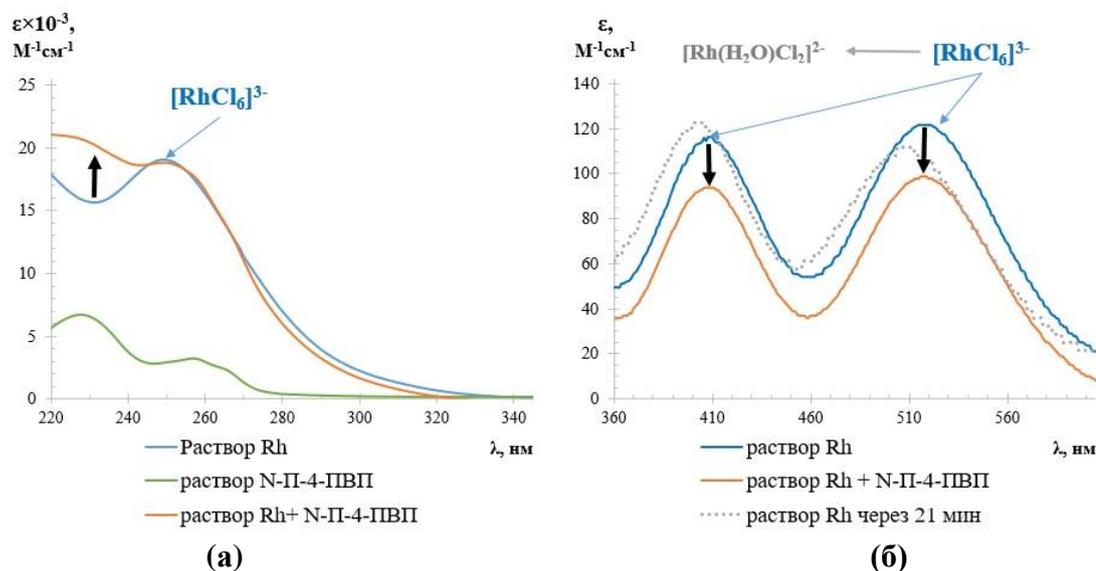


Рис. 26. ЭСП в (а) УФ и (б) видимой области индивидуальных растворов Rh и N-П-4ПВП и их смеси в 1,0М HCl.

Учитывая только наличие небольшого гипохромного эффекта у полос поглощения с максимумами, характерными для $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ (518 и 410 нм), и гиперхромного в области 230 нм, можно сделать вывод о достаточно слабом взаимодействии хлорокомплекса родия и пиридинового кольца. Отдельно стоит отметить, что гипохромный эффект при 518 и 410 нм, по всей видимости, не связан с акваацией хлорокомплекса родия. Как уже упоминалось в разд. 1.1.4, в случае замены хлорид-иона во внутренней координационной сфере исходного комплекса $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ на молекулу воды в спектрах должен быть гипсохромный сдвиг, который и наблюдается для экспериментально полученного спектра, нанесённого пунктиром на рис. 26(б).

На рис. 27 приведены электронные спектры поглощения палладия с модельным линейным полимером N-П-4-ПВП в солянокислой среде.

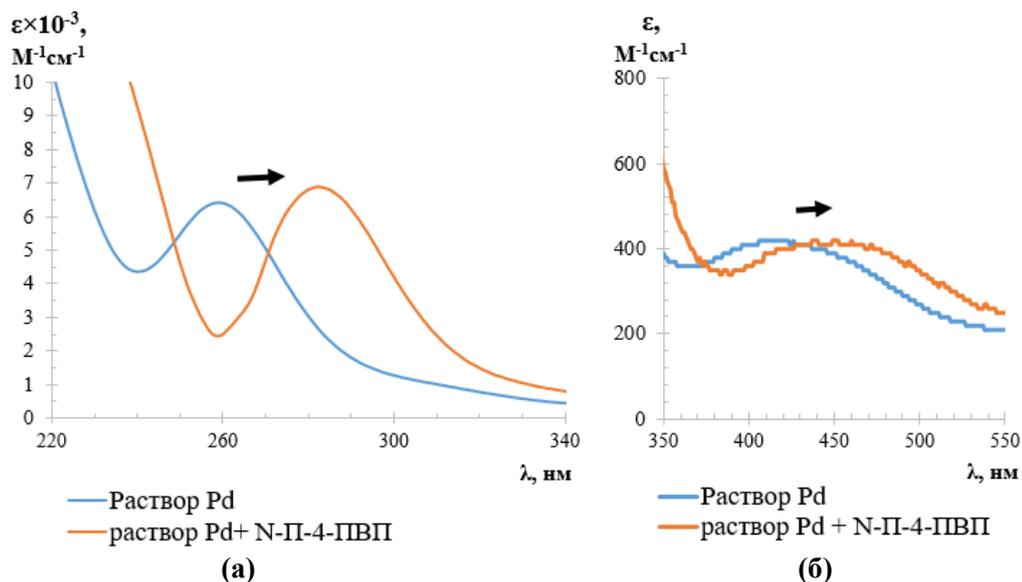


Рис. 27. ЭСП в (а) УФ и (б) видимой области растворов Pd с N-П-4ПВП в 0,2М HCl.

Спектр исходного раствора палладия в солянокислой среде (голубая кривая на **рис. 27**) вполне соответствует спектру некоторой равновесной смеси $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ [52]. В спектре палладия с **N-Π-4ΠВП** (оранжевая кривая на **рис. 27**) наблюдается батохромный сдвиг в УФ и видимой области. Данный сдвиг нельзя связать с процессами акватации хлорокомплекса палладия, так как в этом случае был бы значительный сдвиг в коротковолновую область, как уже упоминалось в **разд. 1.1.4**. Таким образом, изменения в спектре, представленные на **рис. 27**, вызваны взаимодействием с полимером **N-Π-4ΠВП** и свидетельствует в пользу более прочной связи хлорокомплекса палладия с поликатионом, чем у хлорокомплекса родия. Видимого осадка при этом в системе не наблюдалось даже через 24 часа, хотя и присутствовало заметное снижение оптической плотности.

В случае регистрации спектров поглощения использовался раствор осмия, хранившийся в темноте в 10М HCl значительно больше года, поэтому в спектрах на **рис. 28** не наблюдается дублета с максимумами при 334-335 и 370 нм, характерного для свежего раствора $[\text{OsCl}_6]^{2-}$ (пример спектра приведён в **разд. 1.1.4** на **рис. 3** кривая 1), но нет и характерной для свежего раствора $[\text{Os}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^-$ единственной полосы поглощения при 344 нм (пример спектра приведён в **разд. 1.1.4** на **рис. 3** кривая 2).

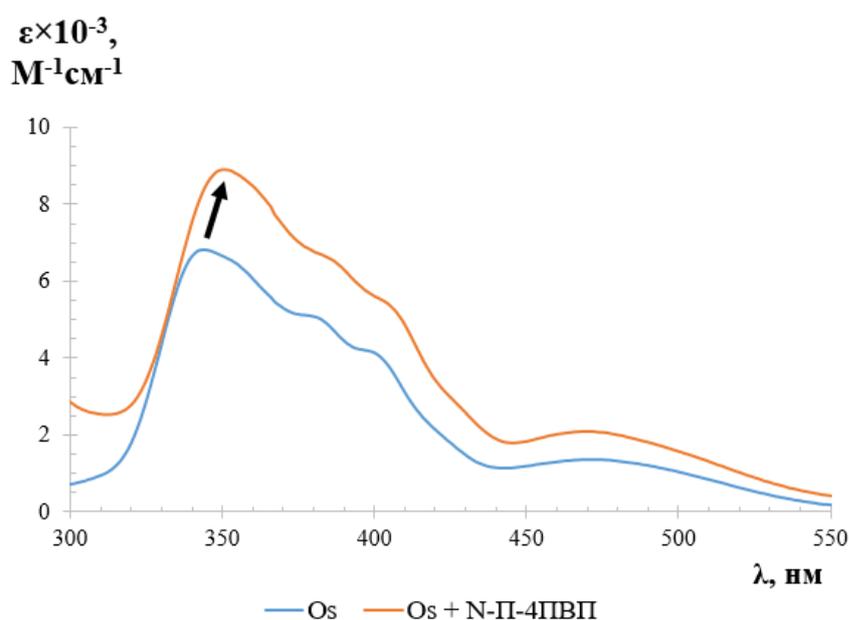


Рис. 28. ЭСП в УФ и видимой области растворов Os с избытком **N-Π-4ΠВП** в 0,2М HCl.

В спектре поглощения раствора осмия в 0,2М HCl на **рис. 28** присутствует широкая полоса с максимумом при 344 нм и двумя плечами в области ~375-380 нм и ~400 нм, что свидетельствует в пользу нахождения в растворе нескольких комплексов: вероятно, $[\text{OsCl}_6]^{2-}$ и с преобладанием $[\text{Os}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^-$, возможно, в присутствии более аквазированных

хлорокомплексов, например, $[\text{Os}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]$. Для $[\text{OsCl}_6]^{2-}/[\text{Os}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^-$ заметно изменение в спектре поглощения именно в присутствии избытка **N-П-4ПВП** (рис. 28) и отсутствуют какие либо изменения в спектрах поглощения в присутствии избытка **N-БП**. Кроме небольшого батохромного сдвига (6-7 нм) и гиперхромного эффекта в спектре поглощения раствора осмия с **N-П-4ПВП**, в пользу более сильного взаимодействия с поликатионом свидетельствует самое быстрое выпадение осадка среди растворов БМ с **N-П-4ПВП** (всего через 1,5 ч). Отдельно стоит отметить, что индивидуальные растворы реагентов: пиридиниевых производных и изученных комплексов БМ (кроме $[\text{RhCl}_6]^{3-}$) в условиях эксперимента достаточно стабильны во времени.

Две полосы в спектре поглощения в видимой области исходного раствора иридия на рис. 29 соответствует комплексному иону $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ и согласуются с литературными данными. В случае $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ в спектрах с **N-П-4-ПВП** (оранжевая кривая на рис. 29) виден как батохромный сдвиг с 488–489 нм до 492–493 нм, сужение плато с 416–438 нм до 433–437 нм с более выраженным максимумом по сравнению со спектром индивидуального раствора $[\text{IrCl}_6]^{2-}$, так и гиперхромный эффект в указанных областях. В спектрах чистых аквахлорокомплексов Ir и в смеси с **N-БП** не проявляется этих же эффектов. Можно предположить образование более прочных соединений $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ с поликатионом, чем в случае $[\text{RhCl}_6]^{3-}$. При этом отсутствие такого образования пар между модельным соединением и аквахлорокомплексами Ir могло бы объяснить проблему с сорбцией из стандартного раствора, в котором уже установилось равновесие хлоро- и аквахлорокомплексов данного анализата.

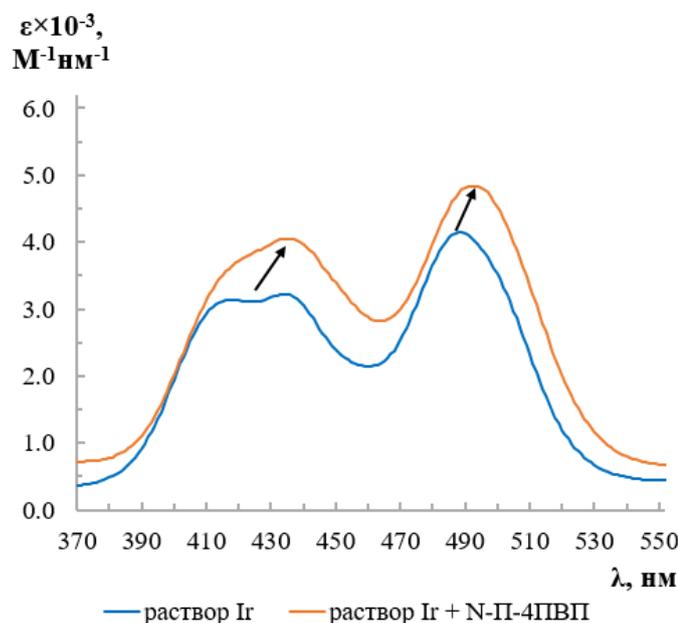


Рис. 29. ЭСП в видимой области растворов $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ самого по себе и с избытком **N-П-4ПВП** в 0,2М HCl.

Приведённый на **рис. 30** (голубая кривая) спектр поглощения в УФ области свежеразбавленного раствора Pt согласуется с литературными данными, представленными в **разд. 1.1.4**, и характерен для $[\text{PtCl}_6]^{2-}$. Как и для хлорокомплексов палладия, в спектрах $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ с низкомолекулярным аналогом **N-БП** (**рис. 30а**) виден незначительный гиперхромный эффект по сравнению с полосой поглощения индивидуального раствора хлорокомплекса платины 262 нм. В спектрах платины с **N-П-4-ПВП** (**рис. 30б**) виден также батохромный сдвиг с 262 нм на 268 нм. Первое время наблюдается некоторый гиперхромный эффект в этой области, но уже через полчаса значения оптической плотности заметно становятся даже ниже, чем для раствора платины без полимера, а спустя 10 часов в растворе платины с **N-П-4-ПВП** наблюдается осадок.

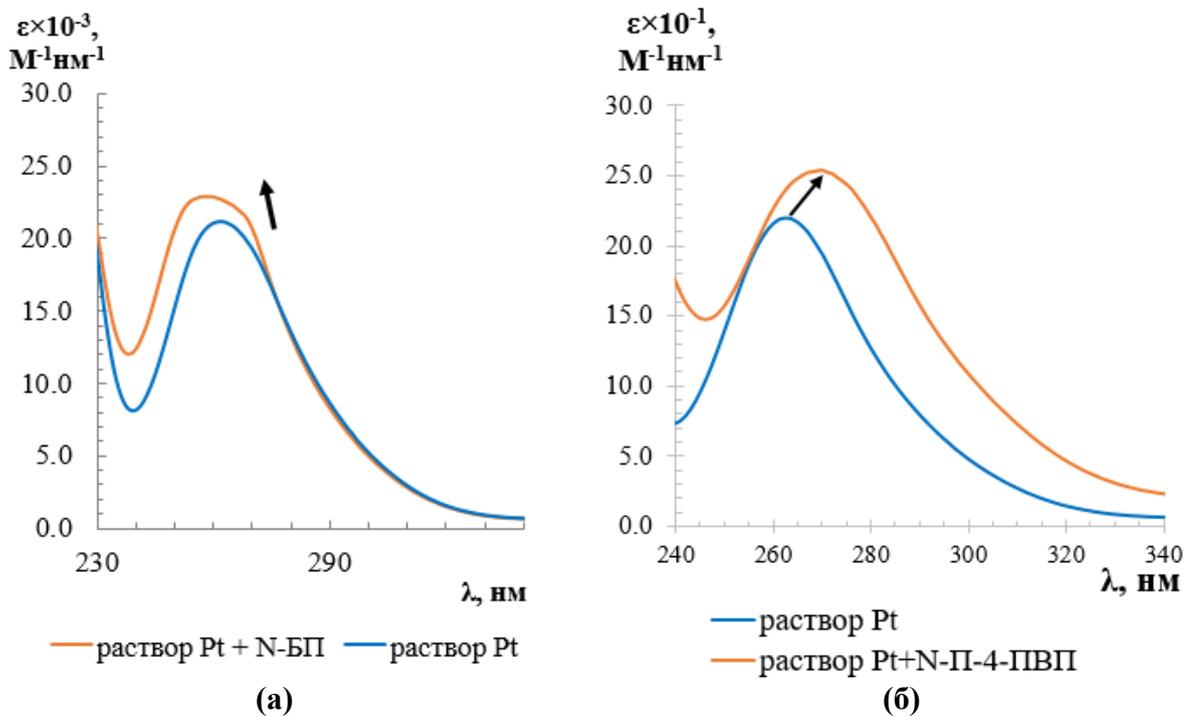


Рис. 30. ЭСП в УФ области растворов $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ с (а) **N-БП** и (б) **N-П-4ПВП** в 0,2М HCl.

В спектрах $[\text{AuCl}_4]^-$ с обоими модельными реагентами наблюдался батохромный сдвиг: в случае с **N-БП** на 3 нм (**рис. 31а**), в то время как с поликатионом **N-П-4-ПВП** наблюдается более сильный батохромный сдвиг (на 16-17 нм) (**рис. 31б**). Выпадение осадка более чем через 10 часов также наблюдалось.

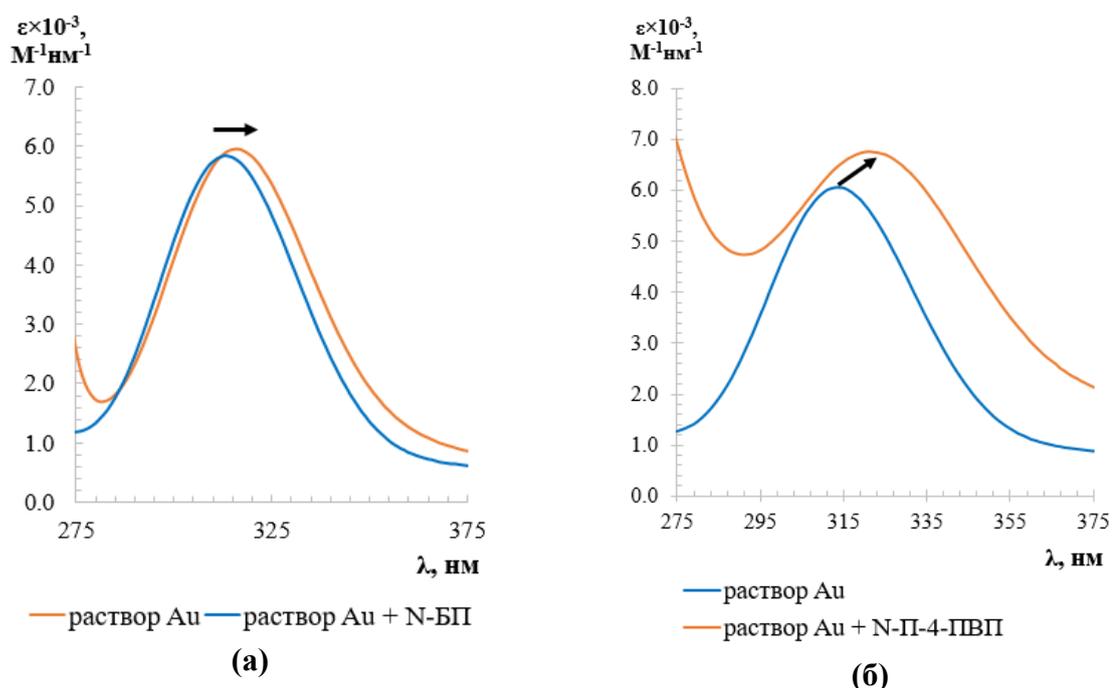


Рис. 31. ЭСП в УФ и видимой области растворов $[\text{AuCl}_4]^-$ с **(а)** **N-БП** и **(б)** **N-П-4ПВП** в 0,2М HCl.

Причиной батохромного сдвига в спектрах ионных жидкостей, а поликатион **N-П-4ПВП** к таковым относится, может быть изменение полярности раствора, изменения вязкости из-за образования микроструктур, образование ионных связей и увеличения силы катион-анионного взаимодействия [213-218].

Этот батохромный сдвиг (например, в случае $[\text{AuCl}_4]^-$) вполне конечен и максимальное изменение полосы поглощения (18 нм) наступает при мольном соотношении $[\text{AuCl}_4]^- : \text{N-П-4ПВП} = 1 : 2,5$ (при концентрации золота 0,1 мМ), дальнейшее увеличение концентрации **N-П-4ПВП** на положении максимума хлорокомплекса уже не сказывается. Такие изменения в спектрах свидетельствуют в пользу образования контактных (без участия молекул растворителя) ионных пар с поликатионом, в некоторых случаях с выделением в отдельную фазу (характерно для комплексов Au, Os, Pt). Похожие закономерности для хлорокомплексов ионов металлов наблюдали в работе с алифатическими ионными жидкостями [216].

3.3.4 ЭПР исследования взаимодействия $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ с пиридиниевым поликатионом

Регистрацию спектров (**рис. 32**) проводили в стеклющемся при замерзании растворителе, чтобы добиться равномерного распределения исследуемых структур по ампуле.

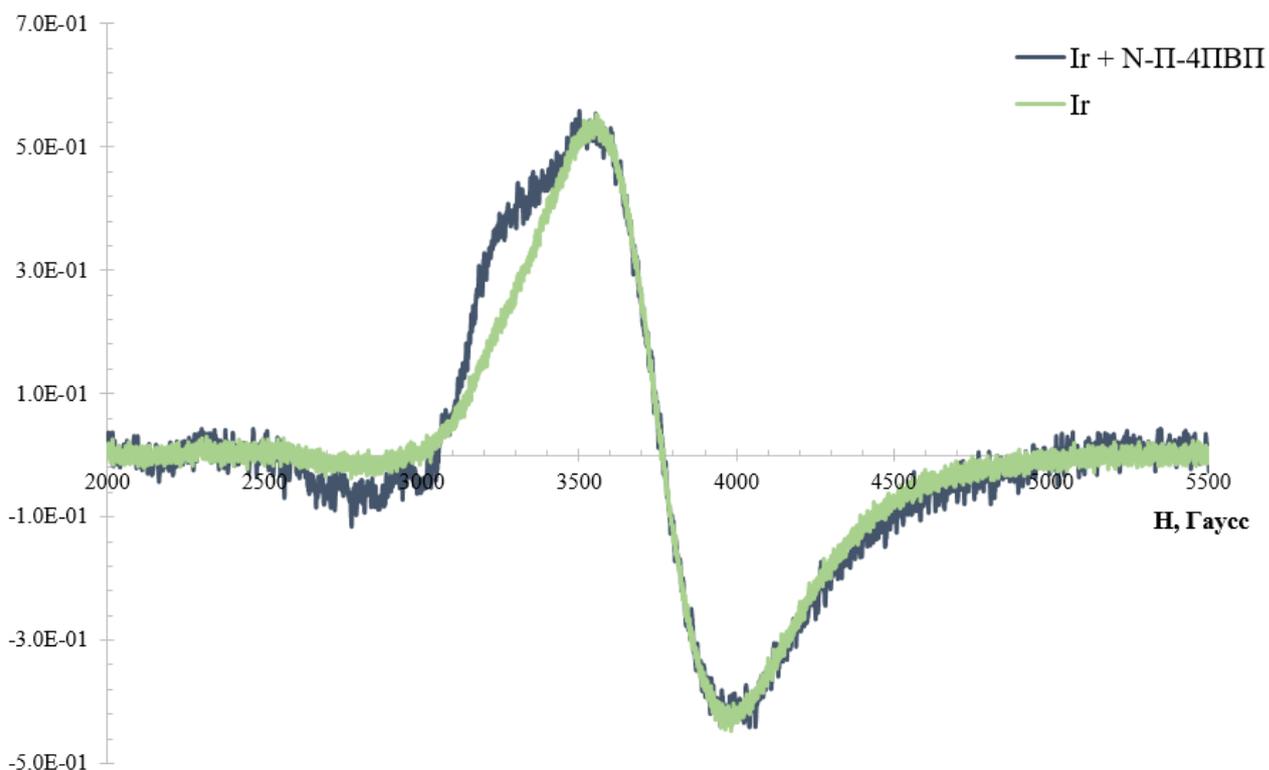


Рис. 32. ЭПР спектры (92°K) $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ и $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ в смеси с **N-P-4ПВП**.

Спектр исходного раствора $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ отлично согласуется с литературными данными [21]. Появившееся в спектре иридия с полимером плечо, может свидетельствовать о нарушении симметрии g-тензора комплекса.

3.3.5 ЯМР исследования растворов хлорокомплексов БМ с пиридиновым поликатионом

На **рис. 33** приведены ^1H ЯМР спектры полимера **N-P-4ПВП**, растворённого в D_2O , DMCO-d_6 , DMCO-d_6 с разными концентрациями DCl , а в **табл. 31** приведены соответствующие значения химических сдвигов основных интересующих участков (a и a' , b и b' , c), а также приведено сравнение изменений химических сдвигов с разными противоионами. Полученные спектры (**рис. 33**) согласуются с литературными данными для замещённых по азоту поливинилпиридиновых полимеров [218-220]. На **рис. 34** приведены примеры ^1H ЯМР спектров **N-P-4ПВП** с бромидом калия и хлорокомплексами БМ (на примере $[\text{PtCl}_6]^{2-}$). На **рис. 35** приведён ^{195}Pt ЯМР спектр $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ при титровании полимером **N-P-4ПВП**.

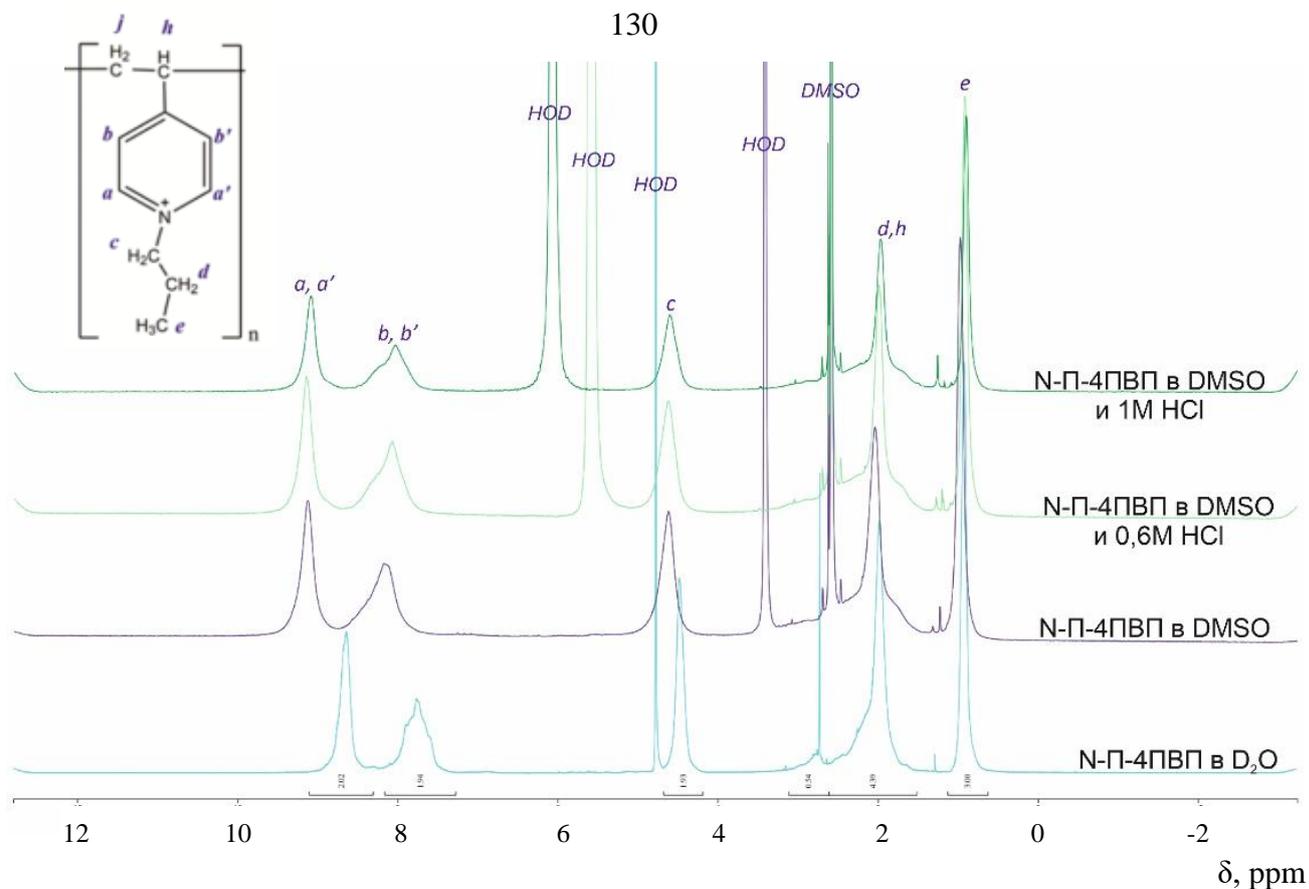


Рис. 33. ^1H ЯМР спектры полимера **N-Π-4ΠВΠ** в D_2O , DMCO-d_6 , DMCO-d_6 с разными концентрациями DCl .

Таблица 31. Изменения химических сдвигов в ^1H ЯМР спектрах поливинилпиридиениевых ионных жидкостей. Серым выделена среда, в которой регистрировали ЯМР спектры при ЯМР титровании.

Катион	Анион	Среда	$\Delta\delta$ (a-b)	$\Delta\delta$ (b-c)	δ (a,a')	δ (b,b')	δ (c)
N-Π-4ΠВΠ	Cl^-	D_2O	0,88	3,27	8,63	7,75	4,48
N-Π-4ΠВΠ	Cl^-	DMCO-d_6	0,97	3,55	9,12	8,15	4,60
N-Π-4ΠВΠ	Cl^-	DMCO-d_6 в 0,6M DCl	1,07	3,45	9,13	8,06	4,61
N-Π-4ΠВΠ	Cl^-	DMCO-d_6 в 1M DCl	1,05	3,42	9,07	8,02	4,60
N-Π-4ΠВΠ	Br^-	DMCO-d_6 в 1M DCl	1,04	3,43	9,07	8,02	4,60

Согласно литературным данным [227], четвертичные пиридиновые производные (пусть и в меньшей степени, чем не замещённые по азоту) склонны образовывать водородные связи в воде типа: пиридиний---НОН---X; в то время как DMCO будет сольватировать молекулы четвертичных пиридиновых производных. В смесях $\text{DMCO} : \text{H}_2\text{O}$ с увеличением доли воды, увеличивается образование водородных связей.

К сожалению, в D_2O (даже в присутствии 1M DCl), устойчивые по отдельности хлорокомплексы БМ и **N-Π-4ΠВΠ**, при смешивании практически моментально выпадают в осадок. В качестве эксперимента один такой осадок был отделён и растворён в DMCO-d_6 ,

а затем для него зарегистрирован ЯМР спектр, чтобы убедиться, что оба компонента (полимер и хлорокомплекс) перешли в раствор. В дальнейшем все спектры снимали в ДМСО-d6 в 1М DCl, предварительно по отдельности растворив компоненты. В ^1H ЯМР спектрах **N-II-4ПВП** с увеличением концентрации $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ (и с другими хлорокомплексами БМ аналогично) наблюдалось некоторое смещение химического сдвига атомов водорода, входящих в π -систему пиридиниевого кольца и в состав CH_2 -группы, непосредственно связанной с атомом азота, в сторону сильного поля, чего не наблюдалось даже при добавлении тридцатикратного избытка Br^- . Согласно литературным данным [221], сдвиги в сторону сильных полей для водородов ароматического кольца в четвертичном пиридиниевом производном наблюдали при замене противоиона с Br^- на PF_6^- и объясняли это формированием водородных связей с противоионом. При исследовании формирования водородных связей типа $\text{MeL}---\text{HA}$ (где $\text{L} = \text{CO}, \text{NO}, \text{Cl}, \text{N}_2$) типично изменение химического сдвига 0,05-0,5 ppm [222].

В ^1H ЯМР спектрах при значительных избытках хлорокомплексов благородных металлов наблюдалось расщепление сигналов, соответствующих атомам водорода в пиридиниевом кольце, что может свидетельствовать в пользу неравноценности пиридиниевых колец при взаимодействии с хлорокомплексом БМ, например, из-за нерегулярной структуры полимера.

В ^{195}Pt ЯМР спектре исходного раствора $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ видны (**рис. 35**) характерные тонкие структуры, согласующиеся с литературными данными. Наблюдаемое постепенное смещение сигнала от $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ в сторону сильного поля при увеличении концентрации поликатиона и исчезновение тонких структур ЯМР спектра не может быть связано с акваацией комплекса $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ до $[\text{PtCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^-$. В случае появления $[\text{PtCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^-$, согласно литературным данным [56, 252], наблюдаются одновременно два сигнала: сигнал $[\text{PtCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^-$ в слабом поле, который постепенно увеличивается, и сигнал $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, который постепенно уменьшается. Таким образом, смещение сигнала от $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, наблюдаемое в ^{195}Pt ЯМР спектрах на **рис. 35**, вызвано именно взаимодействием с **N-II-4ПВП**, а уширение сигнала, ведущее к исчезновению тонких структур типично для взаимодействий с полимерными реагентами.

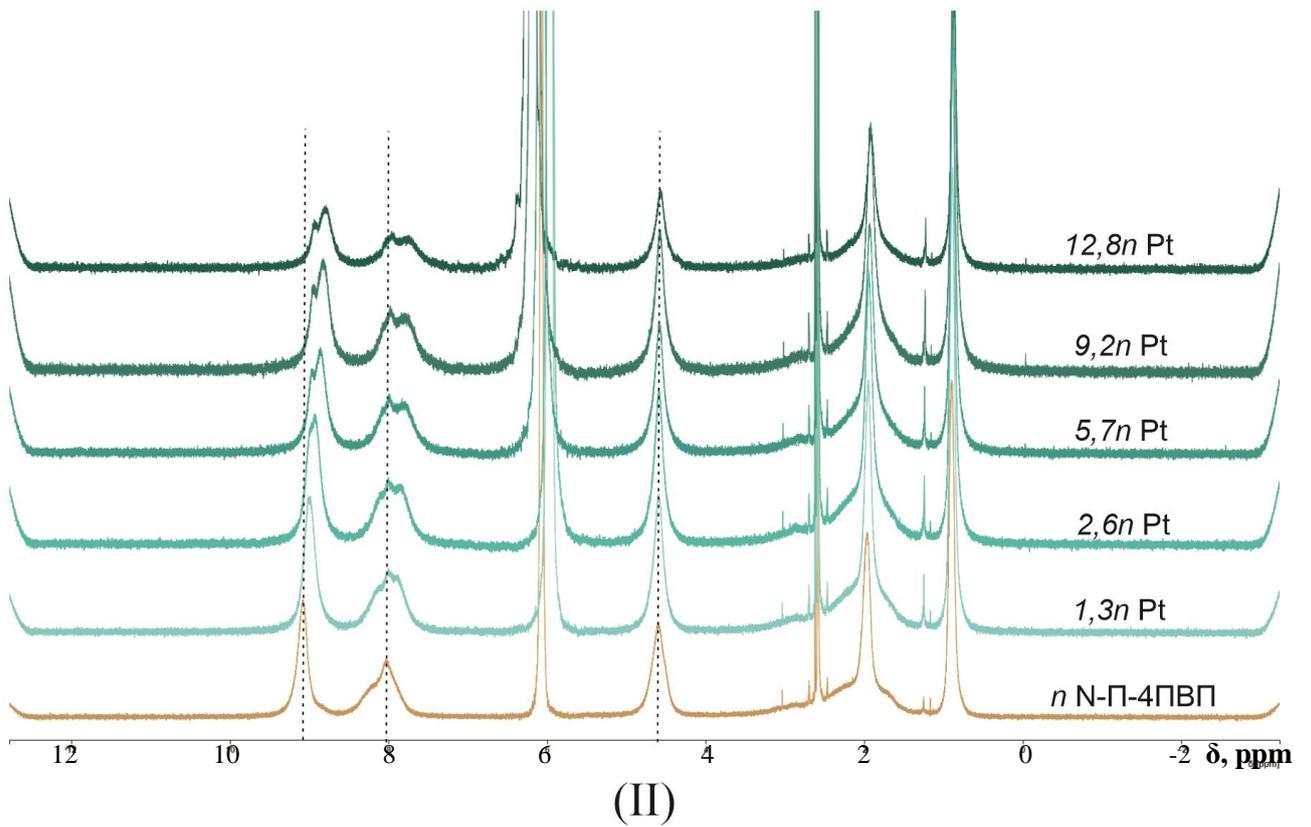
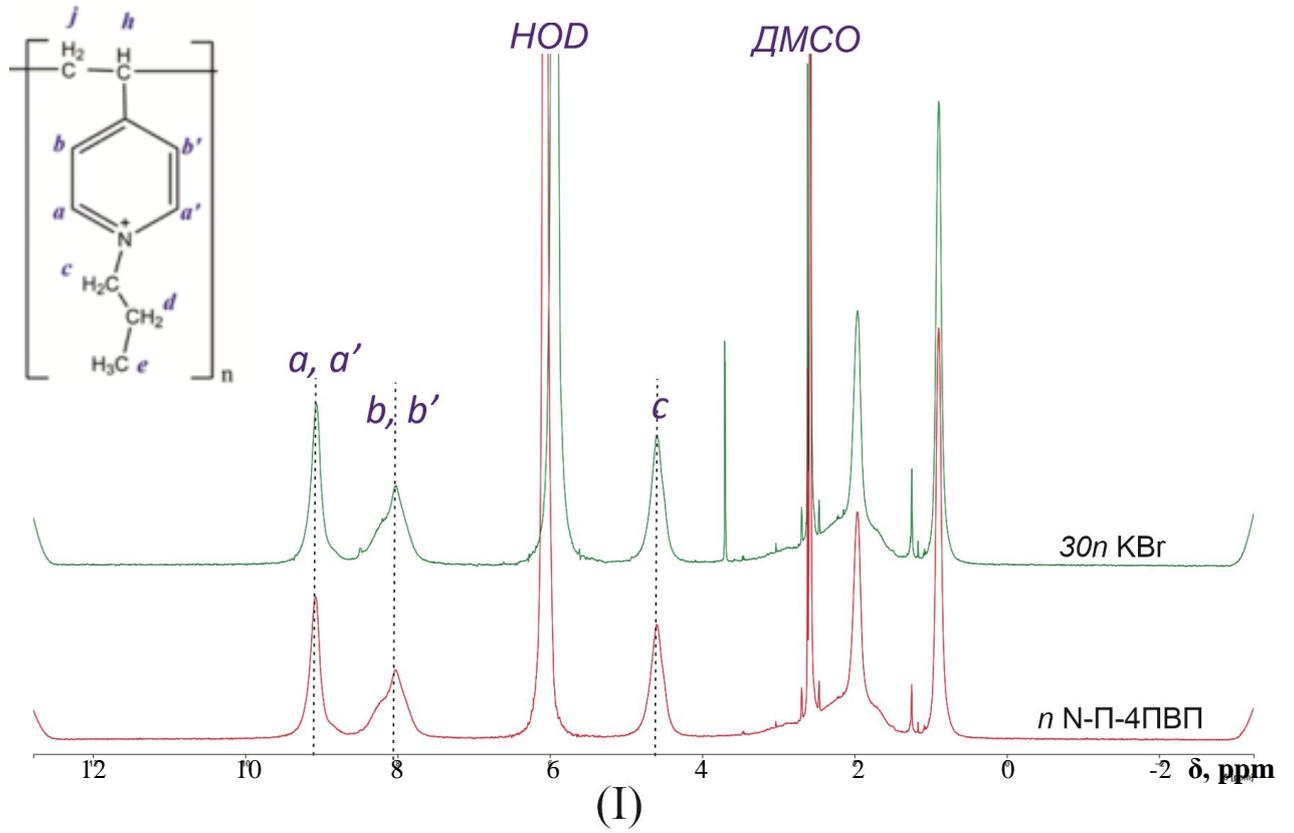


Рис. 34. ^1H ЯМР спектры поликатиона **N-П-4ПВП** в DMSO-d_6 с 1M DCl : (I) с 30-кратным избытком KBr ; (II) с последовательным увеличением избытка $[\text{PtCl}_6]^{2-}$.

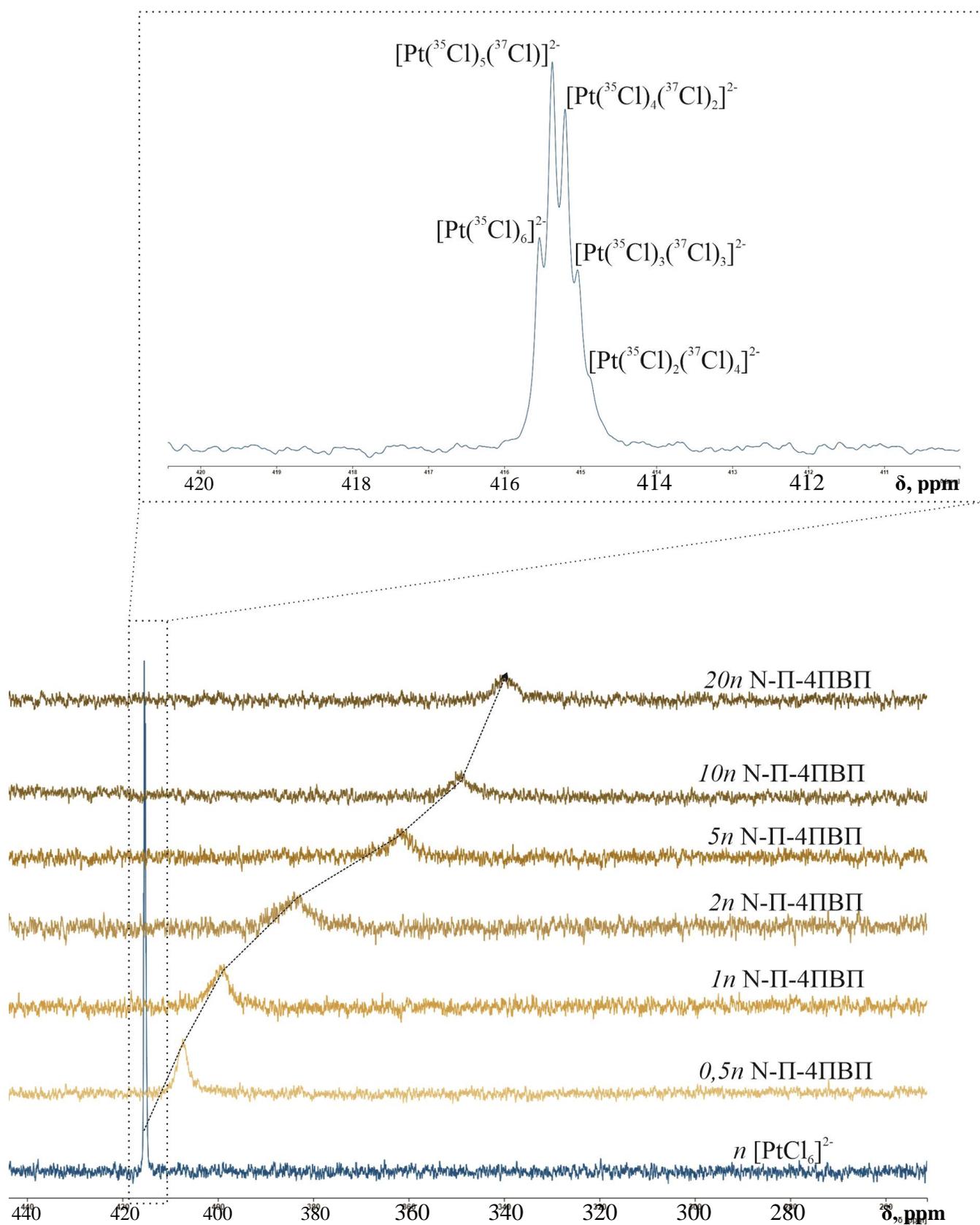


Рис. 35. ^{195}Pt ЯМР спектры $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ самого по себе и при титровании полимером N-Π-4ПВП в ДМСО-d6 с 1M DCl.

По полученным в процессе ЯМР титрования спектрам рассчитаны константы диссоциации для соединений поликатиона с хлорокомплексами БМ и изменения свободной

энергии Гиббса. На **рис. 36** приведены зависимости изменения химического сдвига от соотношения Pt : N-П-4ПВП в ^1H ЯМР спектрах (**рис.36а**) и N-П-4ПВП : Pt в ^{195}Pt ЯМР спектрах (**рис. 36б**).

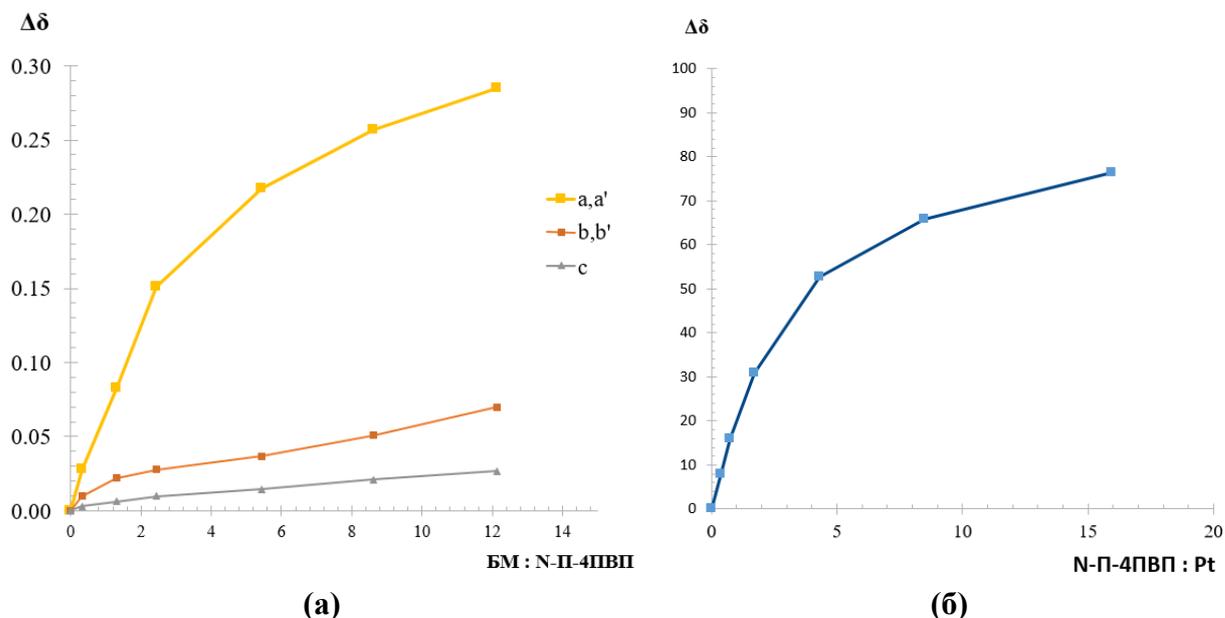
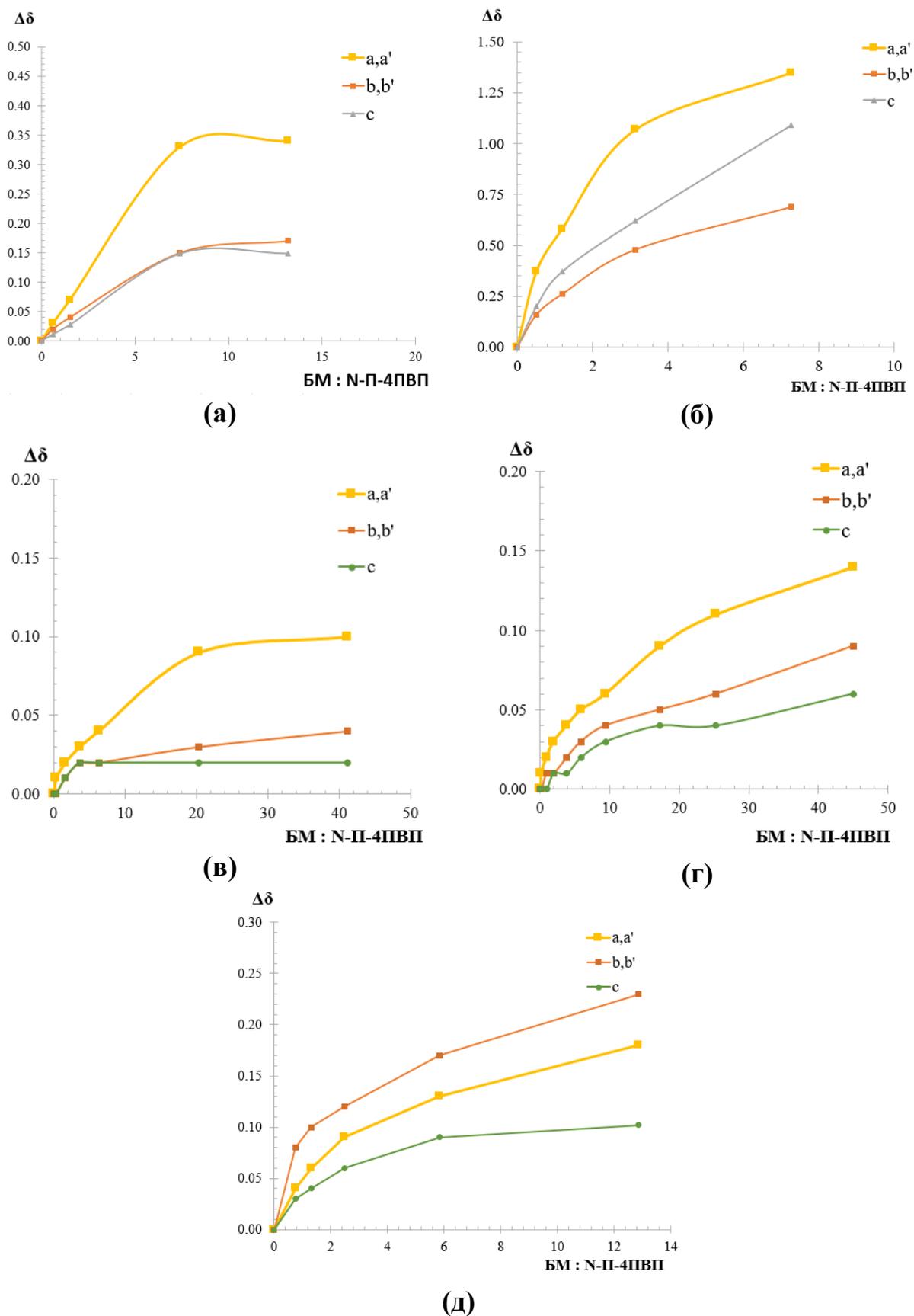


Рис. 36 Зависимость изменения химического сдвига (а) в ^1H ЯМР спектрах от соотношения концентраций Pt : N-П-4ПВП и (б) в ^{195}Pt ЯМР спектрах от соотношения концентраций N-П-4ПВП : Pt.

Из полученных зависимостей видно, что $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ более всего взаимодействует с атомами водорода, которые в пиридиниевом кольце расположены ближе всего к атому азота.

На **рис. 37** приведены зависимости изменения $\Delta\delta$ в ^1H ЯМР спектрах от концентрации хлорокомплекса БМ, полученные для других БМ.

Интересно, что прослеживается некоторая закономерность в том, на изменение химического сдвига каких участков полимера влияет хлорокомплекс БМ, и, исходя из этого, на каком сорбционном центре пиридиниевого полимера будет извлекаться данный комплекс. Например, хлорокомплексы палладия и золота, несмотря на разный формальный заряд, демонстрируют схожие тенденции во взаимодействии как с модельным полимером, так и при извлечении на полимерном сорбенте. Рассчитаны константы диссоциации и ассоциации, а также изменение свободной энергии Гиббса (**уравнение 28**) для ассоциации хлорокомплексов БМ с модельным полимером (**табл. 32**). В **табл. 32** также включены значения константы равновесия и изменения свободной энергии Гиббса в процессе сорбции для некоторых БМ (**уравнение 29**).



(д)

Рис. 37. Зависимость изменения химического сдвига в ^1H ЯМР спектрах от соотношения концентраций БМ : N-Π-4ΠВП для: **а)** $[\text{RhCl}_6]^{3-}$; **б)** $[\text{IrCl}_6]^{2-}$; **в)** $[\text{PdCl}_4]^{2-}$; **г)** $[\text{AuCl}_4]^-$; **д)** $[\text{OsCl}_6]^{2-}$ (т.к. использовали свежеприготовленные растворы из сухих солей).

Таблица 32. Характеристики ЯМР спектров БМ : N-II-4-ПВП и рассчитанные параметры.

Ион*	Для взаимодействия с модельным полимером (298К)						Для взаимодействия с сорбентом (292К)	
	Насыще- ние при A ⁿ⁻ : П ⁺	Δδ Н			K _D	K _a	ΔG, кДж/моль	ΔG сорбции, кДж/моль
		a,a'	b,b'	c				
[AuCl ₄] ⁻	45:1	0,14	0,09	0,06	5,9×10 ⁻²	16,9	-7,00	-14,10
[PdCl ₄] ²⁻	41:1	0,10	0,04	0,02	3,8×10 ⁻²	26,3	-8,10	-12,15
[PtCl ₆] ²⁻	1:16	0,29	0,07	0,03	^a 7,43×10 ⁻²	13,45	-6,44	-12,03
	13:1				^b 7,42×10 ⁻²	13,47	-6,44	
					^b 1,5×10 ⁻²	66,7	-10,41	
[OsCl ₆] ²⁻	13:1	0,18	0,23	0,10	1,2×10 ⁻²	83,3	-10,96	—
[IrCl ₆] ²⁻	8:1	1,4	0,67	1,11	3,8×10 ⁻²	26,3	-8,10	—
[RhCl ₆] ³⁻	7:1	0,34	0,17	0,15	5,1×10 ⁻²	19,6	-7,37	—
Br ⁻	32	0,00	-0,01	0,00	—	—	—	—

*Использовались свежеприготовленные из сухих солей растворы в 1М DCl в ДМСО-d₆.

^a Рассчитанная из ¹⁹⁵Pt ЯМР спектров.

^b Рассчитанная из ¹H ЯМР спектров сразу по всем атомам водорода, входящим в область интереса (a-a', b-b', c).

^b Рассчитанная из ¹H ЯМР спектров по атомам водорода (a-a').

Если для алифатических аминов авторы часто (по результатам ИК и ¹H ЯМР спектров) приходят к выводу об образовании водородных связей N—H---Cl (Cl из [PtCl₆]²⁻) и признают их роль в экстракции хлорокомплексов БМ наравне с кулоновскими взаимодействиями и вклад в высокую селективность по сравнению с Cl⁻ [223, 224], то с исследованиями четвертичных ароматических соединений всё более туманно, поскольку исследований практически нет.

В исследовании [225] отмечают существование слабых водородных связей C—H---Cl⁻ на ряду с водородными связями типа N⁺-H---Cl⁻ в протонированных бипиридиновых производных, но также и не исключают взаимодействия ароматической π-системы с хлорид ионами (π---Cl⁻) и хлором из хлорокомплекса металла (π---[CoCl₄]⁻), что вносит свою лепту в супрамолекулярные взаимодействия.

Похожие ¹H ЯМР исследования (без титрования) с имидазольной ионной жидкостью (рис. 38) для экстракции [PtCl₆]²⁻ приведены в работе [226], в которой авторы пришли к выводу, что на атомы водорода алифатической цепи ион [PtCl₆]²⁻ практически не влияет, а изменяет химические сдвиги только для водородов имидазольного кольца, при этом изменение Δδ не превышало 0,055. Авторы не изучали взаимодействие с другими ионами и не исследовали влияние концентрации, и в итоге по результатам ИК и ¹H ЯМР спектроскопии предположили образование ионных пар между двумя ионами реагента и одним [PtCl₆]²⁻.

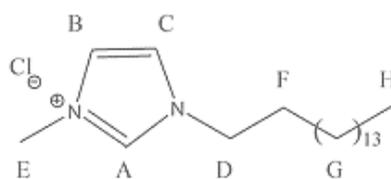


Рис. 38. Структура имидальной ионной жидкости из работы [220].

Рассчитанная свободная энергия Гиббса для сорбции, например, для $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ более отрицательная (-12,03 кДж/моль) по сравнению с процессом извлечения этого же иона при 298К на сорбенте сополимере полиэтиленimina и поливинилхлорида (-8,06 кДж/моль) [229]. Учитывая приведенные в **табл. 32** энергии ассоциации, взаимодействия четвертичных пиридиновых производных с хлорокомплексами БМ можно отнести к слабым водородным связям [230].

Принимая во внимание полученные выше результаты для ^1H ЯМР и ^{195}Pt ЯМР, написать просто «ионный обмен» в случае модельного полимера **N-П-4ПВП** (а, следовательно, и пиридиновых сорбентов) и хлорокомплексов БМ не поворачивается рука. Ведь даже такие, на первый взгляд незначительные, различия во взаимодействии с модельным реагентом приводят в итоге к значительной разнице в поведении хлорокомплексов в процессе сорбции.

3.3.6 ИК спектроскопия сорбента ПVBX-ВП до и после сорбции

ИК-Фурье спектры поглощения сорбента **ПVBX-ВП** (с одной пиридиновой группой в повторяющемся звене) до и после сорбции из раствора $[\text{AuCl}_4]^-$ получены в вакууме для воздушно-сухого сорбента (**рис. 39**).

В ИК-спектре сорбента **ПVBX-ВП** можно выделить типичные полосы пиридинового кольца ~ 1640 , ~ 1570 , ~ 1510 и ~ 1464 cm^{-1} — характеристические колебания связей $-\text{C}=\text{N}-$, $-\text{C}=\text{C}-$ и $-\text{C}-\text{N}$ и скелетные колебания N-алкилированного пиридинового кольца. Присутствует также полоса ~ 812 cm^{-1} , характеризующая деформационные колебания пара-замещённого пиридинового кольца. Полоса ~ 1640 cm^{-1} является характеристической для кватернизированной пиридиновой группы [230, 231, 234]. Остальные полосы в диапазоне 1600-1400 cm^{-1} принадлежат колебаниям ароматических или пиридиновых колец, входящих в структуру полимера.

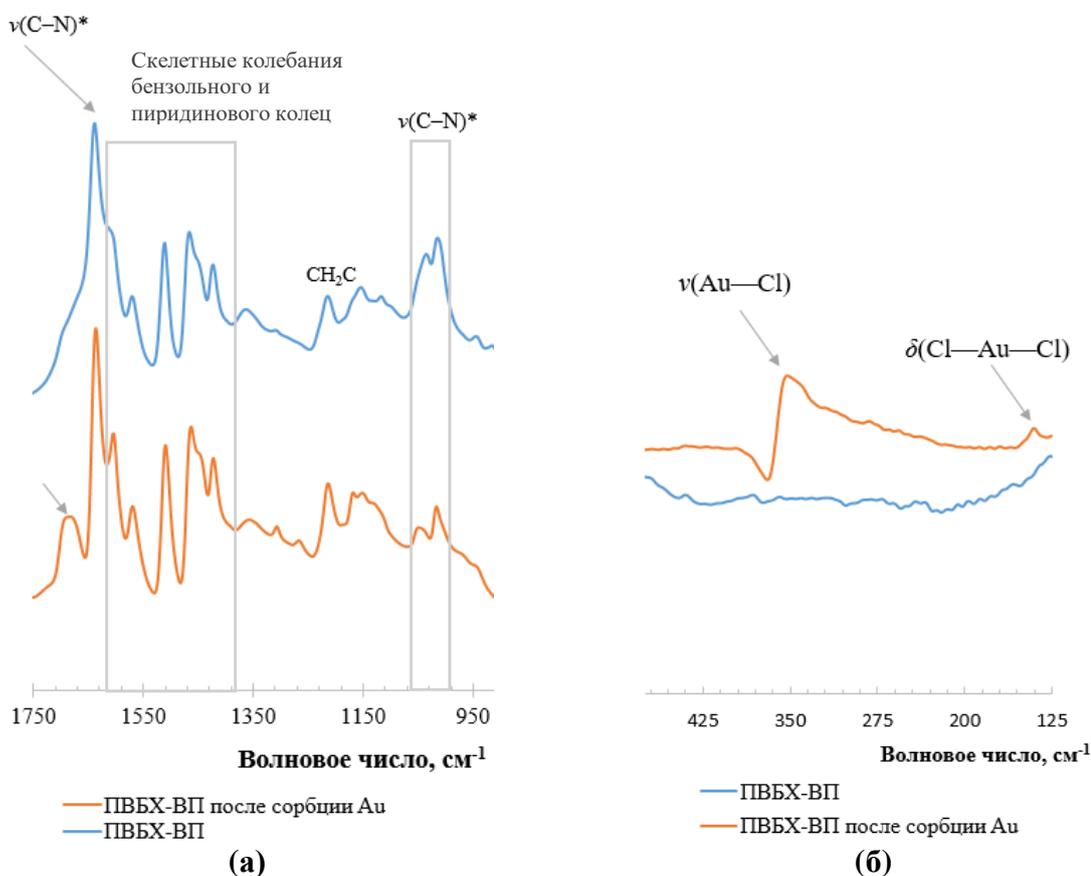


Рис. 39. Нормированные ИК спектры поглощения сорбента **ПВБХ-ВП** до и после сорбции из раствора $[\text{AuCl}_4]^-$: **(а)** 1750-950 cm^{-1} в KBr.; **(б)** 475-125 cm^{-1} в ПЭ «таблетке». * Характерно для квартеризованного пиридинового кольца.

В ИК спектре **ПВБХ-ВП** после сорбции хлорокомплекса золота присутствуют новые линии: 354 cm^{-1} (в KBr) или 350 cm^{-1} (в ПЭ) (**рис. 39б**) соответствует $\nu(\text{Au}-\text{Cl})$, что согласуется с литературными данными для аниона $[\text{AuCl}_4]^-$ [226, 227] и 140 cm^{-1} (в ПЭ), вероятно, соответствует деформационным колебаниям $\delta(\text{Cl}-\text{Au}-\text{Cl})$, но несколько отличается от упоминаемого в литературе значения 156 cm^{-1} [233], а также полоса 1693-1674 cm^{-1} (**рис. 39а**), которую не удалось однозначно идентифицировать. Кроме того, проявилось изменение в области нахождения колебаний, относящихся к ароматическим фрагментам.

Полученные результаты позволяют предположить, что восстановления Au^{3+} до Au^0 не происходит на исследуемом сорбенте, и золото, извлекаемое как хлорокомплекс $[\text{AuCl}_4]^-$, сохраняет эту форму и после сорбции.

3.3.7 Распределение БМ в фазе сорбента на примере палладия

Методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) изучено распределение палладия в содержаниях, значительно ниже (15 мг/г сорбента) равновесной ёмкости (**рис. 40**). Элементный состав основной матрицы исследуемых объектов определён с

помощью системы микроанализа с беззотным энергодисперсионным спектрометром (ЭДС).

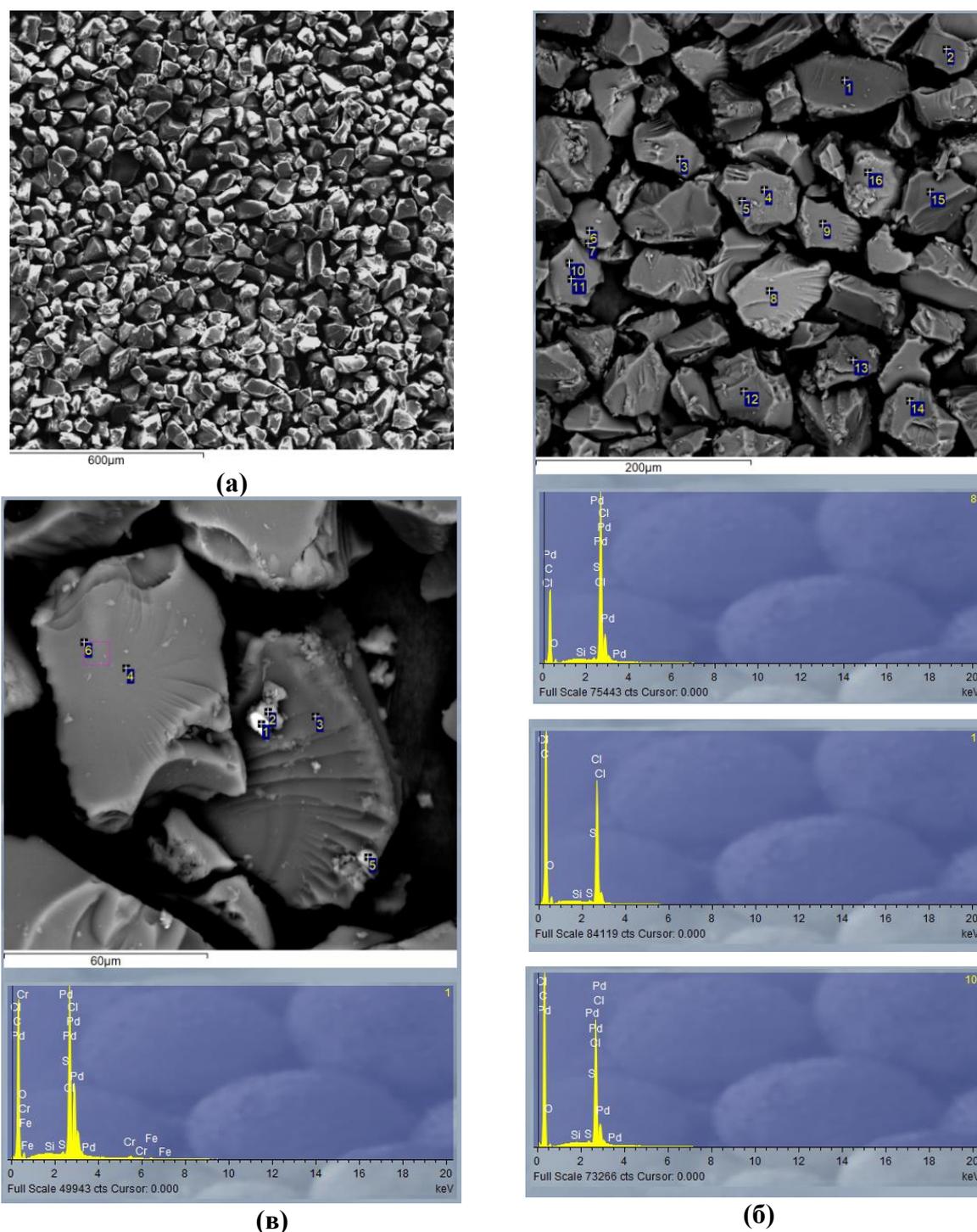


Рис. 40. Распределение палладия в воздушно-сухом сорбенте ПВБХ-ВП: (а) общий вид; (б) участок с относительно равномерным распределением; (в) участок с наличием насыщенной области.

Области анализа выбраны в режиме обратно-рассеянных электронов. ЭДС-анализ частиц основной матрицы выполнен при увеличениях от 450х до 2000х крат, а

встречающиеся мелкие светлые и яркие частицы проанализированы более детально при увеличениях от 1320х до 3020х крат.

Палладий входит в состав основной матрицы, но распределён неравномерно. Такое поведение ожидаемо с учётом содержания и динамического способа концентрирования, несмотря на усреднение сорбента. В виде отдельных фаз и включений с высоким содержанием элемент не обнаружен, за исключением единичных измерений. Присутствуют как более крупные и светлые частицы, в которых наблюдаются повышенные содержания Pd до 6,4 мас. %, а в исключительных случаях до 11-12 мас.%. В более тёмных частицах до 3,5 мас. %.

Полученные результаты свидетельствуют в пользу того, что восстановления Pd(II) до Pd⁰ на сорбенте не происходит.

3.4 Исследование десорбции БМ из фазы сорбента ПВБХ-ВП

Все полученные данные, представленные в **разд. 3.1-3.3**, свидетельствуют о явном разделении БМ по силе удерживания на сорбенте **ПВБХ-ВП** (и его аналогах) на две большие группы. Pd, Pt, Os, Au одинаково количественно сорбируются в широком диапазоне концентраций соляной кислоты (0,1-3М) как из растворов, приготовленных разбавлением головных растворов с концентрированной HCl в качестве среды хранения, так и приготовленных разбавлением стандартных одноэлементных растворов с 0,2-1М HCl в качестве среды хранения, в которых должно было установиться равновесие форм. При этом, несмотря на более прочную связь, это взаимодействие с сорбентом судя по результатам, показанным в **разд. 3.3.4** и **3.3.5**, проходит без восстановления Au и Pd до металлических форм, которым, согласно обсуждённому в **разд. 1.2.1** литературным данным, может сопровождаться извлечение на некоторых азотсодержащих сорбентах (в основном протонируемых или с целлюлозной матрицей). Есть убедительные свидетельства (ЯМР спектры и ЭСП) того, что между хлорокомплексами Pd, Pt, Os, Au и N-замещенным пиридиниевым кольцом связь более прочная, и, наиболее вероятно, что в удерживании хлорокомплексов слабые взаимодействия с ближайшими к азоту в пиридиниевом кольце C—N группами вносят бóльший вклад, чем можно было бы ожидать. Это в свою очередь сказывается на десорбции.

Поскольку вклад разных сил в сорбцию хлорокомплексов БМ разный, то подобрать простой по составу десорбирующий раствор не представляется возможным. Хотя в процессе сорбции и не происходит восстановления Au(III) и Pd(II) до металлического состояния, оба этих анализа, как показано в **табл. 33**, не элюируются количественно простыми десорбирующими растворами, за исключением тиомочевины в кислой среде.

Таблица 33. Примеры эффективности извлечения ($R \pm U(R)$, %) простых десорбирующих растворов ($n = 3$, $P = 0,95$) (**жирным** выделены результаты $> 50\%$, а **синим** $> 90\%$).

Десорбирующий раствор, 10 мл	Rh	Ir	Ru	Pd	Os	Pt	Au
1 М HClO ₄	59±12	66±10	65±11	11±8	н/д	69±9	32±9
1,4 М HNO ₃	50±2	91±7	78±6	11±4	н/д	42±4	19±13
2 М HCl	69±5	65±7	35±7	19±2	20±2	17±9	23±7
2 М NaCl	73±11	79±9	63±12	7±2	8±3	19±9	23±7
2 М KCl	64±8	100±5	48±6	8±3	30±5	35±3	14±2
0,5 М KSCN (Тц)	50±9	100±2	85±7	30±6	73±5	97±2	47±3
0,25M (NH ₂) ₂ CS (Тм) в 0,2 М HCl	11±9	2±1	9±7	82±4	5±3	100±3	100±3

н/д – нет данных

В литературе часто встречается утверждение, что хлорокомплексы, сорбция которых не сопровождается изменениями во внутренней координационной сфере, должны десорбироваться растворами кислот. Однако десорбция БМ растворами кислот и простых электролитов (например, NaCl), приведённых в **табл. 33**, всегда была неполной, даже несмотря на низкие содержания БМ на сорбенте и объёмы элюирующих растворов, многократно превышающие объём используемой колонки. Исключение составляла десорбция Ir растворами с относительно высоким (более 0,5М) содержанием K⁺, с которым [IrCl₆]²⁻ охотно образует ионные пары [29]. Увеличение концентрации кислот и солей в десорбирующем растворе выше 2М не имеет смысла, так как введение такого раствора в МС-ИСП потребует дополнительного разбавления даже при вводе с помощью дозирующей петли.

Этот вывод в целом подтверждается литературными данными, обсуждавшимися в **разд. 1.2.3**. Конкретные наиболее успешные десорбирующие смеси представлены были в **табл. 6** и **7 разд. 1.2**. Интересными в плане групповой десорбции выглядят более сложные смешанные десорбирующие растворы, приведённые в **табл. 34**, которые включают в себя комплексообразующие реагенты, например, тиомочевину для десорбции более прочно связываемых Pd, Pt и Au, а для явно менее прочно связываемых Rh, Ru и Ir требуются просто высокие содержания конкурирующих ионов, например, хлорид или перхлорат в кислой среде.

Таблица 34. Зависимость степени извлечения БМ ($R \pm U(R)$, %) от состава раствора ($n=3$, $P=0,95$). Колонка 150 мм³. Сорбция из 0,2М HCl. Скорость прокачивания раствора для сорбции 2,2 мл/мин. Скорость прокачивания десорбирующего раствора 1 мл/мин, температура комнатная. $c(\text{Ru}) = 10$ мкг/л, $c(\text{Os}) = 25$ мкг/л, $c(\text{остальных БМ}) = 25$ мкг/л. $c(\text{Cu}) = 10$ мкг/л, $c(\text{Ni}) = 40$ мкг/л. **Жирным** выделены степени элюирования выше 90%.

Объём и состав десорбирующего раствор	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt	Au
Десорбирующие растворы на основе тиомочевины							
Последовательно 5 мл 1М Тм и 5 мл 1М Тц	68 ± 1	57 ± 1	79 ± 2	70 ± 7	79 ± 2	81 ± 2	82 ± 4
10 мл смешанного раствора (0,5 : 0,5 М) Тм : Тц	86 ± 1	77 ± 7	92 ± 5	70 ± 5	90 ± 3	98 ± 5	100 ± 3
10 мл смешанного раствора Тм : KCl (0,5 : 0,5 М)	36 ± 5	33 ± 7	70 ± 6	15 ± 8	61 ± 9	94 ± 5	85 ± 4
Десорбирующие растворы на основе смесей хлорид- и перхлорат-ионов из кислот и солей							
10 мл смешанного раствора HCl : NaCl : HClO ₄ (0,5М : 0,5М : 0,5М)	78 ± 7	56 ± 6	49 ± 3	58 ± 5	87 ± 4	84 ± 4	81 ± 1
10 мл смешанного раствора HCl : NaClO ₄ : HClO ₄ (0,5М : 0,5М : 0,5М)	91 ± 6	35 ± 3	24 ± 10	60 ± 5	93 ± 7	92 ± 8	56 ± 2
10 мл смешанного раствора HCl : KClO ₄ : HClO ₄ (0,5М : 0,05М : 0,5М)	71 ± 10	91 ± 1	13 ± 3	56 ± 3	76 ± 10	74 ± 5	35 ± 19

По приведенным в **табл. 34** результатам, выбрана для элюирования смесь на основе тиомочевины (Тм) и тиоцианата (Тц), в которой явно прослеживается синергетический эффект по сравнению с результатами, полученными при последовательном пропускании отдельно растворов тиомочевины и тиоцианата. Скорее всего этот синергетический эффект достигается за счёт образования неких смешаннолигандных тиомочевино-тиоцианатных комплексов с БМ. Возможность образования таких комплексов в случае золота изучена ранее авторами [235].

Для элюирования Pd, Pt, Os и Au требуется комплексообразующий реагент, причём если для палладия, платины и золота это может быть тиомочевина, то для осмия она не подходит. Для десорбции иридия достаточно присутствия K^+ , а для извлечения рутения и родия нужно больше конкурирующих анионов в растворе. Этим требованиям из изученных соответствует система тиоцианат (Тц) – тиомочевина (Тм) – кислота. Оптимальное соотношение компонентов Тц : Тм с суммарной концентрацией компонентов 0,5 М определено с помощью изомолярной серии и приведено на **рис. 40**, а соотношение концентраций HCl : (Тм+Тц) подобрано при постоянной суммарной концентрации Тм и Тц равной 0,5 М.

Потенциальные наиболее эффективные десорбирующие смеси лежат в области отношений $T_m : T_{ц}$ от 0,25 : 0,75 до 0,55 : 0,45. Для большинства БМ наблюдается при этом ярко выраженный синергетический эффект.

Оценено влияние концентрации кислоты в смешанном десорбирующем растворе ($T_m : T_{ц} = 1 : 1$) на степень извлечения БМ (рис. 41). Оптимальным соотношением ($T_m + T_{ц}$) : HCl будет являться 0,5 : 0,8 (или 1 : 1,6), при одинаковых концентрациях T_m и $T_{ц}$.

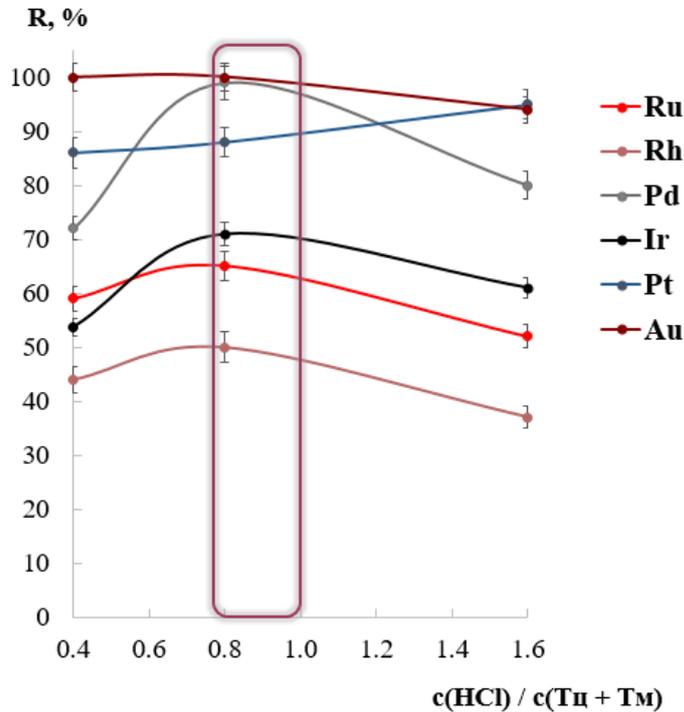


Рис. 41. Зависимость степени извлечения БМ (R, %) от концентрации кислоты в десорбирующем растворе. Условия сорбции: 0,2М HCl; 2 мл/мин; 20°C; концентрации БМ в растворе до сорбции Ru — 10 мкг/л, Os — 25 мкг/л, остальных — 25 мкг/л; концентрация Cu и Ni 10 и 40 мг/л соответственно. Условия десорбции: 20°C; суммарная концентрация ($T_m + T_{ц}$) = 0,5 М; объём 5 мл.

Таким образом, оптимальные соотношения $T_{ц} : T_m$ и HCl : ($T_{ц} + T_m$) для групповой десорбции составили (0,5–0,6 М):(0,5–0,4 М) $T_{ц} : T_m$ и 0,8–1,0 М HCl. Однако суммарной концентрации ($T_{ц} + T_m$) = 0,5М и объёма 5 мл не хватило для количественного извлечения некоторых инертных комплексов (например, комплексов Ru и Ir). В табл. 35 приведены полные оптимальные условия десорбции в сравнении с начальными (из табл. 34).

Таблица 35. Оптимизированные условия десорбции, подобранные в результате варьирования доли $T_{ц}$, концентрации HCl, суммарной концентрации $T_m + T_{ц}$ и объёма пропускаемого раствора при 20°C. Объем 10 мл. Скорость пропускания 1 мл/мин.

Условия десорбции	$c(T_m + T_{ц})$, М	$c(T_{ц}) : c(T_m)$	$c(HCl)$, М	$R \pm U(R)$, %						
				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, которого возможно добиться с учётом процедуры разложения образца, равен 5. Дальнейшее увеличение объёма

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, статистические данные изменения эффективности сорбции представлены на **рис. 42**.

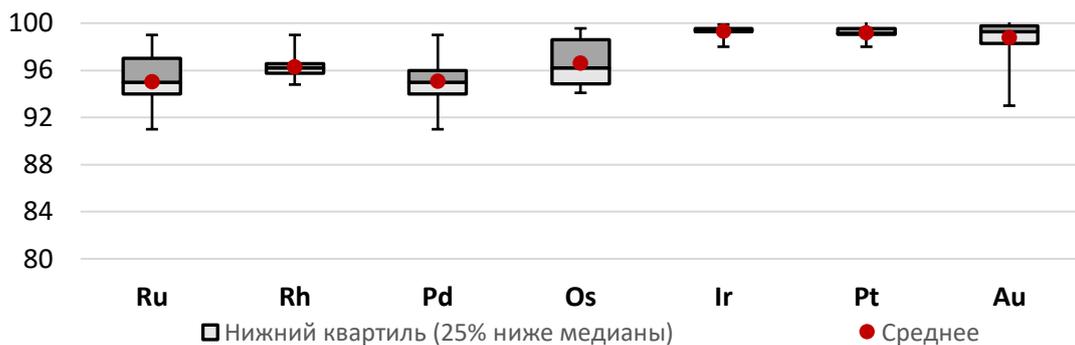


Рис. 42. Диаграмма распределения эффективности ($S \pm U(S)$, %) последовательных 30 циклов групповой сорбции-десорбции БМ на сорбенте ПВБХ-ВП ($n = 30$, $P = 0,95$).

3.5 Проверка правильности предложенного способа МС-ИСП определения с использованием стандартных образцов состава горных пород и руды

В **табл. 36** представлены результаты определения БМ в стандартных образцах состава горных пород и руды в растворах после сорбционного концентрирования с элюированием предложенной смесью методом МС-ИСП с ПИ вводом. Пределы обнаружения (C_{\min} , нг/г) и определения (C_{\lim} , нг/г), приведенные в **табл. 36**, рассчитаны с учётом процедурного бланка так, как описано в **разд. 2.5.10**.

Рассчитанные для предлагаемого способа пределы обнаружения, из-за небольшого коэффициента концентрирования в результате процедуры десорбции, уступают пределам обнаружения для методик определения БМ в растворах после сплавления в штейн с последующим соосаждением с теллуридом и некоторых более сложных процедур концентрирования (**табл. 8** из **разд. 1.3**). Но предложенный способ концентрирования позволяет с использованием одной микроколонки при комнатной температуре добиться концентрирования всей группы БМ. Кроме того, сплавление в штейн позволяет варьировать навески горных пород в большом диапазоне, вплоть до 50 г. В данной работе максимальная

навеска образца составляла 10 г, использование большей навески позволит улучшить пределы обнаружения и определения аналитов.

Таблица 36. 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 0,2-1M HCl.

Условия сорбции: **ПВБХ-ВП**, динамический режим, 150 мм³, 2,2 мл/мин. Условия

десорбции: 10 мл, $c(T_M + T_C)=1,0$ M; $c(HCl)/c(T_M + T_C)=0,8$; 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							
Сертифицировано, $(c \pm U(c))$ нг/г	430 ± 57	240 ± 13	1530 ± 32	63 ± 4	74 ± 12	3740 ± 50	310 ± 15
Найдено, $(c \pm U(c))$ нг/г	400 ± 30	229 ± 17	1520 ± 80	22 ± 2	72 ± 14	3650 ± 70	285 ± 10
GPt-6							
Сертифицировано, $(c \pm U(c))$ нг/г	13 ± 1	24 ± 3	578 ± 50	15,6 ± 0,2	28 ± 7	410 ± 40	45 ± 10
Найдено, $(c \pm U(c))$ нг/г	12 ± 1	23 ± 4	530 ± 45	5,0 ± 1,2	32 ± 5	370 ± 30	48 ± 8
GPt-5							
Сертифицировано, $(c \pm U(c))$ нг/г	528 ± 91	10 ± 2	11,3 ± 1,5	353 ± 27	136 ± 10	20 ± 4	—
Найдено, $(c \pm U(c))$ нг/г	584 ± 82	9,4 ± 2,5	15 ± 6	133 ± 9	140 ± 15	24 ± 5	14 ± 4

Найденные содержания осмия с использованием предлагаемого способа составили от 32 до 38 % от сертифицированного, что связано с открытой процедурой растворения NiS-штейна, неоптимизированной для определения осмия, в процессе которой большая часть осмия улетает в виде тетраоксида.

Несмотря на пределы определения на уровне 10^{-7} масс.%, такая достаточно агрессивная десорбирующая смесь требует системы проточно-инжекционного ввода в МС-ИСП, это в свою очередь требует дополнительного оборудования и программного обеспечения, что автоматически снижает её применимость.

3.6 Выводы к главе 3

Для количественной сорбции хлорокомплексов БМ в динамическом режиме предложен новый сорбент **ПВБХ-ВП** с одной пиридиновой группой в повторяющемся звене. Показана принципиальная пригодность этого сорбента для извлечения осмия из солянокислых растворов. Найденны оптимальные условия групповой количественной сорбции аналитов: 0,1–1M 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,

$\sim 1,6 \times 10^4$ мг/г и $\sim 5,0 \times 10^4$ мг/г для хлорокомплексов Rh и Ir соответственно, $\sim 8,2 \times 10^3$ мг/г для комплексов Os, а для хлорокомплексов Pd, Pt и Au — от $5,0 \times 10^4$ до $5,0 \times 10^5$ мг/г вплоть до 3М HCl в растворе сорбции.

Установлено, что экспериментальные данные сорбционного извлечения хлорокомплексов Pd, Pt, Au описываются кинетической моделью Хо-Маккея с $R^2 > 0,98$, которая часто используется при исследовании хемосорбции. Кинетические кривые сорбционного извлечения платины приемлемо ($R^2 > 0,94$) описываются и другими использованными в работе моделями, что может свидетельствовать в пользу большего влияния диффузионных процессов. Динамические выходные кривые, полученные при изучении сорбции Rh, также свидетельствуют о большой роли диффузии внутри зерна. Данные ЭСП, ЭПР и ЯМР исследований взаимодействия хлорокомплексов аналитов с соединением, моделирующим основной сорбционный центр **ПВБХ-ВП**, свидетельствуют в пользу более сильных взаимодействий аналитов с пиридиновым кольцом (предположительно водородных связей C-H---Cl-Me или связей с хлорокомплексов с π -системой). Из данных ИК и СЭМ следует, что Au и Pd на сорбенте не восстанавливаются до Au^0 и Pd^0 . Суммируя все полученные данные, выдвинуто обоснованное предположение о смешанном механизме извлечения хлорокомплексов благородных металлов с различным влиянием физических факторов и нековалентных взаимодействий сорбент-сорбат в случае разных аналитов.

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 этой процедуры для извлечения комплексов Os. Установлено, что сорбент выдерживает не менее 30 последовательных циклов сорбции-десорбции без снижения степени эффективности извлечения аналитов.

Предложена способ группового МС-ИСП с проточно-инжекционным вводом определения Ru, Rh, Pd, Ir, Pt, Au с пределами определения на уровне 10^{-7} масс.%, правильность которого подтверждена анализом стандартных образцов SARM-7, GPt-5 и GPt-6.

Из-за смешанного механизма сорбции хлорокомплексов БМ ожидаемо возникли сложности с групповой десорбцией, и, хотя в конечном итоге решить их удалось, состав и объём десорбирующего раствора приводит к уменьшению коэффициента концентрирования с 330 кратного (при расчёте на объём колонки) до 5 кратного (при расчёте на финальные объём десорбирующего раствора). Поэтому разумно попробовать другой многоэлементный метод для определения БМ в твёрдом сорбционном концентрате.

ГЛАВА 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ТВЕРДОМ
СОРБЦИОННОМ КОНЦЕНТРАТЕ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО
АНАЛИЗА С ПОЛНЫМ ВНЕШНИМ ОТРАЖЕНИЕМ²

Поскольку реализовать групповую десорбцию БМ удалось только с помощью многокомпонентного раствора, который нельзя без разбавления вводить в масс-спектрометр, то это нивелирует конкурентные преимущества сорбции на микроколонке, значительно снижая фактор концентрирования. Использование другого многоэлементного метода анализа, позволяющего анализировать твёрдые фазы, могло бы стать выходом из сложившейся ситуации. Рентгенофлуоресцентный анализ с полным внешним отражением в этом отношении очень перспективен: многоэлементен, не требует дорогих газов как МС-ИСП или АЭС-ИСП, а главное — позволяет анализировать очень маленькие аликвоты (для жидкостей и суспензий до несколько десятков мкл). Однако работ по групповому определению БМ, тем более на сорбентах, методом РФА-ПВО практически не встречается, поэтому сначала необходимо решить ряд методических проблем.

В первую очередь, необходимо определиться с аналитическими линиями БМ, выбор которых зависит от материала анода рентгеновской трубки и возможных спектральных наложений других элементов (табл. 37).

Таблица 37. 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), Ag 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), Ag 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), Ag 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

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%

БМ	Характеристическая линия, кэВ	Возможные наложения, кэВ	S4 T-STAR (W-анод)	S2 PICOFOX и S4 T-STAR (Mo-анод)
Os	L α 8,910	Re L α (8,652), Cu K β (8,904), As K α (10,543)	Определение возможно	Определение возможно
Ir	L α 9,173	Ga K α (9,251), As K α (10,543)	Определение возможно	Определение возможно
Pt	L α 9,441	Ta L β (9,341), Se K α (11,221)	Определение возможно	Определение возможно
Au	L α 9,711	W L β (9,670), Se K α (11,221)	Определение возможно	Определение возможно

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 K α и Cl K β препятствуют определению лёгких БМ 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 L α при возбуждении рентгеновской трубкой с W или с Mo анодом. Однако характеристические линии **БМ-2** перекрываются как между собой, так и с некоторыми линиями широко используемых внутренних стандартов (Se, As, Ga). Проблема перекрывания с линиями компонентов исходной пробы (например, Cu) решается сорбционным концентрированием и отделением БМ от компонентов матрицы.

На **рис. 43** приведён пример зарегистрированного на **S2 PICOFOX** (оснащён рентгеновской трубкой с молибденовым анодом) спектра раствора, в котором присутствует вся группа БМ и некоторые компоненты, типичные для горных пород.

На спектре на **рис. 43** видна проблема перекрытия линий **БМ-2** между собой. Даже при практически равных содержаниях (и, соответственно, сопоставимых пиках) разрешения детектора недостаточно, а при значительной разнице содержаний компонентов эта проблема усугубляется. В ультраосновных горных породах разница содержаний БМ может составлять 1-2 порядка (см. **разд. 1.1, табл. 1**).

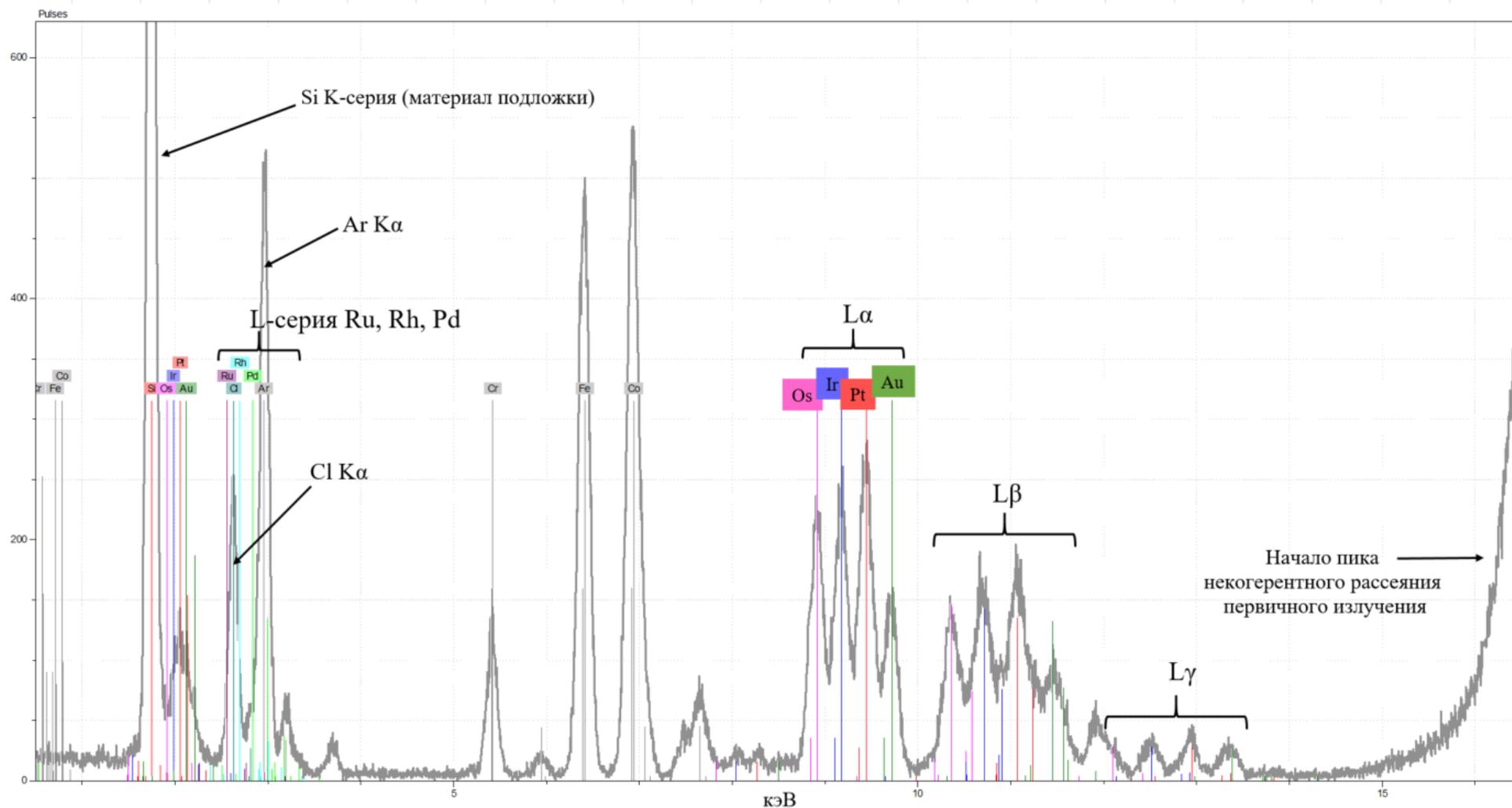


Рис. 43. Пример РФА-ПВО спектра раствора, содержащего всю группу БМ (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt – 500 мкг/л, Au – 250 мкг/л) и некоторых макрокомпонентов ультраосновных горных пород (Fe, Co и Cr), зарегистрированного на спектрометре S2 PICOFOX.

4.1 Изучение факторов, влияющих на результаты совместного определения БМ

4.1.1 Выбор внутреннего стандарта

Первоначальные методические исследования проводились с использованием модельных растворов БМ. Одним из декларируемых преимуществ метода РФА-ПВО является возможность использования способа внутреннего стандарта для количественного анализа, основываясь на **уравнении 30**. При выборе внутреннего стандарта необходимо учитывать перекрывания его линий с характеристическими линиями аналитов. В **табл. 37** приведены наложения линий широко используемых внутренних стандартов (Ga, As, Se) на аналитические линии БМ. Ещё один часто используемый внутренний стандарт Y ($K\alpha$ 14,957) не подходит, поскольку его линия находится в области начала пика рассеянного первичного излучения молибдена. Учитывая возможные спектральные наложения, выбраны два наиболее перспективных внутренних стандарта: Co ($K\alpha$ 6,930) и Sm ($L\alpha$ 5,636) [168]. Несмотря на то, что эти элементы присутствуют в геологических объектах, в предлагаемых условиях пробоподготовки Co и Sm не извлекаются на используемых сорбентах, что может вносить дополнительные погрешности при анализе суспензии поскольку внутренний стандарт будет находиться в водной фазе, а БМ — фазе сорбента.

В **табл. 38** сравниваются результаты определения содержаний аналитов в многоэлементном растворе при использовании Co и Sm в качестве внутренних стандартов. Правильность проверяли методом «введено-найдено».

Таблица 38. Результаты определения содержаний **БМ-2** в растворе с использованием Co и Sm в качестве внутреннего стандарта. Аликвота 5 мкл. Picofox, Мо-анод. Программа Spectra, встроенный профиль деконволюции «Profile Bayes (normal fit)».

БМ	Введено, мг/л	Найдено, внутренний стандарт Sm		Найдено, внутренний стандарт Co	
		мг/л	e_r , %	мг/л	e_r , %
Os	350	770	120	740	111
Ir	1000	830	-17	780	-22
Pt	1070	910	-15	900	-16
Au	240	440	83	395	65

Использование Co и Sm привело к значительным погрешностям (вплоть до 120%) уже на стадии определения содержаний аналитов в многоэлементном растворе. Возможно, проблемы определения **БМ-2** связаны не с выбором внутреннего стандарта, а с недостаточно хорошим учётом перекрываний линий аналитов в случае **БМ-2** с помощью поставляемого с прибором ПО Spectra. Для проверки этого предположения выполнена серия экспериментов с различными встроенными в программу Spectra профилями деконволюции спектров при использовании Sm в качестве внутреннего стандарта.

4.1.2 Выбор способа обработки результатов определения БМ в растворах

Проблема одновременного определения БМ-2 заключается в частичном или полном перекрывании линий в получаемом спектре (рис. 44). В программном обеспечении Spectra, поставляемом и используемом совместно с S2 Picofox, представлено три профиля деконволюции «Bayes», «Profile Bayes (normal fit)» и «Profile Bayes (optimized fit)». Все они основаны на теореме Байеса, для пользователя по большей части работают по принципу «чёрного ящика», хотя вероятно, алгоритм, который в них используется базируется на работе [236]. При этом вариант «Profile Bayes (optimized fit)» не имеет визуального контроля. На рис. 44 и 45 приведены примеры исходного спектра и спектра после деконволюции с использованием профилей «Profile Bayes (normal fit)» и «Bayes».

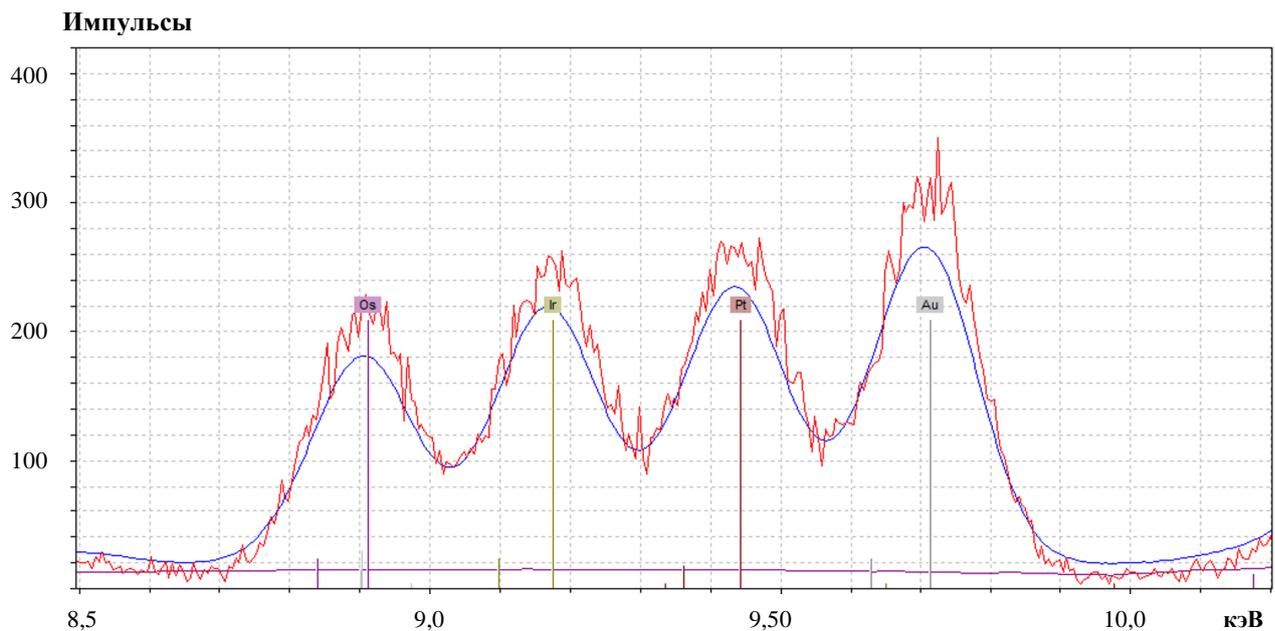


Рис. 44. Зарегистрированный РФА-ПВО спектр многоэлементного раствора БМ (красный) и кривая, полученная с помощью ПО Spectra, профиль деконволюции «Profile Bayes (normal fit)» (синяя). S2 Picofox, 250 с.

При использовании профиля деконволюции «Profile Bayes (normal fit)» аппроксимационная кривая не совсем корректно описывает зарегистрированный спектр (рис. 44). Высота пиков после деконволюции явно занижена.

В случае приблизительно равных концентраций тяжёлых БМ аппроксимационная кривая, получаемая с помощью профиля «Bayes», значительно лучше описывает зарегистрированный спектр (рис. 45). Результаты РФА-ПВО определения содержания тяжёлых БМ в модельном растворе, содержащем одинаковые концентрации аналитов, в зависимости от используемого профиля деконволюции приведены в табл. 39.

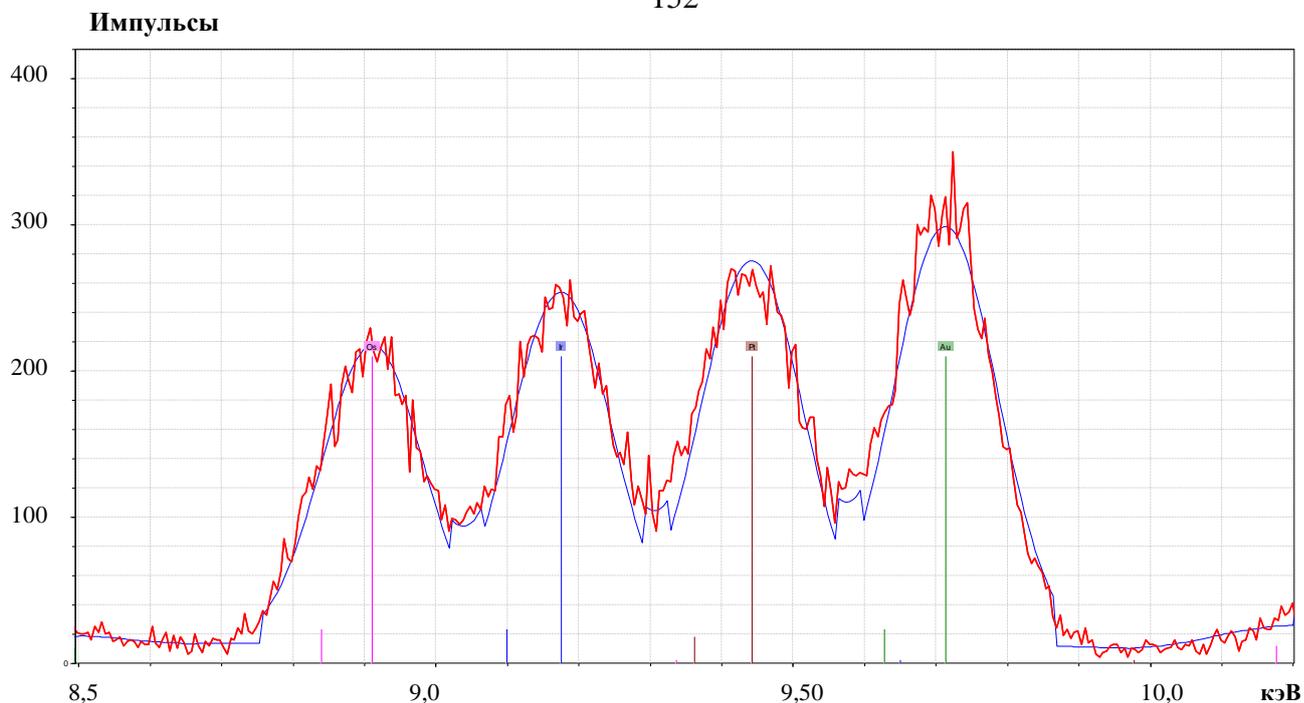


Рис. 45. Зарегистрированный РФА-ПВО спектр многоэлементного раствора БМ (красный) и кривая, полученная с помощью ПО Spectra, профиль деконволюции «Bayes» (синяя). S2 Picofox, 250 с.

Таблица 39. Результаты определения **БМ-2** в модельном растворе, полученные с помощью разных встроенных в ПО способов деконволюции. Внутренний стандарт Sm.

БМ	Введено, мкг/л	Профиль «Profile Bayes (normal fit)»		Профиль «Bayes»	
		мкг/л	$e_r, \%$	мкг/л	$e_r, \%$
Os	700	440	-37	555	-21
Ir	700	515	-26	630	-10
Pt	700	540	-23	675	-4
Au	700	595	-15	720	3

Из данных **табл. 39** сделан вывод, что профиль «Profile Bayes (normal fit)» систематически занижает результаты определения **БМ-2** даже в условиях одинаковых концентраций аналитов, поэтому далее его не использовали. Концентрации, рассчитанные программой Spectra с применением профиля «Bayes», оказались приемлемыми для Ir, Pt и Au ($|e_r|$ менее 10%), однако оставались заниженными для Os.

Для большего соответствия модельных растворов реальным растворам разложения образцов горных пород использовали растворы, в которых БМ присутствовали в разных соотношениях. В **табл. 40** приведены результаты анализа модельных растворов с применением различных способов расчёта концентраций:

- с использованием внутреннего стандарта Sm и профиля «Bayes» (**уравнение 30** из **разд. 2.3.8**);

- с использованием градуировочных функций типа г-I (табл. 18 разд. 2.5.8) площадей пиков, рассчитанных по профилю «Bayes»;
- с использованием градуировочных функций типа г-II (табл. 18 разд. 2.5.8) с шириной окна ROI равной 50 эВ для каждого из аналитов (рис. 46);
- с применением метода главных компонент (разд. 2.5.9.1).

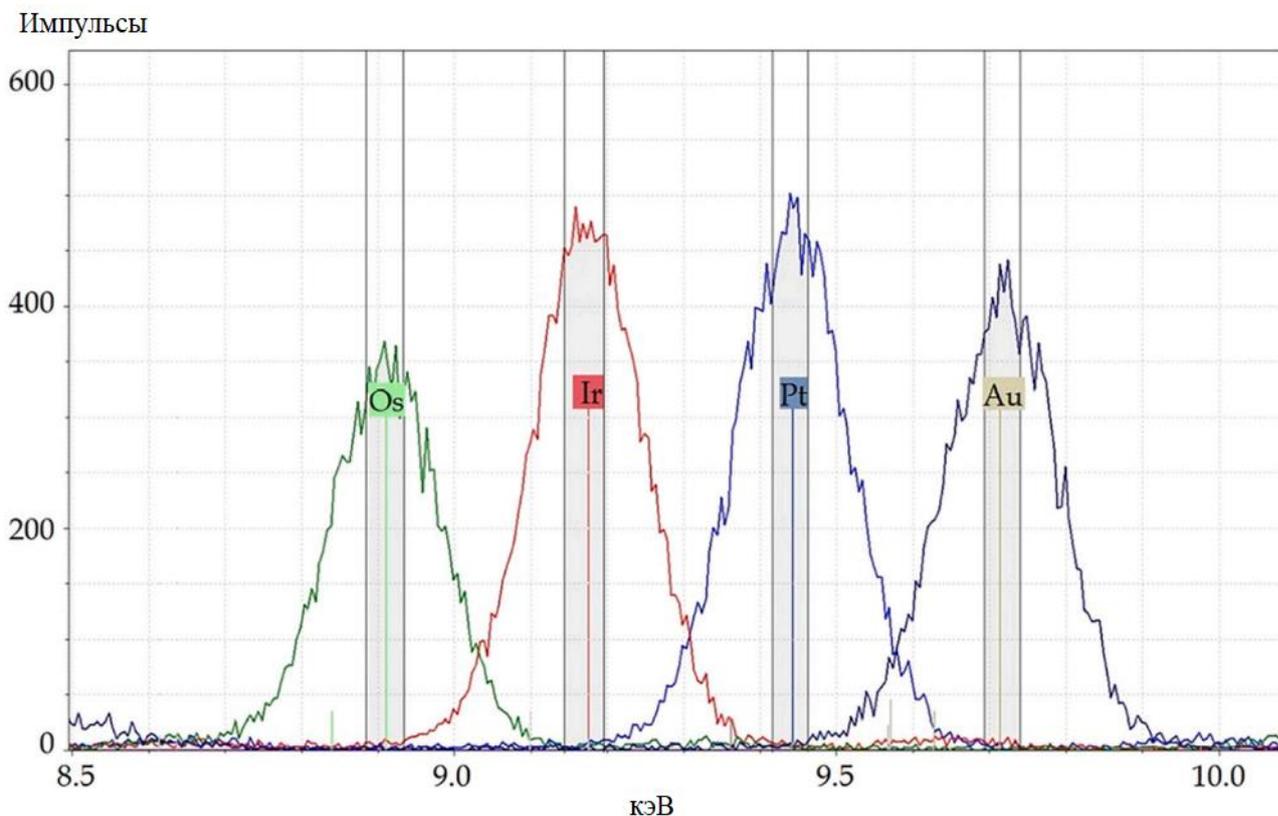


Рис. 46. Наложение спектров одноэлементных растворов Os, Ir, Pt и Au и выделенные области интереса вблизи максимума пика (ROI) в РФА-ПВО спектре.

Ширина окна ROI выбрана равной 50 эВ, так как при более узком окне получались нестабильные результаты, а более широкое окно сильнее захватывает хвосты соседних пиков.

Таблица 40. Результаты определения **БМ-2** в модельных растворах, рассчитанные с использованием разных алгоритмов обработки данных. Жирным выделены значения $|e_r|$ и СКОП >15. Серой заливкой ячеек выделены значения «введено».

БМ	Введено, мкг/л	Способ внутреннего стандарта, ПО Спектра, Профиль «Bayes», внутренний стандарт Sm		Градуировочная функция $Net_i = f(c_i)$ Net из ПО Спектра, Профиль «Bayes»		Градуировочная зависимость, $ROI_{inc} = f(c_i)$		Метод главных компонент	
		мкг/л	e_r , %	мкг/л	e_r , %	мкг/л	e_r , %	мкг/л	e_r , %
1-ый раствор									
Os	1000	990	-1	1105	11	1030	3	940	-6
Ir	1250	1415	13	1580	26	1300	4	1230	-2
Pt	1500	1690	13	1610	7	1550	3	1400	-7
Au	500	520	4	520	4	545	9	470	-6
2-ой раствор									
Os	150	162	8	180	20	156	4	143	-5
Ir	1250	1240	-1	1390	11	1115	-11	1180	-6
Pt	700	770	10	739	6	645	-8	630	-10
Au	1250	1163	-7	1167	-7	1135	-9	1145	-9
3-ий раствор									
Os	1000	811	-19	901	-10	986	-1	886	-13
Ir	500	505	1	562	12	542	8	444	-11
Pt	1500	1485	-1	1425	-5	1570	4	1315	-12
Au	1250	1115	-11	1120	-11	1340	7	1125	-10
4-ый раствор									
Os	400	330	-17	367	-8	404	1	412	3
Ir	150	144	-4	160	7	191	27	155	3
Pt	150	186	24	178	19	164	9	146	-3
Au	1250	1080	-14	1080	-14	1295	3	1245	-1
5-ый раствор									
Os	1000	1300	30	1450	45	864	-14	1220	21
Ir	150	311	107	347	131	173	15	173	15
Pt	1500	2245	50	2155	44	1368	-9	1765	18
Au	150	195	30	196	31	122	-19	151	1
6-ой раствор									
Os	700	582	-17	647	92	621	89	609	-13
Ir	1250	1090	-13	1215	97	1140	91	1100	-12
Pt	150	154	3	147	98	138	92	118	-21
Au	150	120	-20	120	80	135	90	121	-19
7-ой раствор									
Os	150	135	-10	149	-1	157	5	174	16
Ir	150	175	17	194	29	174	16	163	9
Pt	700	800	44	764	9	746	7	764	9
Au	500	476	-5	475	-5	509	2	509	2
СКОП (по уравнению 44)									
Os		17		20		7		12	
Ir		42		52		15		10	
Pt		22		19		7		13	
Au		16		16		10		9	

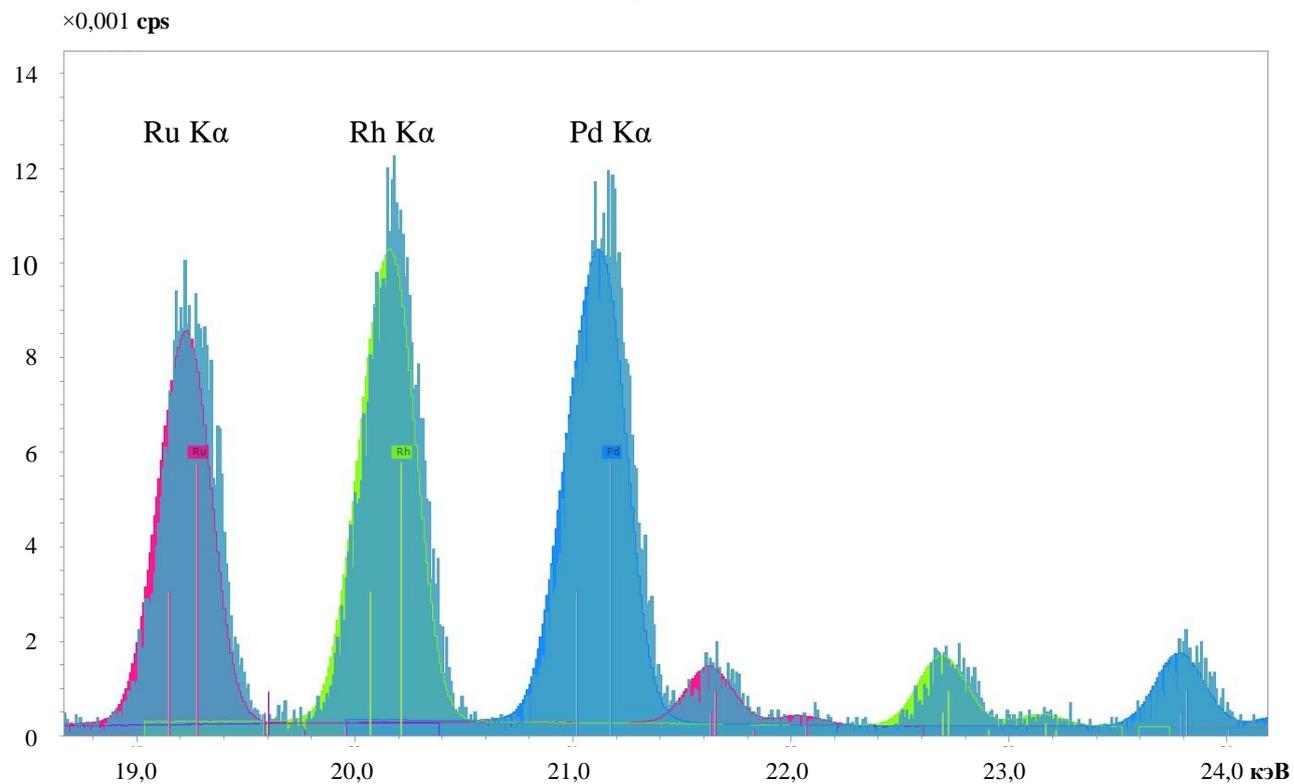
В случае использования способа внутреннего стандарта (первый способ из **табл. 40**) и градуировочной функции $Net_i = f(c_i)$ (второй способ из **табл. 40**) совокупные погрешности результатов определений всех **БМ-2** оказались хуже (выше 15%), чем при использовании градуировочных функций $ROI_{inc} = f(c_i)$ (третий способ из **табл. 40**) или метода главных компонент (четвертый способ из **табл. 40**). Возможно, одна из причин состоит в том, что, как показано в работе [236], использование теоремы Байеса в качестве основы для профиля деконволюции требует большого количества экспериментальных данных, в том числе соотношения линий одной серии (например, $K\alpha$ и $K\beta$ для одного элемента). Это может сказаться на правильности определения концентрации аналитов, поскольку, как показано в работах [237, 238], интенсивность аналитических линий элементов может зависеть от заряда и химического окружения этого элемента. Например, в [238] авторы указывают на различные интенсивности $L\beta$ -линий Au^0 и Au^{3+} . Для других БМ аналогичных исследований найти не удалось.

Кроме того, некорректные результаты могут получаться из-за существенного перекрывания аналитических линий при большой (8 раз и более) разнице концентраций аналитов. Для примера можно рассмотреть завышение значений концентрации платины из-за большой разницы с концентрацией золота в четвёртом растворе и обратную ситуацию в пятом.

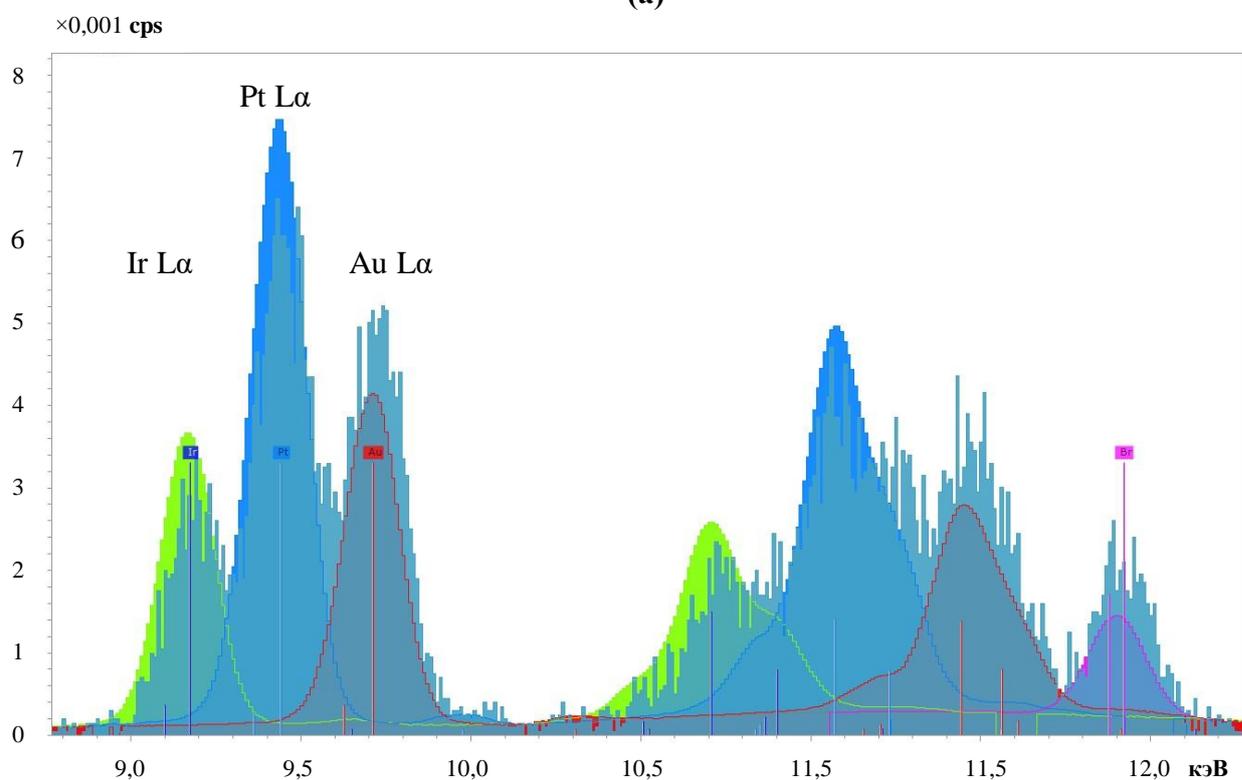
Неудовлетворительные результаты для иридия (относительная погрешность более 100%) в расчётах, основанных на использовании в качестве аналитического сигнала Net из ПО Spectra (первый и второй способ из **табл. 40**), можно объяснить влиянием наложений линий соседних элементов в спектре. Использование третьего способа из **табл. 40** с ROI в качестве аналитического сигнала и метода главных компонент (четвёртый способ из **табл. 40**) позволяют существенно ослабить влияние спектральных наложений.

Пределы обнаружения и определения рассчитаны с помощью **уравнений 34** и **35**. Пределы обнаружения составили 12, 6, 7 и 7 мкг/л для Os, Ir, Pt и Au соответственно. Пределы определения 37, 20, 25 и 25 мкг/л для Os, Ir, Pt и Au соответственно.

Программное обеспечение ESPRIT 2.1 TXRF, используемое совместно с РФА ПВО спектрометром S4 T-STAR, содержит гораздо больше встроенных вариантов деконволюции спектра, при использовании которых аппроксимационная кривая не совсем корректно описывает профили линий БМ зарегистрированного спектра (**рис. 47а** и **47б**). Поэтому эти спектры обрабатывать не в предлагаемом производителем программном обеспечении, а с использованием метода главных компонент или ROI.



(a)



(b)

Рис. 47. Область РФА-ПВО спектра, где находятся (а) аналитические линии **БМ-1**, (б) аналитические линии **БМ-2**. Обработка в ESPRIT 2.1 TXRF.

4.1.3 Оценка излучающего слоя сорбента и его соответствия критерию тонкого слоя

Преимущество определения БМ в твердом сорбционном концентрате, а не напрямую в горных породах (помимо собственно концентрирования), в том, что сорбент обладает матрицей из лёгких элементов С, Н и N, линии которых отсутствуют в спектре, регистрируемом в воздушной среде. Использование сорбента позволяет создать коллекцию градуировочных образцов с заданным содержанием БМ в той же матрице (включая физические характеристики), что и у неизвестных образцов.

Одним из ограничений метода РФА-ПВО является необходимость приготовления измеряемого образца в виде тонкого слоя на подложке, чтобы избежать матричных эффектов поглощения. Суммарные массовые коэффициенты ослабления первичного и флуоресцентного излучения рассчитывались по **уравнению 37** и составили для **БМ-1** порядка $1780 \text{ см}^2/\text{г}$, а для **БМ-2** — порядка $1800 \text{ см}^2/\text{г}$. Соответственно критическая поверхностная плотность (**уравнение 36**) для тонкого слоя практически одинакова и составила порядка $56 \text{ мкг}/\text{см}^2$. Рассчитанная практическая поверхностная плотность для **ВПКДХ-200** и **ПВБХ-ВП** составили 77 и $60 \text{ мкг}/\text{см}^2$ соответственно. Это соответствует максимальной толщине, удовлетворяющей критерию тонкого слоя для сухого сорбента, равной 30 мкм .

Максимальный размер частиц неизмельченного сорбента составляет 315 мкм в набухшем состоянии. Достичь равномерного распределения таких крупных частиц на подложке невозможно, поэтому сорбент необходимо измельчать. Для оценки распределения геометрических размеров частиц набухшего сорбента, измельченного вручную, использован лазерный анализатор размера частиц (**рис. 48**).

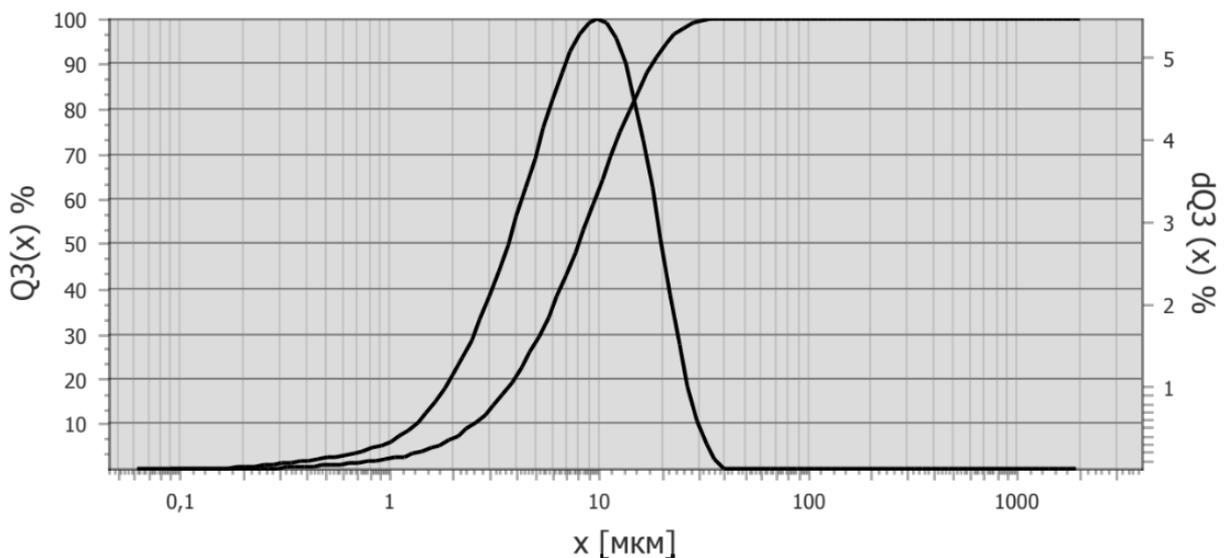


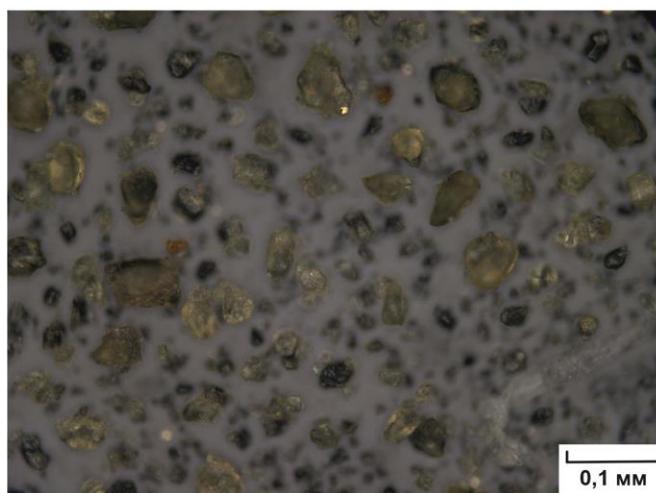
Рис. 48. Распределение размеров частиц сорбента, измельченного в течение 10 минут.

Максимальный размер набухших частиц измельченного сорбента составил 35 мкм, медианный размер – 8 мкм, а среднеобъемный – 9,3 мкм. Исходя из того, что на подложке излучателем служит сухой сорбент, то удастся достичь нужной толщины слоя.

На **рис. 49** приведены фотографии сорбента, нанесенного на подложку-отражатель с различным увеличением. 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.



4 объектив



20 объектив

Рис. 49. Микрофотографии сорбента, нанесённого на подложку-отражатель с различным увеличением.

4.1.4 Проверка воспроизводимости нанесения сорбента

Одним из главных преимуществ метода РФА-ПВО является малое количество образца (1-10 мкл в виде суспензии или раствора), необходимое для проведения анализа. Некоторые исследователи полагают, что 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.

Сходимость измеренного аналитического сигнала (площадей пиков (Net) из ПО Spectra и ROI для **БМ-2**) при нанесении из одной суспензии представлена в **табл. 41**. Эксперимент проводили по схеме, представленной на **рис. 16** в **разд. 2.5.8**.

Таблица 41. Оценка сходимости величины аналитического сигнала для **БМ-2** в фазе сорбента. Содержание каждого БМ ~0,5 мг/г сорбента, объём аликвоты 2 мкл, время экспозиции 250 с ($n = 5$, $P = 0,95$).

Аналит	Net из ПО Spectra	s_r , %	ROI	s_r , %
Os	5320	4,8	1820	2,4
Ir	6560	5,0	1980	3,1
Pt	8960	3,0	2550	3,4
Au	6420	2,9	1990	2,0

Для проверки воспроизводимости нанесения сорбента на подложку взяты образцы сорбента с известным содержанием одного из **БМ-2**, на примере платины. Сходимость аналитического сигнала проверяли, варьируя содержание платины и объём аликвоты суспензии сорбента. Эксперименты проводили разные операторы, используя разные способы перемешивания суспензии (**табл. 42** и **43**).

Таблица 42. Результаты определения ROI для Pt в фазе сорбента при разных объёмах аликвоты и способах встряхивания. Содержание платины 0,24 мг/г сорбента, время экспозиции 250 с ($n = 5$, $P = 0,95$).

V алик- воты, мкл	Оператор 1, ручное встряхивание		Оператор 2, ручное встряхивание		Оператор 2, вихревой смеситель 3000 обр/мин	
	ROI	s_r , %	ROI	s_r , %	ROI	s_r , %
1	563 ± 41	8,3	641 ± 27	4,8	628 ± 32	5,8
2	1280 ± 40	3,6	1330 ± 70	5,8	1420 ± 50	4,3
5	3100 ± 90	3,4	3220 ± 90	3,3	3130 ± 200	7,2

Таблица 43. Результаты определения ROI для Pt в фазе сорбента при разных способах перемешивания. Содержание Pt 4,7 мг/г сорбента, время экспозиции 250 с ($n = 5$, $P = 0,95$).

V алик- воты, мкл	Оператор 1, ручное встряхивание		Оператор 2, ручное встряхивание		Оператор 2, вихревой смеситель 3000 обр/мин	
	ROI *10 ³	s _r , %	ROI *10 ³	s _r , %	ROI *10 ³	s _r , %
2	23,3±1,9	9,2	23,9 ± 0,66	3,2	23,3 ± 1,65	8,1

Для определения воспроизводимости при нанесении слоя сорбента на рефлектор одним оператором после ручного встряхивания и после использованием вихревого смесителя проверяли принадлежность к одной генеральной совокупности этих выборок по F-критерию (**уравнение 45**) и модифицированному критерию Стьюдента (**уравнение 46**). Результаты представлены в **табл. 44**.

Таблица 44. Проверка по F-критерию принадлежности выборок при нанесении одним оператором после ручного встряхивания и после использованием вихревого смесителя к одной генеральной совокупности. Время экспозиции 250 с ($n_1 = 5$, $P = 0,95$).

Pt мг/г сорбента	V аликвоты, мкл	F-критерий		Модифицированный критерий Стьюдента	
		Эксп.	Табл.	Эксп.	Табл.
0,24	1	1,38 <	6,39	0,59 <	2,31
	2	0,61 <		1,95 <	
	5	4,62 <		0,84 <	
4,7	2	6,18 <		0,55 <	

Выборки принадлежат одной генеральной совокупности, соответственно, мы можем их объединить в одну. Следовательно, что использование механического способа перемешивания суспензии сорбента не дает значимых преимуществ по сравнению с ручным. Аналогично проверили принадлежность к одной генеральной совокупности выборок, полученных разными операторами (**табл. 45**).

Таблица 45. Проверка по F-критерию принадлежности к одной генеральной совокупности выборки при нанесении разными операторами. Время экспозиции 250 с ($n_1 = 5$, $n_2 = 10$, $P = 0,95$).

Pt мг/г сорбента	V аликвоты, мкл	s _r , %		F-критерий		Модифицированный критерий Стьюдента	
		Оператор 1	Оператор 2	Эксп.	Табл.	Эксп.	Табл.
0,24	1	8,3	5,1	2,07 <	3,63	3,53 >	2,16
	2	3,6	5,8	3,07 <		2,14 <	
	5	3,4	5,4	2,71 <		0,94 <	
4,7	2	9,2	5,6	2,64 <		0,44 <	

При объёме аликвоты суспензии 1 мкл, нанесённой на подложку разными операторами из одной и той же суспензии, полученные выборки не удовлетворяют критерию модифицированного теста Стьюдента, означает что эти результаты принадлежат разным генеральным совокупностям.

При объёмах аликвоты в 2 и 5 мкл выборки принадлежат к одной генеральной совокупности. Помимо этого, рассчитана внутрилабораторная воспроизводимость для всех образцов (табл. 46 и 47).

Таблица 46. Внутрилабораторная воспроизводимость аналитического сигнала при нанесении на рефлектор аликвот разного объёма для одной и той же суспензии (на примере суспензии 0,24 мг Pt/г сорбента). Время экспозиции 250 с (n = 15).

V аликвоты, мкл	s _r , %
1	8,2
2	6,2
5	4,9

Таблица 47. Внутрилабораторная воспроизводимость аналитического сигнала при нанесении аликвоты 2 мкл суспензии на подложку. Время экспозиции 250 с (n = 15).

Pt мг/г сорбента	s _r , %
0,24	6,2
4,7	6,7

Таким образом, минимальный объём суспензии, который можно нанести с удовлетворительной внутрилабораторной воспроизводимостью аналитического сигнала составляет 2 мкл.

4.2 Одновременное РФА-ПВО определение БМ в фазе сорбента после концентрирования из модельных растворов

4.2.1 Одновременное определение Os, Ir, Pt и Au в фазе сорбента

Погрешность одновременного определения **БМ-2** в фазе сорбента методом РФА-ПВО связана с двумя факторами: недостаточным разрешением аналитических линий и с необходимостью учёта вариативности поверхности слоя сорбента на отражателе. Теоретически, второй фактор можно учесть, используя различные варианты нормировок, например, на внутренний стандарт. При использовании способа внутреннего стандарта для обработки результатов определения примерно одинаковых содержаний **БМ-2** на сорбенте, содержания Ir, Pt и Au получаются приемлемыми при использовании встроенных в ПО алгоритмов деконволюции (табл. 48). Однако, как и для растворов (результаты в табл. 39), содержание осмия при определении в фазе сорбента (табл. 48) оказывается заниженным.

Таблица 48. Результаты определения близких содержаний **БМ-2** в фазе сорбента.

БМ	Введено, мкг/г	Найдено с помощью Profile Bayes (normal fit)		Найдено с помощью Bayes	
		мкг/г	$e_r, \%$	мкг/г	$e_r, \%$
Os	860	570	-34	700	-19
Ir	690	550	-20	680	-1
Pt	850	680	-20	820	-4
Au	630	490	-22	590	-6

При определении **БМ-2** в твёрдой фазе сорбента после концентрирования из модельных растворов, близких по составу к реальным образцам (имеющих большие различия в концентрациях БМ) опробованы несколько подходов к обработке данных. Во-первых, уже опробованный при определении **БМ-2** в растворах (разд. 4.1.2) метод многомерного анализа и градуировочные функции с нормировкой на интенсивность некогерентного рассеяния первичного излучения рентгеновской трубки образцом $ROI_{inc} = f(c_i)$. Во-вторых, опробована нормировка на массу сорбента в суспензии в сочетании с градуировочной функцией и $ROI_m = f(c_i)$ (разд. 2.5.8).

Градуировочные графики с обеими нормировками линейны в широком диапазоне (от 0,12-0,17 до 20 мг/г сорбента, коэффициенты корреляции выше 0,99). При определении БМ в твёрдой фазе сорбента после концентрирования из модельных растворов, близких по составу к реальным образцам (имеющим большие различия в концентрациях БМ), в большинстве случаев погрешность составляла не больше 15% (табл. 49).

Таблица 49. 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 сильно выбившиеся значения при любых методах расчёта.

БМ	Введено, мг/г	Найдено					
		Градуировочная функция, $ROI_m = f(c_i)$		Градуировочная функция, $ROI_{inc} = f(c_i)$		Метод главных компонент	
		мг/г	$e_r, \%$	мг/г	$e_r, \%$	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	17,00 ± 1,00	-14	16,90 ± 0,50	-14
Au	1,63	1,40 ± 0,10	-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	0,90 ± 0,10	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	12,70 ± 0,35	-1	12,80 ± 0,35	0	13,75 ± 0,38	7
Ir	11,70	11,65 ± 0,20	-1	11,69 ± 0,09	-1	11,69 ± 0,09	0
Pt	12,96	13,00 ± 0,25	1	13,05 ± 0,25	1	12,95 ± 0,25	0
Au	9,87	9,70 ± 0,20	-2	9,92 ± 0,07	1	9,97 ± 0,09	1

4й образец							
Os	9,25	9,20 ± 0,20	-1	8,90 ± 0,40	-4	9,60 ± 0,30	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 по уравнению 44							
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. 49, первый способ), сопоставили с результатами, полученными по методу главных компонент (табл. 49, третий способ). Использование нормировки на интенсивность некогерентного рассеяния (табл. 49, второй способ), которое частично зависит от массы сорбента, нанесенного на подложку, в ряде случаев оказалось менее эффективным (образец 2й из табл. 49). 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 (рис. 50).

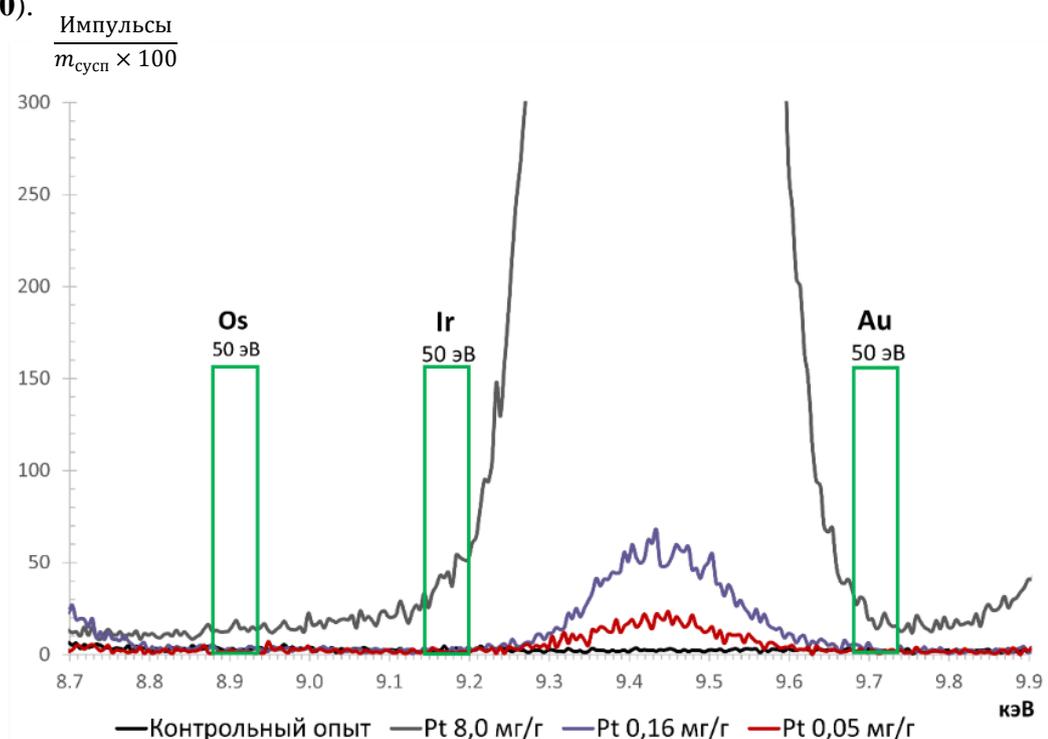


Рис. 50. Несглаженные спектры сорбента, содержащего платину в разных концентрациях, показывающие форму и интенсивность вклада хвостов пика платины в области интереса Os, Ir и Au.

Из **рис. 50** также видно, чем вызвана необходимость такого узкого окна ROI (50 эВ): использование более широкое окно приводит к бóльшему вкладу пика мешающего соседнего элемента в интенсивность аналитического сигнала. Подобные перекрытия можно учесть, вычитая из спектра аналита спектр компонента с большим содержанием. На основе набора индивидуальных спектров платины в разных содержаниях на сорбенте построены градуировочные зависимости и установлено, что лучше всего Pt L α линии описываются профилем Гаусса при $\sigma = 0,012$. В связи с этим алгоритм, который предполагается использовать для обработки данных, следующий:

1. Выделить широкую область интереса, включающую L α линии тяжелых БМ и фон.
2. Определить компонент с максимальной интенсивностью аналитической линии (максимальным содержанием в концентрате).
3. Описать этот компонент профилем Гаусса и получить спектр только этого компонента.
4. Вычесть из выделенной области спектра образца полученный спектр компонента.
5. Найти содержания компонентов по одномерным градуировочным графикам $ROI_m = f(c_i)$.

Если использование профиля Гаусса для аппроксимации линии компонента с максимальным содержанием кажется технически сложным, то можно воспользоваться способом, не требующим навыков программирования: на основе массива спектров для построения градуировочных зависимостей для однокомпонентных (БМ) сорбционных концентратов создать набор градуировочных прямых для каждого канала, а затем (предварительно рассчитав по градуировке концентрацию) рассчитать вклад интенсивности аналитического сигнала компонента с высоким содержанием в интенсивности аналитических сигналов остальных компонентов. Результаты применения, описанного выше алгоритма действий, к образцам 1 и 4 из **табл. 49** приведены в **табл. 50** и на **рис. 51**.

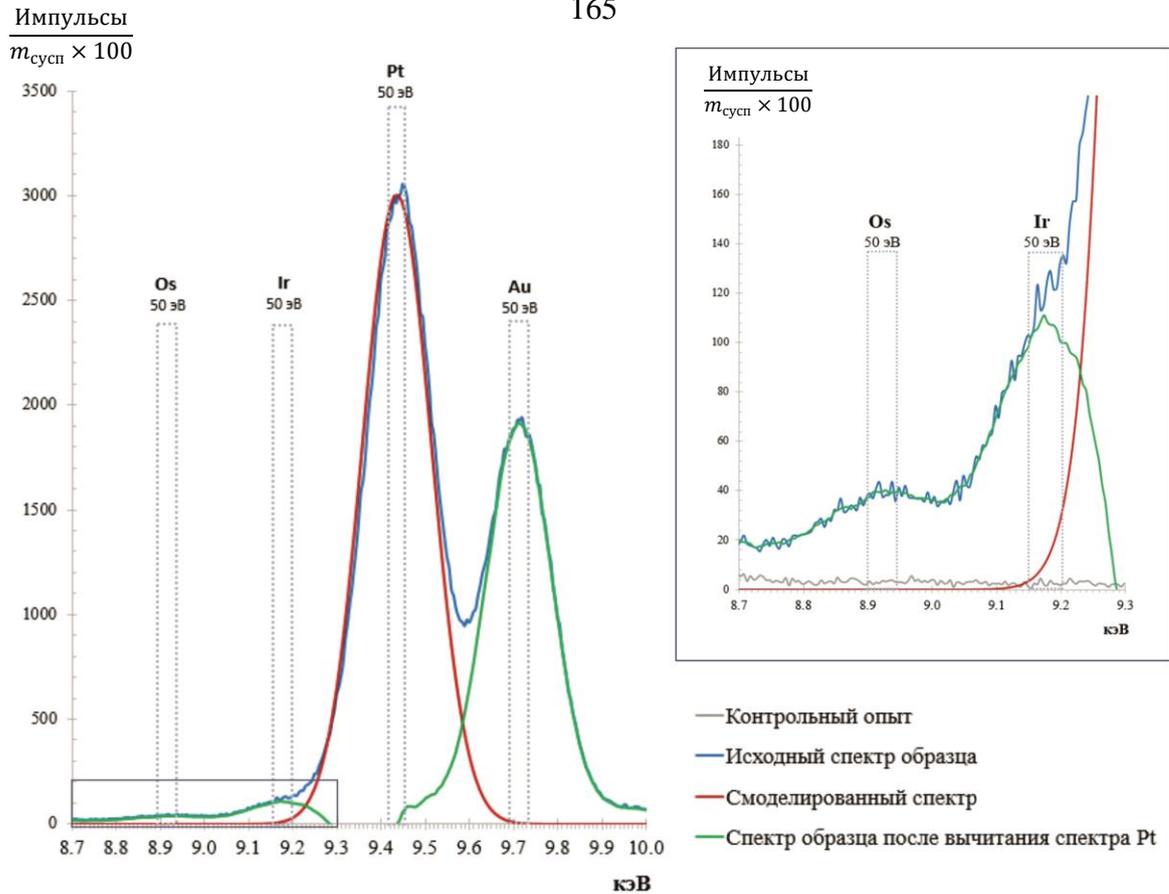


Рис. 51. Пример РФА-ПВО спектра до и после вычитания пика Pt в области $L\alpha$ линий тяжелых БМ.

Таблица 50. Результаты определения БМ в твердой фазе сорбента с применением предложенного алгоритма учёта наложений ($n = 3, P = 0,95$).

БМ	Введено, мг/г	Найдено			
		Градуировочные функции $ROI_m = f(c_i)$		Градуировочные функции $ROI_m = f(c_i)$, но с учетом наложений	
		мг/г	$e_r, \%$	мг/г	$e_r, \%$
1й образец					
Ir	0,40	0,57 ± 0,04	40	0,34 ± 0,02	-15
Pt	19,70				
4й образец					
Ir	7,35	1,10 ± 0,05	17	1,03 ± 0,02	10
Pt	0,94				

Как видно из **табл. 50**, такой способ позволяет снизить погрешность определения иридия в присутствии значительных содержаний платины, а также платины в присутствии заметно более высоких содержаний иридия и золота. Так СКОП результатов определения, приведенные в **табл. 49**, для платины и иридия снижаются до 7-8% при применении дополнительного учёта наложений.

Как показывает практика, такой тщательный учёт наложений от хвостов соседних пиков особенно актуален в двух случаях:

1. если концентрация компонента с максимальным содержанием примерно на порядок превышает концентрацию ближайших в спектре компонентов;
2. если интенсивность (до нормировки) одного из пиков тяжёлых БМ около 1500 импульсов и выше, поскольку при очень различающихся концентрациях линии БМ с более низкой интенсивностью, могут маскироваться под тяжёлые хвосты (рис. 52).

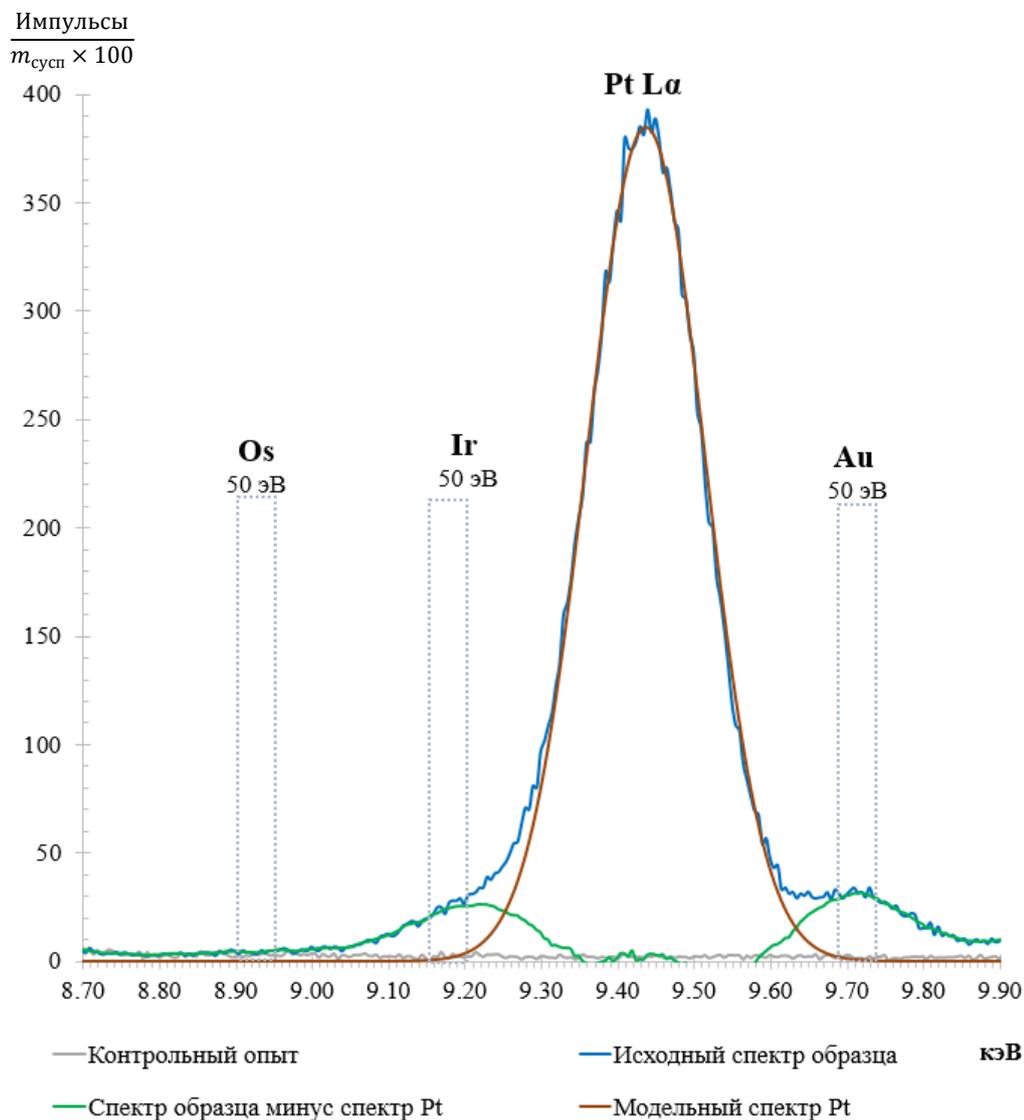


Рис. 52. Пример РФА ПВО спектра, в котором линии Ir и Au замаскированы под тяжёлые хвосты, до и после вычитания наложений от линии Pt.

4.2.2 Определение Ru, Rh и Pd в фазе сорбента

Основная проблема, возникшая при определении **БМ-1** на спектрометре S4 T-Star, это значительно более шумные спектры, чем регистрируемые на спектрометре S2 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

используется рентгеновская трубка с молибденовым анодом, а источником первичного излучения служит монохроматизированное характеристическое излучение Mo K α , интенсивность которого существенно выше, чем интенсивность тормозного излучения. Кроме того, тормозное излучение сложнее монохроматизировать. При определении **БМ-1** время экспозиции пришлось увеличить до 2000 с, что сказалось на сигнале, но не на шуме (рис. 53 РФА-ПВО спектры, зарегистрированные на S-4 T-Star, при разном времени накопления и рис. 54). Как и в случае спектров, полученных ранее для **БМ-2**, нормировку осуществляли на массу сорбента в суспензии.

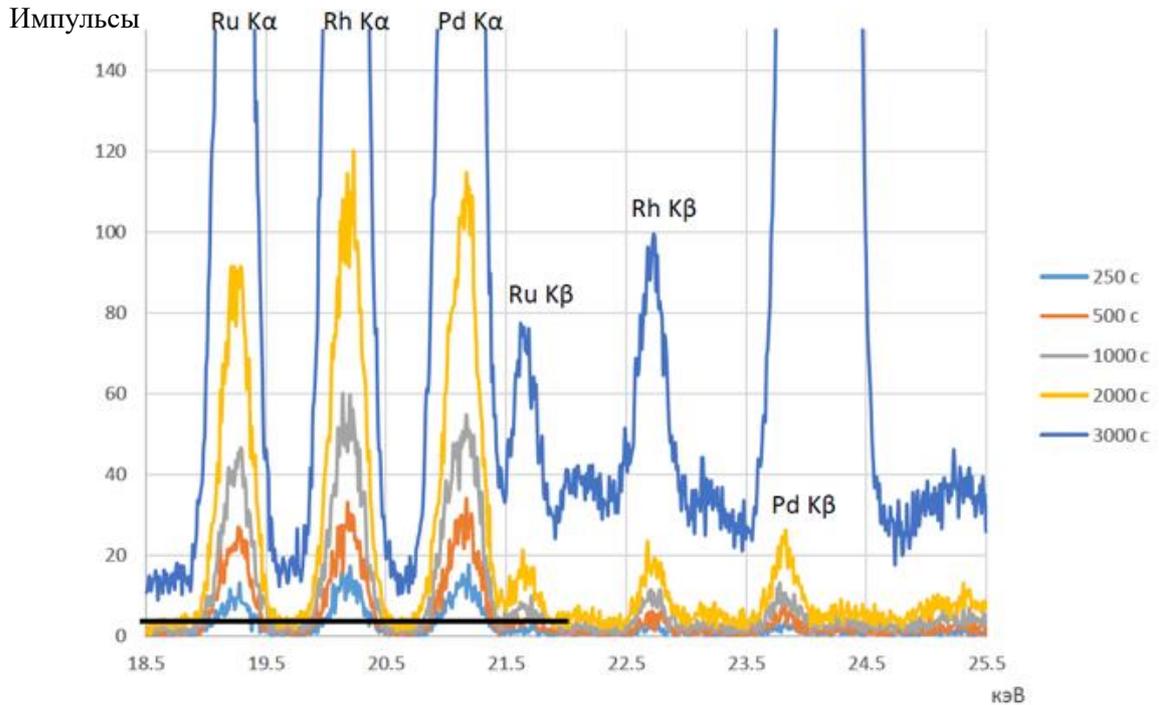


Рис. 53. Влияние времени набора спектра на соотношение полезный сигнал : шум.

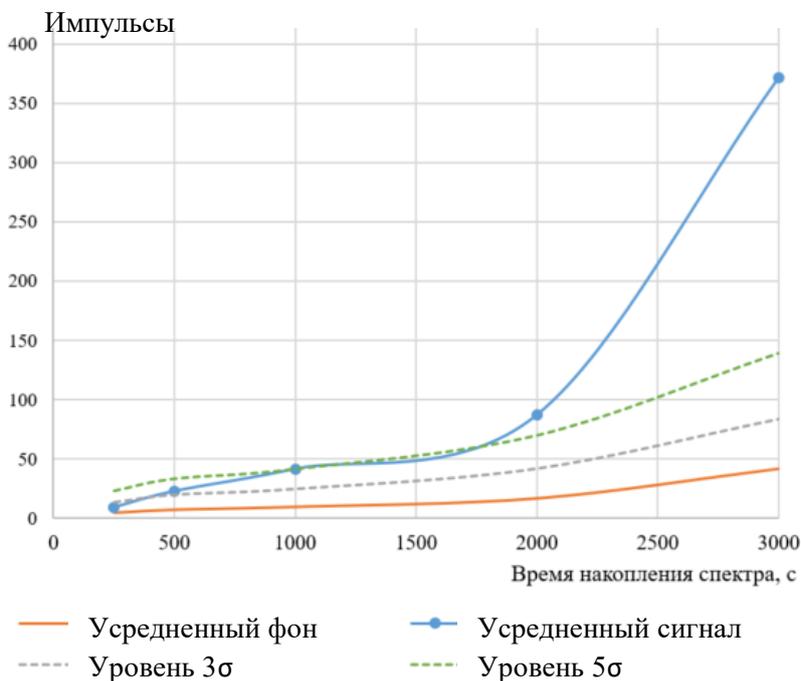


Рис. 54. Изменение соотношения уровня аналитического сигнала (на примере Ru) и уровня фонового сигнала с увеличением времени накопления РФА-ПВО спектра. Усреднение по результатам пяти параллельных измерений одной подложки. Содержание Ru ~0,4 мг/г сорбента.

Конечно, большее время набора положительно сказывается на уровне сигнала, но выбор времени экспозиции — это всегда компромисс между приемлемыми сигналами, экспрессностью анализа и скоростью выработки ресурса трубки. В данном случае таким компромиссом служит время накопления 2000 с.

Аналитические линии **БМ-1** практически свободны от взаимных перекрытий, за исключением Pd K α и Ru K β , но, тем не менее, использование способа внутреннего стандарта приводит к значительной погрешности определения этих аналитов. Можно использовать подходы, предложенные в **разд. 4.2.1**: метод главных компонент и группировочных зависимостей $ROI_m = f(c_i)$. Основная проблема при обработке РФА-ПВО спектров **БМ-1** связана с необходимостью их сглаживания. Нивелировать влияние шумов на результат расчёта концентраций и увеличить экспрессность определения **БМ-1** за счёт отсутствия необходимости выполнять параллельные измерения из одной суспензии можно, если воспользоваться одним из методов фильтрации или аппроксимации данных. На **рис. 55** представлены результаты фильтрации шумов.

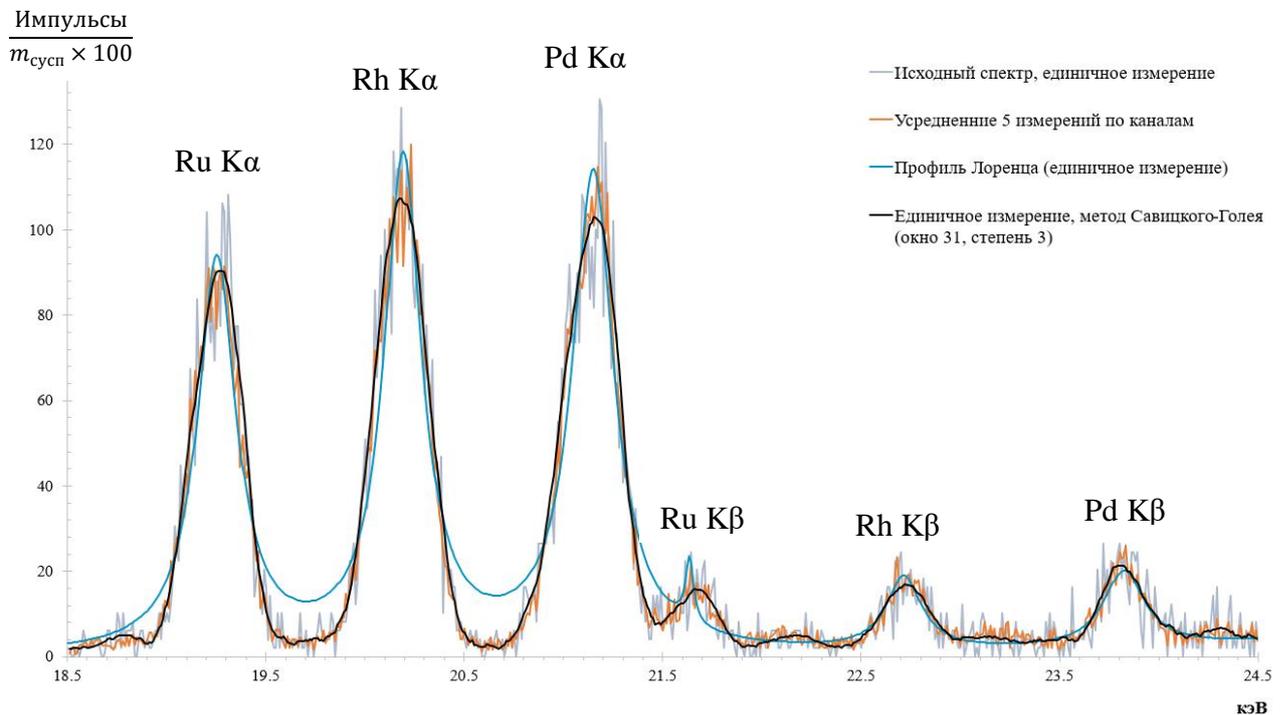


Рис. 55. Сравнение РФА-ПВО спектров (область 18,5-24,5 кэВ), получаемых при применении различных способов фильтрации шумов.

Лучшим вариантом оказался метод Савицкого-Голея (окно = 31, степень полинома = 3) и аппроксимация профилем Гаусса, которые дали практически идентичный результат. На **рис. 56** приведены диаграммы распределения величины аналитического сигнала (ROI, ширина окна 100 эВ, т.к. на S4 T-Star 1 канал = 10 эВ) **Ru**, полученные: для 5 параллельных измерений одной и той же подложки с высушенным слоем суспензии

образца; усреднение 5 параллельных измерений; 5 параллельных измерений после фильтрации шума методом Савицкого-Голея. На **рис. 57** и **58** приведены аналогичные диаграммы распределения для величины аналитического сигнала Rh и Pd соответственно.

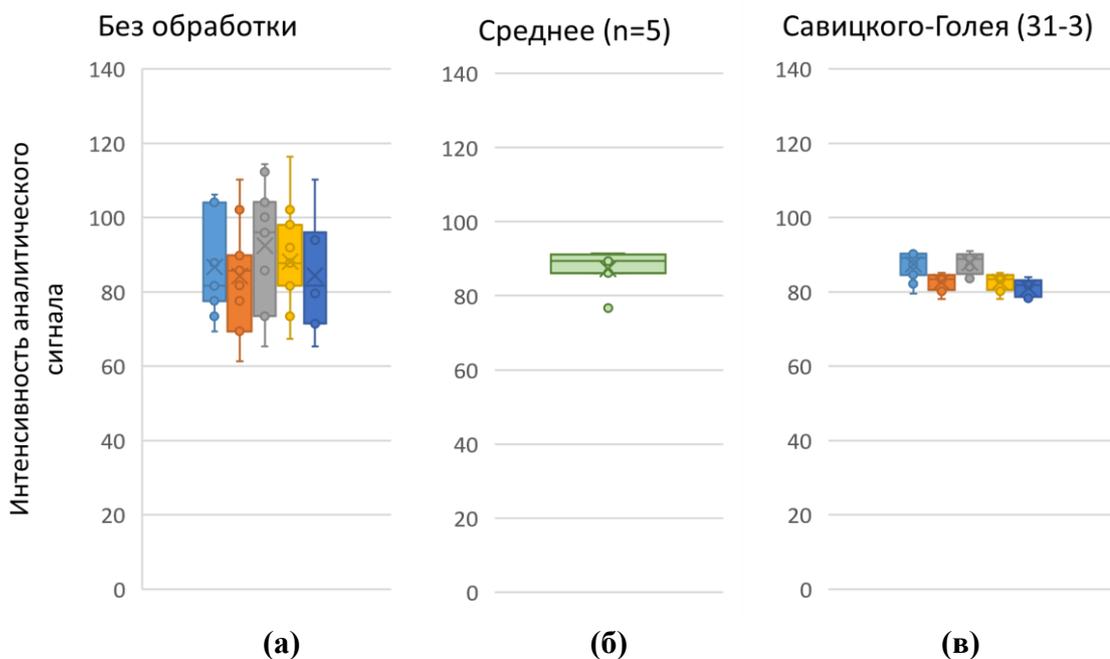


Рис. 56. Диаграммы распределения величины аналитического сигнала **Ru** полученные для: **(а)** 5 параллельных измерений одной и той же подложки с высушенным слоем суспензии образца; **(б)** усреднение по 5 параллельным измерениям; **(в)** 5 параллельных измерений после фильтрации шума методом Савицкого-Голея (окно = 31, степень полинома = 3).

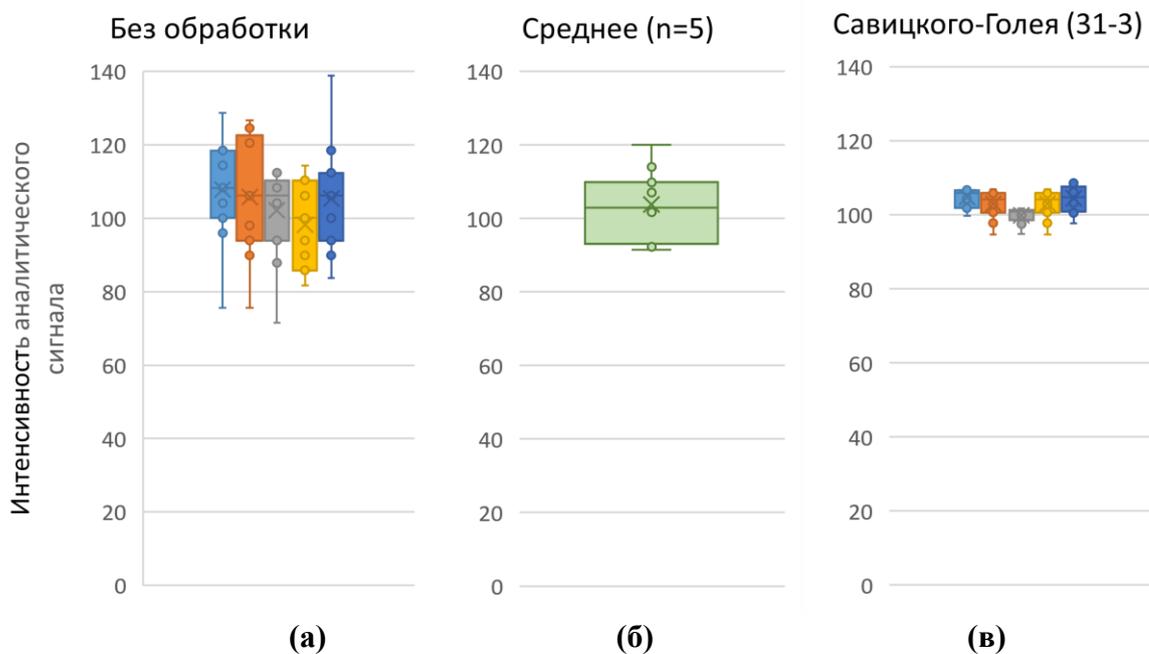


Рис. 57. Диаграммы распределения величины аналитического сигнала **Rh** полученные для: **(а)** 5 параллельных измерений одной и той же подложки с высушенным слоем суспензии образца; **(б)** усреднение по 5 параллельным измерениям; **(в)** 5 параллельных измерений после фильтрации шума методом Савицкого-Голея (окно = 31, степень полинома = 3).

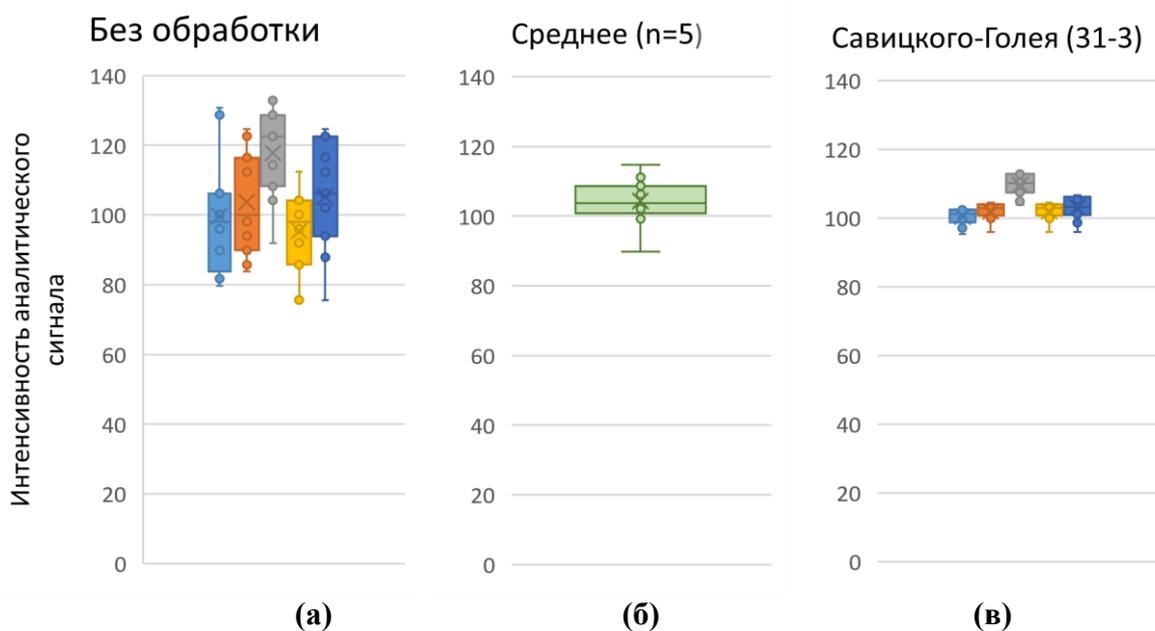


Рис. 58. Диаграммы распределения величины аналитического сигнала **Pd** полученные для: **(а)** 5 параллельных измерений одной и той же подложки с высушенным слоем суспензии образца; **(б)** усреднение по 5 параллельным измерениям; **(в)** 5 параллельных измерений после фильтрации шума методом Савицкого-Голея (окно = 31, степень полинома = 3).

Из диаграмм на **рис. 56, 57** и **58** видно, что при сглаживании единичных спектров распределение величин аналитического сигнала оказывается уже (в случае Rh, Pd) или сопоставимым (в случае Ru) с распределением для усреднённого 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. 17**.

После сглаживания и выделения ROI, расчёт содержаний **БМ-1** выполнялся методом главных компонент (количество компонент 4), а правильность определена методом «введено-найдено» для модельных сорбционных концентратов (**табл. 51**).

Таблица 51. Проверка правильности определения БМ-1 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	$2,70 \pm 0,16$	-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

БМ	Введено, мг/г	Найдено ($c \pm U(c)$), мг/г	e_r , %
Ru	1,50	$1,66 \pm 0,13$	11
Rh	4,29	$3,8 \pm 0,4$	-12
Pd	0,43	$0,43 \pm 0,04$	0
Ru	0,86	$0,86 \pm 0,12$	0
Rh	0,11	$0,11 \pm 0,01$	0
Pd	10,7	$10,1 \pm 0,9$	-6

Для приведённых в табл. 51 результатов определения СКОП составила: 10% для Ru, 7% для Rh, 9% для Pd.

4.3 Проверка правильности РФА-ПВО определения БМ на стандартных образцах

Корректность разработанной процедуры РФА-ПВО определения БМ в твёрдом сорбционном концентрате проверяли на стандартных образцах состава. В качестве стандартных образцов состава использованы платиновая руда SARM-7, хромитит GPt-5 и штейн руднотермической плавки ШТ-1 (табл. 52). Пределы определения БМ составили ~0,2 мкг/г породы.

Таблица 52. 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 0,2-1М 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	$0,528 \pm 0,091$	$0,51 \pm 0,03$	-2
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	—

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.

4.4 Выводы к главе 4

Разработана процедура определения БМ, которая 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.

Рассчитаны суммарные массовые коэффициенты ослабления первичного и флуоресцентного излучения определяемых элементов, которые составили для легких БМ порядка $1780 \text{ см}^2/\text{г}$, а для тяжёлых — порядка $1800 \text{ см}^2/\text{г}$. Оценена критическая поверхностная плотность тонкого слоя, которая составила порядка $56 \text{ мкг}/\text{см}^2$. Рассчитанная экспериментальная поверхностная плотность для сорбентов **ВПКДХ-200** и **ПВБХ-ВП** составила 77 и 60 $\text{мкг}/\text{см}^2$, соответственно. Максимальная толщина, удовлетворяющая критерию тонкого слоя, для сухого сорбента составила 30 мкм. Максимальный размер набухших частиц измельченного сорбента составил 35 мкм, медианный размер – 8 мкм, а среднеобъёмный размер – 9,3 мкм. Исходя из того, что на подложке излучателем служит сухой сорбент, среднеобъёмное и максимальное значения размера частиц уменьшаются, что позволяет достичь нужной толщины слоя.

Оценена внутрилабораторная воспроизводимость нанесения слоя сорбента на подложку-отражатель из одной суспензии, которая составляет 6-7% для аликвоты 2-5 мкл.

Предложены способы обработки спектров, направленные на учёт наложений линий БМ и сглаживание шумов, и расчёта концентраций.

Рассчитаны пределы определения для БМ в горных породах, которые оказались на уровне 10^{-5} масс.%. с учётом процедуры разложения твёрдого образца путём сплавления в штейн. Предел определения для Os составил $7,3 \text{ мкг}/\text{г}_{\text{сорбента}}$.

Предложенный алгоритм обеспечивает получение корректных результатов (относительная погрешность меньше 15%) количественного определения БМ как в растворах, так и в фазе сорбента.

Правильность разработанного алгоритма обработки результатов РФА-ПВО измерений подтверждена способом «введено-найдено» и путём анализа стандартных образцов.

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. 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 пиридиновой 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 $V_p\text{-ра:}m_{\text{сорб}} = 500$ 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 поливинилпиридинового 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/гсорбента. Правильность предложенного способа обработки результатов РФА-ПВО определения БМ подтверждена способом «введено-найдено» и путём анализа стандартных образцов ШТ-1, SARM-7, GPt-5.

1. *Constantin M.* Trace Element Data for Gold, Iridium and Silver in seventy Geochemical Reference Materials // *Geostandards and Geoanalytical Research*. 2009. V. 33. № 1. P. 115-132.
2. *Козьменко О.А., Палесский С.В., Николаева И.В., Томас В.Г., Аношин Г.Н.* Усовершенствование методики химической подготовки геологических образцов в трубках Кариуса для определения элементов платиновой группы и рения // *Аналитика и контроль*. 2011. Т.15. № 4. С. 378-385.
3. *Maier W. D., Peltonen P., McDonald I., Barnes S. J., Barnes S. J., Hatton C., Viljoen F.* The concentration of platinum-group elements and gold in southern African and Karelian kimberlite-hosted mantle xenoliths: implications for the noble metal content of the Earth's mantle // *Chemical Geology*. 2012. V. 302. P. 119-135.
4. *Wang Z., Becker H.* Fractionation of highly siderophile and chalcogen elements during magma transport in the mantle: Constraints from pyroxenites of the Balmuccia peridotite massif // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2015. V. 159. P. 244-263.
5. *Wang Z., Becker H.* Abundances of sulfur, selenium, tellurium, rhenium and platinum-group elements in eighteen reference materials by Isotope Dilution Sector-Field ICP-MS and Negative TIMS // *Geostandards and Geoanalytical Research*. 2014. V. 38. № 2. P. 189-209.
6. *Plessen H. G., Erzinger J.* Determination of the platinum-group elements and gold in twenty rock reference materials by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) after pre-concentration by nickel sulfide fire assay // *Geostandards Newsletter*. 1998. V. 22. № 2. P. 187-194.
7. *Paliulionyte V., Meisel, T., Ramming P., Kettisch P.* High pressure asher digestion and an isotope dilution-ICP-MS method for the determination of platinum-group element concentrations in chromitite reference materials CHR-Bkg, GAN Pt-1 and HHH // *Geostandards and Geoanalytical Research*. 2006. V. 30. №. 2. P. 87-96.
8. *Bédard L.P., Barnes S.J.* Improved platinum-group element extraction by NiS fire assay from chromitite ore samples using a flux containing sodium metaphosphate // *Geostandards and Geoanalytical Research*. 2004. V. 28. № 2. P. 311-316.
9. *Rao C.R.M., Reddi G.S.* Platinum group metals (PGM); occurrence, use and recent trends in their determination. // *Trends in Analytical Chemistry*. 2000. V. 19. P. 565 – 586.
10. *Синицын Н.М., Кунаев А.М., Пономарев Е.И., Бондарь Н.М., Пичков В.Н., Абишев З.С., Зайцев В.П.* *Металлургия осмия*. Алма-Ата: Наука КазССР, 1981. 186 с.

11. *Sun Y., Guan X., Du A.* Determination of platinum group elements by inductively coupled plasma-mass spectrometry combined with nickel sulfide fire assay and tellurium coprecipitation // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 1998. V. 53. №. 10. P. 1463-1467.
12. *Sun Y., Chu Z., Sun M., Xia X.* An Improved Fe–Ni Sulfide Fire Assay Method for Determination of Re, Platinum Group Elements, and Os Isotopic Ratios by Inductively Coupled Plasma-and Negative Thermal Ionization–Mass Spectrometry // *Applied Spectroscopy*. 2009. V. 63. № 11. P. 1232-1237.
13. *Sun Y., Ren M., Xia X., Li C., Sun W.* Determination of Os by isotope dilution-inductively coupled plasma-mass spectrometry with the combination of laser ablation to introduce chemically separated geological samples // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2015. V. 113. P. 22-29.
14. *Qi Liang, Gao Jian-Feng, Zhou Mei-Fu, Hu Jing.* The design of Re-usable Carius tube for the determination of rhenium, osmium, and platinum-group elements in geological samples // *Geostandards and Geoanalytical Research*. 2013. V. 37. № 3. P. 345-351.
15. *Васютинский Н.А.* Стехиометрия горных пород. Москва: Недра, 1986. 208 с.
16. *Yi Y.V., Masuda A.* Simultaneous determination of ruthenium, palladium, iridium and platinum at ultratrace levels by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry in geological samples. // *Analytical Chemistry*. 1996. V. 68. P. 1444 – 1450.
17. *Balcerzak M.* Sample digestion methods for determination of traces of precious metals by spectrometric techniques. // *Analytical Sciences*. 2002. V. 18. P. 737 – 750.
18. *Jin X., Zhu H.* Determination of platinum group elements and gold in geological samples with ICP-MS using a sodium peroxide fusion and tellurium co-precipitation // *Journal of analytical atomic spectrometry*. 2000. V. 15. №. 6. p. 747-751.
19. *Меньшиков В.И., Власова В.Н., Ложкин В.И., Сокольникова Ю.В.* Определение элементов платиновой группы в горных породах методом ИСП-МС с внешней градуировкой после отделения матричных элементов на катионите КУ-2-8 // *Аналитика и контроль*. 2016. Т. 20. №. 3. С. 190-201.
20. *Бимшиш Ф.* Аналитическая химия благородных металлов: в 2 ч. Москва: Мир, 1969. Ч.1. 298 с.
21. *Hoffman E. L., Naldrett A. J., Van Loon J. C., Hancock R. G. V., Manson A.* The determination of all the platinum group elements and gold in rocks and ore by neutron activation analysis after preconcentration by a nickel sulphide fire-assay technique on large samples // *Analytica Chimica Acta*. 1978. V. 102. P. 157-166.

22. *Savard D., Barnes S.J., Meisel T.* Comparison between nickel-sulfur fire assay Te co-precipitation and isotope dilution with high-pressure asher acid digestion for the determination of Platinum-Group Elements, Rhenium and Gold // *Geostandards and Geoanalytical Research*. 2010. V. 34. № 3. P. 281-291.
23. *Asif M., Parry S.J.* Nickel sulphide fire assay for the collection of the platinum group elements and gold from chromitites using reduced bead size // *Mineralogy and Petrology*. 1990. V. 42. № 1-4. P. 321-326.
24. *Gros M., Lorand J. P., Luguet A.* Analysis of platinum group elements and gold in geological materials using NiS fire assay and Te coprecipitation; the NiS dissolution step revisited // *Chemical Geology*. 2002. V. 185. №. 3-4. P. 179-190.
25. *Ni W., Zhang H., Mao X., Liu L., Xiao F.* Determination of ultra-trace osmium and ruthenium in geological samples by ICP-MS combined with nickel sulfide fire assay pre-concentration and microwave digestion // *Microchemical Journal*. 2019. V. 150. P. 104187.
26. *Ni W., Zhang H., Mao X., Liu L., Guo X., Xiao F., Gao X.* Simultaneous determination of ultra-trace Au, Pt, Pd, Ru, Rh, Os and Ir in geochemical samples by KED-ICP-MS combined with Sb-Cu fire assay and microwave digestion // *Microchemical Journal*. 2020. P. 105197.
27. Аналитический контроль благородных металлов: коллективная монография / ред. Карпов Ю.А., Барановская В.Б., Житенко Л.П. / Москва: Техносфера, 2019. 400 с.
28. Способ определения содержания благородных металлов в рудах и продуктах их переработки // Патент РФ №2433790С1, 27.02.2012 Бюл. №6 / Богородский Е. В., Рыбкин С. Г., Баранкевич В. Г.
29. Аналитическая химия металлов платиновой группы: Сборник обзорных статей / под ред. Ю.А. Золотов, Г.М. Варшал, В.М. Иванов. Москва: Едиториал УРСС, 2003. 592 с.
30. *Urban H., Zereini F., Skerstupp B., Tarkian M.* The determination of platinum-group elements (PGE) by nickel sulfide fire-assay: Coexisting PGE-phases in the nickel sulfide button // *Fresenius' journal of analytical chemistry*. 1995. V. 352. № 6. P. 537-543.
31. *Sun Y., Sun M.* Nickel sulfide fire assay improved for pre-concentration of platinum group elements in geological samples: a practical means of ultra-trace analysis combined with inductively coupled plasma-mass spectrometry // *Analyst*. 2005. V. 130. №. 5. P. 664-669.
32. *Ravizza G., Pyle D.* PGE and Os isotopic analyses of single sample aliquots with NiS fire assay preconcentration // *Chemical Geology*. 1997. V. 141. №. 3-4. P. 251-268.

33. *Kolesov G.M., Sapozhnikov D.Y.* Neutron activation determination of noble metals in samples of terrestrial and cosmic origin using microfire assay concentration // *Analyst*. 1995. V. 120. №. 5. P. 1461-1464.
34. *Jackson S. E., Fryer B. J., Gosse W., Healey D. C., Longerich H. P., Strong D. F.* Determination of the precious metals in geological materials by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) with nickel sulphide fire-assay collection and tellurium coprecipitation // *Chemical Geology*. 1990. V. 83. №. 1-2. P. 119-132.
35. *Barefoot R.R., Van Loon J.C.* Recent advances in the determination of the platinum group elements and gold. // *Talanta*. 1999. V. 49. P. 1 – 14.
36. *Ni W., Mao X., Zhang H.* Determination of Ultra-Trace Platinum, Palladium, Ruthenium, Rhodium, and Iridium in Rocks and Minerals by Inductively Coupled–Plasma Mass Spectrometry Following Nickel Sulfide Fire Assay Preconcentration and Open Mixed Acid Digestion // *Analytical Letters*. 2019. V. 52. №. 11. P. 1699-1710.
37. *Roy P., Balaram V., Sawant S., Subramanyam K.S.V., Satyanarayan M., Vani K., Srivalli K.* Determination of platinum group elements and gold in kimberlites by ICP-MS: modified decomposition procedure using double NiS fire assay followed by Te coprecipitation // *Atomic Spectroscopy*. 2010. V. 31. №. 2. P. 35.
38. *Gao B., Li W., Jin X., Zhang L.* Application of addition HClO₄ to improve the dissolution process and sensitivity of Os for low-concentration of Os in pyrite // *Microchemical Journal*. 2019. V. 150. P. 104165.
39. *Perry B.J., Barefoot R.R., Van Loon J.C.* Inductively coupled plasma mass spectrometry for the determination of platinum group elements and gold // *Trends in analytical chemistry*. 1995. V. 14. № 8. P. 388 – 397.
40. *Balaram V., Subramanyam K.S.V.* Sample preparation for geochemical analysis: Strategies and significance // *Advances in Sample Preparation*. 2022. V. 1. P. 100010 (DOI: doi.org/10.1016/j.sampre.2022.100010)
41. *Losev V.N., Parfenova V.V., Elzuf'ev E.V., Borodina E.V., Metelitsa S.I., Trofimchuk A.K.* Separation and preconcentration followed by ICP-OES and ICP-MS determination of precious metals using silica gel chemically modified with dithiocarbamate groups // *Sep. Sci. Technol*. 2020. V. 55. P. 2659–2669.
42. *Тютюнник О.А., Набиуллина С.Н., Аносова М.О., Кубракова И.В.* Определение следовых содержаний элементов платиновой группы и золота в ультраосновных породах с использованием сорбентов AG-X8 и LN-Resin методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой // *Журнал аналитической химии*. 2020. Т. 75. №. 6. С. 527-536.

43. Тютюнник О.А., Кощеева И.Я., Варшал Г.М. Способ определения следовых количеств осмия в природных и технологических объектах. Патент РФ № 2221242. Заявка № 2003104220/15 от 12.02.2003, опубл. 10.01.2004, Бюл. № 1.
44. Sparsha N., Ravindra Reddy K., Venkatesh P., Нерсукала Rani D., Sirisha G., Sahithireddy P. A review on high pressure asher // International Journal of Current Pharmaceutical Research. 2013. V 5. Issue 1. P. 1-5.
45. Гинзбург С.И., Езерская Н.А., Прокофьева И.В., Федоренко Н.В., Шленская В.И., Бельский Н.К. Аналитическая химия платиновых металлов. М.: Наука, 1972. 613 с.
46. Лосев В.Н., Бахвалова И.П., Кудрина Ю.В., Трофимчук А.К. Сорбционно-фотометрическое определение осмия после его выделения из газовой фазы силикагелем, модифицированным меркаптогруппами // Журнал аналитической химии. 2004. Т. 59, № 8. С.796-799.
47. Hassler D. R., Peucker-Ehrenbrink B., Ravizza G.E. Rapid determination of Os isotopic composition by sparging OsO₄ into a magnetic-sector ICP-MS // Chemical Geology. 2000. V. 166. №. 1-2. P. 1-14.
48. Синицын Н.М., Рудницкая О.В., Пичков В.Н. Химия платиновых металлов. Москва, 1986. 77 с.
49. Звягинцев О.Е., Колбин Н.И., Рябов А.Н., Автократова Т.Д., Горюнов А.А. Химия рутения / Москва: Наука, 1965 г. 300 с.
50. Usher A., McPhail D. C., Brugger J. A spectrophotometric study of aqueous Au (III) halide–hydroxide complexes at 25–80 C // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2009. V. 73. №. 11. P. 3359-3380.
51. Gerber W.J., Kocha K.R. , Rohwer H.E. , Hosten E.C., Geswindt T.E. Separation and quantification of [RhCl_n(H₂O)_{6-n}]³⁻ⁿ (n = 0–6) complexes, including stereoisomers, by means of ion-pair HPLC–ICP-MS // Talanta. 2010. V. 82. P. 348–358.
52. le Roux C.J., Kriek R.J. A detailed spectrophotometric investigation of the complexation of palladium(II) with chloride and bromide // Hydrometallurgy. 2017. V. 169. P. 447-455 (DOI: dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.02.023).
53. le Roux C.J., Kriek R.J. A detailed spectrophotometric investigation of the stability constants of [PdCl_n(OH)_{4-n}]²⁻ and [PdBr_n(OH)_{4-n}]²⁻ (n = 0–4) // Hydrometallurgy. 2019. V. 186. P. 21-29 (DOI: doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.03.009).
54. Култышкина Е.К. Взаимодействие соединений осмия с тиокарбамидом в растворах галогенводородных кислот: дис... канд. хим. наук. 02.00.01. Москва, ГОУВПО Российский университет дружбы народов. 2008. 140 с.

55. Глебов Е.М. Первичные процессы в фотофизике и фотохимии галогенидных комплексов металлов платиновой группы: дис... доктора физ.-мат. наук. 01.04.17. Новосибирск, Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН. 2020. 409 с.
56. Vasilchenko D., Berdyugin S., Komarov V., Sheven D., Kolesov B., Filatov E., Tkachev S. Hydrolysis of $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ in Concentrated NaOH Solutions // *Inorganic Chemistry*. 2022. V.61. № 15. P. 5926-5942 (DOI: 10.1021/acs.inorgchem.2c00414).
57. Печенюк С.И. Изучение сорбции анионных комплексов платиновых металлов // Вестник Кольского научного центра РАН. 2013. №2. Вып. 13. С. 64-74.
58. Lienke A., Klatt G., Robinson D.J., Koch K.R., Naidoo K.J. Modeling Platinum Group Metal Complexes in Aqueous Solution // *Inorganic Chemistry*. 2001. V. 40. № 10. P. 2352–2357 (DOI: doi.org/10.1021/ic0005745)
59. Nguyen T.H., Sonu C.H, Lee M.S. Separation of Pt(IV), Pd(II), Rh(III) and Ir(IV) from concentrated hydrochloric acid solutions by solvent extraction // *Hydrometallurgy*. 2016. V.164. P. 71–77 (DOI: dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.05.014).
60. Li W.-L., Li Y., Xu C.-Q., Wang X.-B., Vorpapel E., Li J. Periodicity, Electronic Structures, and Bonding of Gold Tetrahalides $[\text{AuX}_4]^-$ (X = F, Cl, Br, I, At, Uus) // *Inorganic Chemistry*. 2015. V.54. №.23. P. 11157–11167 (DOI: doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b01489).
61. Michael, N.T. Computer Simulation of a Chromatographic Column Used in the Separation of Platinum Group Metal Chlorinated Complexes: Thesis ... MSc degree in Chemistry. ЮАР, Cape Town, University of Cape Town. 2012. OpenUCT. 2012. 96 p. (Thesis sci.: <http://hdl.handle.net/11427/11810>).
62. Bernardis F.L., Grant R.A., Sherrington D.C. A review of methods of separation of the platinum-group metals through their chloro-complexes // *Reactive and Functional Polymers*. 2005. V. 65. №3. P. 205-217 (doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2005.05.011)
63. Satyanarayanan M., Balaram V., Sawant S.S., Subramanyam K.S.V., Krishna G. V., Dasaram B., Manikyamba C. Rapid determination of REEs, PGEs, and other trace elements in geological and environmental materials by high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry // *Atomic Spectroscopy*. 2018. V. 39. №. 1. P. 1-15.
64. Gupta J.G.S. Determination of trace and ultra-trace amounts of noble metals in geological and related materials by graphite-furnace atomic-absorption spectrometry after separation by ion-exchange or co-precipitation with tellurium // *Talanta*. 1989. V. 36. №. 6. P. 651-656.

65. *Атаманова Ю.Ю., Серова П.В., Свердлов Н.Д., Петренко Д.Б.* Определение платины в природных водах методом вольтамперометрии после автоклавного разложения и соосаждения с селеном // Актуальные проблемы биологической и химической экологии. Материалы VII международной научно-практической конференции. Москва. 2021. С. 313-318.
66. *Eller R., Alt F., Tölg G., Tobschall H.J.* An efficient combined procedure for the extreme trace analysis of gold, platinum, palladium and rhodium with the aid of graphite furnace atomic absorption spectrometry and total-reflection X-ray fluorescence analysis // Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie. 1989. V. 334. №. 8. P. 723-739.
67. *Белова В.В.* Экстракция платиновых и сопутствующих металлов бинарными экстрагентами на основе аминов и четвертичных аммониевых оснований // Автореф... дис. доктора хим. наук. Москва, 1996. 31 с.
68. *Ilyas S., Kim H., Srivastava R.R.* Separation of platinum group metals from model chloride solution using phosphonium-based ionic liquid // Separation and Purification Technology. 2021. V. 278. P. 119577 (doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119577)
69. *Yan Yan, Qi Wang, Zeyang Xiang, Yanzhao Yang.* Separation of Pt(IV), Pd(II), Ru(III), and Rh(III) from chloride medium using liquid–liquid extraction with mixed imidazolium-based ionic liquids // Separation Science and Technology. 2018. V. 53. № 13. (DOI: 10.1080/01496395.2018.1440304)
70. *Mokhodoeva O., Maksimova V., Shishov A., Shkinev V.* Separation of platinum group metals using deep eutectic solvents based on quaternary ammonium salts // Separation and Purification Technology. 2023. V. 305. P. 122427 (doi.org/10.1016/j.seppur.2022.122427).
71. *Vargas S.J.R., Pérez-Sánchez G., Schaeffer N., J.A.P. Coutinho J.A.P.* Solvent extraction in extended hydrogen bonded fluids - separation of Pt(IV) from Pd(II) using TOPO-based type V DES // Green Chemistry. 2021. V. 23. P. 4540-4550 (DOI: 10.1039/D1GC00829C)
72. *Liu L., Zhu G., Huang Q., Yin C., Jiang X., Yang X., Xie Q.* Efficient recovery of Au(III) through PVDF-based polymer inclusion membranes containing hydrophobic deep eutectic solvent // Journal of Molecular Liquids. 2021. V. 343. P. 117670. (DOI: 10.1016/j.molliq.2021.117670).
73. *Yilmaz Ö., Durak B.Y., Tekin Z., Koçoğlu E.S., Bakirdere S.* Accurate and precise determination of gold in plating bath solution: deep eutectic solvent based liquid phase microextraction – slotted quartz tube – flame atomic absorption spectrometry // Analytical Letters. 2020. V. 53. № 2. P. 165-173 (DOI:10.1080/00032719.2019.1641718)

74. *Abdi K., Ezoddin M., Pirooznia N.* Temperature-controlled liquid–liquid microextraction using a biocompatible hydrophobic deep eutectic solvent for microextraction of palladium from catalytic converter and road dust samples prior to ETAAS determination // *Microchemical Journal*. 2020. V. 157. P. 104999 (DOI: 10.1016/j.microc.2020.104999)

75. Горные породы, руды и продукты их переработки и продукты их переработки, почвы и донные отложения, минеральные отходы практические указания по определению золота с использованием спектрометра МГА-1000 (ПУ 86-2022) [Электронный ресурс] // Группа компаний «Люмэкс», 2022. URL: https://www.lumex.ru/complete_solutions/21aru07_15_05.php (дата обращения: 23.03.2023)

76. *Qian Z., Zhang Y., Pan X., Li N., Zhu J., Zhu X.* Selenium-doped phenolic resin spheres: Ultra-high adsorption capacity of noble metals // *Reactive and Functional Polymers*. 2019. V. 142. P. 223-230.

77. *Jermakowicz-Bartkowiak D., Kolarz B. N.* Anionity Polimerowe Do Odzyskiwania Metali Szlachetnych // *Polimery*. 2013. V. 58. № 7–8. P. 524–532.

78. *Fontàs C., Hidalgo M., Salvadó V.* Adsorption and preconcentration of Pd(II), Pt(IV), and Rh(III) using anion-exchange solid-phase extraction cartridges (SPE) // *Solvent Extraction and Ion Exchange*. 2009. V.27. №1. P.83-96.

79. *Даниленко Н. В.* Сорбционное концентрирование золота (I, III) и серебра (I) из тиоцианатных растворов, их разделение и последующее определение золота: дис... канд. хим. наук. 02.00.02. Томск, Томский политехнический университет. 2007. 149 с.

80. *Wołowicz A., Hubicki Z.* Adsorption characteristics of noble metals on the strongly basic anion exchanger Purolite A-400TL // *Journal of Materials Science*. 2014. V. 49. № 18. P. 6191-6202.

81. *Nagireddi S., Golder A. K., Uppaluri R.* Role of protonation and functional groups in Pd (II) recovery and reuse characteristics of commercial anion exchange resin-synthetic electroless plating solution systems // *Journal of water process engineering*. 2018. V. 22. P. 227-238

82. *Jermakowicz-Bartkowiak D., Kolarz B. N., Serwin A.* Sorption of precious metals from acid solutions by functionalised vinylbenzyl chloride–acrylonitrile–divinylbenzene copolymers bearing amino and guanidine ligands // *Reactive and Functional Polymers*. 2005. V. 65, № 1-2. P. 135-142.

83. *Wołowicz A., Hubicki Z.* Sorption of palladium (II) complexes onto the styrene–divinylbenzene anion exchange resins // *Chemical Engineering Journal*. 2009. V. 152. № 1. P. 72-79.

84. *Jarvis I., Totland M.M., Jarvis K.E.* Assessment of Dowex 1-X8-based anion-exchange procedures for the separation and determination of ruthenium, rhodium, palladium, iridium, platinum and gold in geological samples by inductively coupled plasma mass spectrometry // *Analyst*. 1997. V. 122. № 1. P. 19-26.

85. *Pearson D.G., Woodland S.J.* Solvent extraction/anion exchange separation and determination of PGEs (Os, Ir, Pt, Pd, Ru) and Re–Os isotopes in geological samples by isotope dilution ICP-MS. // *Chemical Geology*. 2000. V. 165. P. 87 – 107.

86. *Dal'nova O.A., Baranovskaya V.B., Dal'nova Y.S., Karpov Y.A.* New Complexing Polymer Aminothioether Sorbents in the Analytical Control of Recyclable Metal-Containing Raw Material of Rare and Noble Metals // *J. Anal. Chem.* 2018. V. 73. P. 221–227.

87. *Di P., Davey Jing D.E.* On-line preconcentration and separation of palladium, platinum and iridium using α -amino pyridine resin with flame atomic absorption spectrometry // *Talanta*. 1995. V. 42. №. 5. P. 685-692.

88. *Васильева И.Е., Пожидаев Ю.Н., Власова Н.Н., Воронков М.Г., Филипченко Ю.А.* Сорбционно-атомно-эмиссионное определение золота, платины и палладия в горных породах и рудах с использованием сорбента ПСТМ-3Т. // *Аналитика и контроль*. 2010. Т. 14. № 1. С.16 – 24.

89. *Majavu A., Tshentu Z.R.* Separation of rhodium (III) and iridium (IV) chlorido species by quaternary diammonium centres hosted on silica microparticles // *South African journal of chemical engineering*. 2017. V. 24. P. 82-94.

90. *Dai X., Chai Z., Mao X., Wang J., Dong S., Li K.* An α -amino pyridine resin preconcentration method for iridium in environmental and geological samples // *Analytica chimica acta*. 2000. V. 403. №. 1-2. P. 243-247.

91. *Лосев В.Н., Кудрина Ю.В., Трофимчук А.К., Комозин П.Н.* Особенности сорбционного выделения осмия в различных степенях окисления силикагелем, химически модифицированными меркапто- и дисульфидными группами // *Журнал аналитической химии*, 2004. Т.59, №6. С.614-620.

92. *Nikoloski A.N., Kwang-Loon Ang.* Review of the Application of Ion Exchange Resins for the Recovery of Platinum-Group Metals From Hydrochloric Acid Solutions // *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review: An International Journal*. 2014. V.35. №6. P. 369-389

93. *Мясоедова Г.В., Антокольская И.И., Дмитриева Г.А., Кубарев С.В., Мусеева Г.А., Данилова Ф.И., Гришина О.Н., Жукова Н.Г., Саввин С.Б.* Сорбция платины, палладия и родия на хелатообразующем сорбенте ПОЛИОРГС XI и их

рентгенофлуоресцентное определение в концентрате // Журнал аналитической химии. 1988. Т. 43. №4. С. 673-676.

94. *Myasoedova G.V., Zaharchenko E.A., Mokhodoeva O.B., Kubrakova I.V., Nikashina V.A.* Sorption Preconcentration of Platinum-Group Metals with Filled Fibrous POLYORGS Sorbents // Journal of Analytical Chemistry. 2004. V. 59. P. 536–540 (DOI: 10.1023/B:JANC.0000030873.88087.f0).

95. *Kubrakova I.V., Nabiullina S.N., Tyutyunnik O.A.* Au and PGE Determination in Geochemical Materials: Experience in Applying Spectrometric Techniques // Geochemistry International. 2020. V. 58. P. 377–390 (DOI: 10.1134/S0016702920040059).

96. *Mokhodoeva O.B., Nikulin A.V., Myasoedova G.V., Kubrakova I.V.* A new combined ETAAS method for the determination of platinum, palladium, and gold traces in natural samples // Journal of analytical chemistry. 2012. V. 67. P. 531–536 (DOI: 10.1134/S1061934812060093)

97. *Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д.* Комплексообразующие иониты (комплекситы). Москва: Химия, 1980. 336 с.

98. *Салдадзе К.М., Пауков А.Б., Тутов В.С.* Ионообменные высокомолекулярные соединения. Москва: Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1960. С. 355.

99. *Моходоева О.Б.* Концентрирование благородных металлов комплексообразующими сорбентами ПОЛИОРГС. Применение в комбинированных методах анализа: дис... канд. хим. наук: 02.00.02. Москва, Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, 2006. 110 с.

100. *Hidalgo M., Uheida A., Salvadó V., Fontàs C.* Study of the sorption and separation abilities of commercial solid-phase extraction (SPE) cartridge Oasis MAX towards Au (III), Pd (II), Pt (IV), and Rh (III) // Solvent extraction and ion exchange. 2006. V. 24. P. 931-942 (DOI: 10.1080/07366290600952733)

101. *Li Y., Liu R., Zhang B.* Application of an imidazoline group-containing chelating fiber for the determination of trace noble metals in superhigh-temperature alloys // Fresenius J. Anal. Chem. 2000. V. 366. P. 821–824 (DOI: 10.1007/s002160051578).

102. *Liu R., Li Y., Tang H.* Synthesis and characteristics of chelating fibers containing imidazoline group or thioamide group // Journal of applied polymer science. 2002. V. 83. №. 7. P. 1608-1616. (DOI: 10.1002/app.10156)

103. *Pestov A.V., Mehaev A.V., Kodess M.I., Ezhikova M.A., Azarova Y.A., Bratskaya S.Y.* Imidazolyl derivative of chitosan with high substitution degree: Synthesis, characterization and sorption properties // Carbohydrate polymers. 2016. V. 138. P. 252-258.

104. *Pestov A., Nazirov A., Modin E., Mironenko A., Bratskaya S.* Mechanism of Au(III) reduction by chitosan: Comprehensive study with ^{13}C and ^1H NMR analysis of chitosan degradation products // *Carbohydrate Polymers*. 2015. V. 117. P. 70-77 (DOI: 10.1016/j.carbpol.2014.09.030).
105. *Sopena L.A.S., Ruiz M., Pestov A. V., Sastre A. M., Yatluk Y., Guibal E.* N-(2-(2-Pyridyl) ethyl) chitosan (PEC) for Pd (II) and Pt (IV) sorption from HCl solutions // *Cellulose*. 2011. V. 18. №. 2. P. 309-325.
106. *Garai M., Mahato M., Hong Y., Rozyyev V., Jeong U., Ullah Z., Yav C.T.* Asynchronous Double Schiff Base Formation of Pyrazole Porous Polymers for Selective Pd Recovery // *Advanced Science*. 2021. V.8. №8. P. 2001676 (DOI: 10.1002/advs.202001676).
107. *Hasik M., Bernasik A., Drelinkiewicz A., Kowalski K., Wenda E., Camra J.* XPS studies of nitrogen-containing conjugated polymers–palladium systems // *Surface Science*. 2002. V. 507–510. P. 916–921. (DOI: 10.1016/S0039-6028(02)01372-9)
108. *Ковалев И.А.* Динамическое сорбционное концентрирование платиновых металлов: дис... канд. хим. наук: 02.00.02. Москва, Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, 1996. 174 с.
109. *Kovalev I.A., Tsysin G.I., Zolotov Yu.A.* Dynamic sorption preconcentration of platinum metals // *Mendeleev Communications*. 1995. Vol.5. P.169-205.
110. *Kubrakova I.V., Kudinova T.F., Kuz'min N.M., Kovalev I.A., Tsysin G.I., Zolotov Yu.A.* Determination of low levels of platinum group metals: new solutions // *Analytica Chimica Acta*. 1996. V.334 P.167-175
111. *Dobrzyńska J., Dobrowolski R., Olchowski R., Zięba E., Barczak M.* Palladium adsorption and preconcentration onto thiol-and amine-functionalized mesoporous silicas with respect to analytical applications // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2019. V. 274. P. 127-137.
112. *Liu F., Zhou L., Wang W., Yu G., Deng S.* Adsorptive recovery of Au(III) from aqueous solution using crosslinked polyethyleneimine resins // *Chemosphere*, 2020, V. 241, 125122 (DOI: doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125122).
113. *Bell K.J., Westra A.N., Warr R.J., Chartres J., Ellis R., Tong C.C., Blake A.J., Tasker P.A., Schröder M.* Outer-Sphere Coordination Chemistry: Selective Extraction and Transport of the $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ Anion // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008. V. 47. P. 1745–1748 (DOI: 10.1002/anie.200703272)
114. *Tong A., Akama Y.* Selective preconcentration of Au(III), Pt(IV) and Pd(II) on silica gel modified with γ -aminopropyltriethoxysilane // *Analytica Chimica Acta*. 1990. V. 230. P. 179-181.

115. *Berezhnaya E.D., Dubinin A.V.* Determination of platinum-group elements and gold in ferromanganese nodule reference samples // *Geostandards and Geoanalytical Research*. 2016. V. 41. P. 137-145 (DOI: 10.1111/ggr.12130).

116. *Dobrowolski A., Mr'oz A., Cejner M.* The enrichment of Pt(IV) ions on Dowex-1X8 and Purolite S-920 ion exchangers from aqueous solutions and their determination using slurry sampling and direct solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry techniques // *Analytical Methods*. 2016. V. 8. P. 5818 (DOI: 10.1039/c6ay00998k)

117. *Sun P.P., Lee M.S.* Separation of Pt from hydrochloric acid leaching solution of spent catalysts by solvent extraction and ion exchange // *Hydrometallurgy*. 2011. V. 110. №. 1-4. P. 91-98.

118. *Wołowicz A., Hubicki Z.* Comparison of strongly basic anion exchange resins applicability for the removal of palladium(II) ions from acidic solutions // *Chemical Engineering Journal*. 2011. V 171. P. 206–215.

119. *Jermakowicz-Bartkowiak D., Kolarz B.N.* Poly(4-vinylpyridine) resins towards perhenate sorption and desorption // *Reactive & Functional Polymers*. 2011. V. 71. P. 95–103 (DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2010.11.023)

120. *Azarova Y.A., Pestov A.V., Ustinov A.Y., Bratskaya S.Y.* Application of chitosan and its N-heterocyclic derivatives for preconcentration of noble metal ions and their determination using atomic absorption spectrometry // *Carbohydrate polymers*. 2015. V. 134. P. 680-686.

121. *Павлова Л.А., Даванков В.А., Лепендина О.Л.* Сорбция комплексных солей палладия из растворов минеральных кислот на сверхсшитых поливинилпиридиниевых сорбентах // *Сорбционные и хроматографические процессы*, 2014. Т. 14. №. 1., с.75-85

122. *Zhou S.Y., Song N., Liu S.X., Chen D.X., Jia Q., Yang, Y.W.* Separation and preconcentration of gold and palladium ions with a carboxylated pillar [5] arene derived sorbent prior to their determination by flow injection FAAS // *Microchimica Acta*. 2014. V. 181. №. 13-14. P. 1551-1556.

123. *Тютюнник О.А.* Концентрирование и определение следовых количеств осмия в природных объектах: дис... канд. хим. наук: 02.00.02. Москва, 2002. 172 с.

124. *Адеева Л.Н., Миронов А.В.* Сорбция платины(IV) и палладия(II) на хелатной смоле Purolite S920 // *Вестник омского университета*. 2013. Т.70. № 4. С.128-131

125. *Блохин А.А., Молошнев О.В., Мурашкин Ю.В., Воронина С.Н.* Кинетика десорбции родия из комплексобразующего ионита с тиомочевинными функциональными группами раствором тиомочевины // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2011. Т. 11. Вып. 4. С. 467-472.

126. *Bogacheva L.V., Kovalev I.A., Tikhomirova T.I., Formanovsky A.A., Tsysin G.I., Zolotov Yu.A.* Sorption of palladium on hydrophobic polymers in the presense of alkylamines // *Separation and Purification Technology*. 2002. V. 29. № 1. P. 33-40.

127. Федюнина Н.Н., Осипов К.Б., Статкус М.А., Серегина И.Ф., Цизин Г.И., Большов М.А. Влияние природы сорбента на обратимое концентрирование платиновых металлов с последующим определением методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой // *Аналитика и контроль*. 2012. Т.16. № 3. 260-268.

128. *Дубенский А.С.* Групповое сорбционно-масс-спектрометрическое определение Ru, Rh, Pd, Ir, Pt и Au в горных породах и рудах с использованием сверхсшитых полистиролов: дис... канд. хим. наук: 02.00.02. МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, 2018. 129 с.

129. *Dubenskiy A.S., Yakurnova E.D., Krasilnikova Y.A., Seregina I.F., Pavlova L.P., Davankov V.A., Bolshov M.A.* Heterocyclic Amines: New Ion-Pair Reagents for the Simultaneous Reversible Sorption of Noble Metal Chlorocomplexes on a Hyper-Crosslinked Polystyrene Sorbent // *Analytical Letters*. 2020. V.53. №8. (DOI: 10.1080/00032719.2019.1700994)

130. Fedyunina N.N., Seregina I.F., Ossipov K., Dubenskiy A.S., Tsysin G.I., Bolshov M.A. Specificity of noble metals dynamic sorption preconcentration on reversed-phase sorbents // *Analytica Chimica Acta*. 2013. Vol. 798. 109-114.

131. *Дубенский А. С., Швед А. М., Серегина И. Ф., Даванков В. А., Большов М. А.* Исследование влияния порообразующих элементов на эффективность сорбционного концентрирования благородных металлов на сверхсшитом полистирольном сорбенте при анализе горных пород методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2017. Т. 83. №. 10. С. 5-11.

132. *Дженлода Р.Х., Шкинев В.М., Т.В. Данилова Т.В., Темердашев З.А., Карандашев В.К., Спиваков Б.Я.* Суспензионные колонки с удерживаемыми в ультразвуковом поле зернистыми сорбентами для выделения и определения редких элементов в винах // *Журнал аналитической химии*. 2015. Т. 70. № 12. С. 1264-1270.

133. *Breitbach M., Bathen D., Schmidt-Traub H.* Effect of ultrasound on adsorption and desorption processes // *Industrial & engineering chemistry research*. 2003. V. 42. №. 22. P. 5635-5646.

134. *Jing G., Zhou Z., Song L., Dong M.* Ultrasound enhanced adsorption and desorption of chromium (VI) on activated carbon and polymeric resin // *Desalination*. 2011. V. 279. №. 1-3. P. 423-427.

135. *Elwakeel K. Z., Shahat A., Al-Bogami A. S., Wijesiri B., Goonetilleke A.* The synergistic effect of ultrasound power and magnetite incorporation on the sorption/desorption behavior of Cr (VI) and As (V) oxoanions in an aqueous system // *Journal of Colloid and Interface Science.* 2020. V. 569. P. 76-88.
136. *Feng G., Zhou Z., Song L., Dong M.* Ultrasound enhanced adsorption and desorption of chromium (VI) on activated carbon and polymeric resin // *Desalination.* 2011. V. 279. №. 1-3. P. 423-427.
137. *Korkut O., Sayan E., Lacin O., Bayrak B.* Investigation of adsorption and ultrasound assisted desorption of lead (II) and copper (II) on local bentonite: A modelling study // *Desalination.* 2010. V. 259. №. 1-3. P. 243-248.
138. *Entezari M.H., Bastami T.R.* Sono-sorption as a new method for the removal of lead ion from aqueous solution // *Journal of hazardous materials.* 2006. V. 137. №. 2. P. 959-964.
139. *Feng D., Aldrich C.* Elution of ion exchange resins by use of ultrasonication // *Hydrometallurgy.* 2000. V.55. P. 201–212.
140. *Myasoedova G.V., Mokhodoeva O.B., Kubrakova I.V.* Trends in sorption preconcentration combined with noble metal determination // *Analytical Sciences.* 2007. V. 23. №. 9. P. 1031-1039.
141. *De La Calle I., Cabaleiro N., Costas M., Pena F., Gil S., Lavilla I., Bendicho C.* Ultrasound-assisted extraction of gold and silver from environmental samples using different extractants followed by electrothermal-atomic absorption spectrometry // *Microchemical Journal.* 2011. V. 97. №. 2. P. 93-100.
142. *Ageeva L.D., Kolpakova N.A., Kovyorkina T.V., Potsyapun N.P., Buinovskii A.S.* Mechanism and kinetics of the sorption of platinum, palladium, and gold on activated carbon from UV-illuminated chloride solutions // *Journal of Analytical Chemistry.* 2001. V. 56. №. 2. P. 137-139.
143. *Reddi G.S., Rao C.R.M.* Analytical techniques for the determination of precious metals in geological and related materials. // *Analyst.* 1999. V. 124. P. 1531 – 1540.
144. *de la Calle I., Ruibal T., Lavilla I., Bendicho C.* Direct immersion thin-film microextraction method based on the sorption of pyrrolidine dithiocarbamate metal chelates onto graphene membranes followed by total reflection X-ray fluorescence analysis // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy.* 2019. V. 152. P. 14-24.
145. *Nelms S.M.* Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Handbook. Blackwell Publishing Ltd, 2005. P.498.
146. *Petrova P., Velichkov S., Velitchkova N., Havezov I., Daskalova N.* Problems, possibilities and limitations of inductively coupled plasma atomic emission spectrometry in the

determination of platinum, palladium and rhodium in samples with different matrix composition. // *Spectrochimica Acta Part B*. 2010. V. 65. P. 130 – 136.

147. *Masasire A., Rwere F., Dzomba P., Mupa M.* A new preconcentration technique for the determination of PGMs and gold by fire assay and ICP-OES. // *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*. 2022. V.122. №.1. P. 29-36. (DOI:doi.org/10.17159/2411-9717/1638/2022)

148. *Mokgalaka N.S., Wondimu T., McCrindle R.I.* Reductive separation and slurry nebulization of converter matte for ICP-OES analysis of some platinum group metals and gold // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2004. T. 19. №. 11. C. 1493-1497.

149. *McDonald I., Viljoen K.S.* Platinum-group element geochemistry of mantle eclogites: a reconnaissance study of xenoliths from the Orapa kimberlite, Botswana // *Applied Earth Science*. 2006. V.115. № 3. P. 81–93. (doi:10.1179/174327506x138904)

150. *Oguri K., Shimoda G., Tatsumi Y.* Quantitative determination of gold and the platinum-group elements in geological samples using improved NiS fire-assay and tellurium coprecipitation with inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS). // *Chemical Geology*. 1999. V. 157. P. 189 – 197.

151. *Juvonen R., Lakomaa T., Soikkeli L.* Determination of gold and the platinum group elements in geological samples by ICP-MS after nickel sulphide fire-assay: difficulties encountered with different types of geological samples. // *Talanta*. 2002. V. 58. P. 595 – 603.

152. *Dubenskiy A.S., Seregina I.F., Blinnikova Z.K., Tsyurupa M.P., Pavlova L.A., Davankov V.A., Bolshov M.A.* Investigation of the new sorption preconcentration systems for determination of noble metals in rocks by inductively coupled plasma–mass spectrometry // *Talanta*. 2016. V.153. P. 240-246

153. *Li Z., Feng Y.* Determination of the platinum group elements in geological samples by ICP-MS after NiS fire assay and Te coprecipitation: ultrasound-assisted extraction of PGEs from Te precipitate // *Journal of analytical atomic spectrometry*. 2006. V. 21. №. 1. P. 90-93. (DOI: 10.1039/b511763a)

154. *Пупышев А.А., Данилова Д.А.* Использование атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой для анализа материалов и продуктов чёрной металлургии // *Аналитика и контроль*. 2007. Т.11. № 2-3. С. 131-181.

155. *Kim J., Anawati J., Azimi G.* Matrix complexity effect on platinum group metals analysis using inductively coupled plasma optical emission spectrometry // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2018. V. 33. № 8. P. 1310-1321 (DOI: doi.org/10.1039/C8JA00158H).

156. Пупышев А.А. Спектральные помехи и их коррекция в атомно-эмиссионном спектральном анализе // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 1(II). С.15-32.(DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-II-15-32)
157. Пупышев А.А., Суриков В.Т. Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой. Образование ионов. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 276 с.
158. Erov V.N., Lariviere D., Erova E.N., Evans R.D. Polyatomic interferences produced by macroelements during direct multi-elemental ICP-MS hydrochemical analysis // Geostandards and Geoanalytical Research. 2004. V. 28. № 2. P. 213-224.
159. Гребнева-Балюк О. Н., Кубракова И. В. Определение элементов платиновой группы в геологических объектах методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой: возможности и ограничения // Журнал аналитической химии. 2020. Т. 75. № 3. С. 195-208.
160. Pertucci F., Violante N., Senofonte O., De Gregorio M, Alimonti A., Caroli S., Forte G., Cristaudo A. Development of an analytical method for monitoring worker populations exposed to platinum-group elements // Microchemical Journal. 2004. V. 76. P 131-140.
161. Дин Дж.П. Индуктивно-связанная плазма. Практическое руководство. Санкт-Петербург: Профессия, 2017. 200с.
162. Holdship P., Bonnand P., Price D., Watson P. Micro flow injection ICP-MS analysis of high matrix samples: an investigation of its capability to measure trace elements in iron meteorites // Journal of Analytical Atomic Spectrometry. 2018. V. 33. №. 11. P. 1941-1953.
163. Yang Z., Jackson S. E., Cabri L. J., Wee P., Longerich H. P., Pawlak M. Quantitative determination of trace level (ng g^{-1}) contents of rhodium and palladium in copper-rich minerals using LA-ICP-MS // Journal of Analytical Atomic Spectrometry. 2020. V. 35. № 3. P. 534-547.
164. de Oliveira R.M., Borges D.L.G. UV photochemical vapor generation of noble metals (Au, Ir, Pd, Pt and Rh): a feasibility study using inductively coupled plasma mass spectrometry and seawater as a test matrix // Journal of Analytical Atomic Spectrometry. 2018. V. 33. №. 10. P. 1700-1706.
165. Aiginger H. Historical development and principles of total reflection X-ray fluorescence analysis (TXRF) // Spectrochimica Acta. 1991. V. 46B. №. 10. P.1313-1321.
166. Алов Н. В. Рентгенофлуоресцентный анализ с полным внешним отражением: физические основы и аналитическое применение (Обзор) // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2010. Т. 76. №. 1. С. 4-14.

167. *Ревенко А.Г.* Особенности методик анализа геологических образцов с использованием рентгенофлуоресцентных спектрометров с полным внешним отражением (TXRF) // Аналитика и контроль. 2010. Т. 14. № 2. с. 42-64

168. *Klockenkämper R., Von Bohlen A.* In Total Reflection X-ray Fluorescence Analysis and Related Methods / Chemical Analysis. A Series of Monographs on Analytical Chemistry and Its Applications; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, New Jersey, 2015. 555 p.

169. *Torrent L., Iglesias M., Hidalgo M., Margui E.* Determination of silver nanoparticles in complex aqueous matrices by total reflection X-ray fluorescence spectrometry combined with cloud point extraction // J. Anal. At. Spectrom. 2018. V. 33. P. 383–394.

170. *Mihucz V.G., Enesei D., Veszely A., Bencs L., Pap-Balázs T., Óvári M., Strelci C., Zárny G.* A simple method for monitoring of removal of arsenic species from drinking water applying on-site separation with solid phase extraction and detection by atomic absorption and X-ray fluorescence based techniques // Microchemical Journal. 2017. V. 135. P. 105–113.

171. *Borgese L., Dalipi R., Riboldi A., Bilo F., Zacco A., Federici S., Bettinelli M., Bontempi E., Depero L.E.* Comprehensive approach to the validation of the standard method for total reflection X-ray fluorescence analysis of water // Talanta. 2018. V. 181. P. 165–171.

172. *Bahadir Z., Yazar M., Marguí E.* Ligandless Surfactant-Assisted Emulsification Microextraction and Total Reflection X-ray Fluorescence Analysis for Ionic Gold Traces Quantification in Aqueous Samples and Extracts Containing Gold Nanoparticles // Anal. Chem. 2018. V. 90. P. 14081–14087.

173. *Cherkashina T.Yu., Panteeva S.V., Pashkova G.V.* Applicability of direct total reflection X-ray fluorescence spectrometry for multielement analysis of geological and environmental objects // Spectrochimica Acta Part B. 2014. V. 99. P. 59–66.

174. *Dalipi R., Marguí E., Borgese L., Depero L.E.* Multi-element analysis of vegetal foodstuff by means of low power total reflection X-ray fluorescence (TXRF) spectrometry // Food Chemistry. 2017. V. 218. P.348–355.

175. *Meyer A., Grotefend S., Gross A., Wätzig H., Ott I.* Total reflection X-ray fluorescence spectrometry as a tool for the quantification of gold and platinum metallodrugs: determination of recovery rates and precision in the ppb concentration range // J. Pharm. Biomed. Anal. 2012. V. 70. P. 713–717.

176. *Shaw B.J., Semin D.J., Rider M.E., Beebe M.R.* Applicability of total reflection X-ray fluorescence (TXRF) as a screening platform for pharmaceutical inorganic impurity analysis // Journal of pharmaceutical and biomedical analysis. 2012. V. 63. P. 151-159.

177. *Espinoza-Quinones F.R., Modenes A.P., dos Santos J., Obregon Ph. A., de Pauli A.R.* Insights on limits of detection, precision and accuracy in TXRF analysis of trace and major

elements in environmental solid suspensions // *Applied Radiation and Isotopes*. 2018. V. 137. P. 80–90.

178. *Towett E.K., Shepherd K.D., Cadisch G.* Quantification of total element concentrations in soils using total X-ray fluorescence spectroscopy (TXRF) // *Science of the Total Environment*. 2013. V. 463–464. P.374–388.

179. *Leopold K., Denzel A., Gruber A., Malle L.* Mobility of traffic-related Pd and Pt species in soils evaluated by sequential extraction // *Environmental Pollution*. 2018. V. 242. P. 1119-1127.

180. *Bahadir, Z., Bulut, V. N., Hidalgo, M., Soylak, M., Marguí, E.* Determination of trace amounts of hexavalent chromium in drinking waters by dispersive microsolid-phase extraction using modified multiwalled carbon nanotubes combined with total reflection X-ray fluorescence spectrometry // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2015. V. 107. P. 170-177.

181. *Филатова Д.Г., Архипенко А.А., Статкус М.А., Михеев И.В., Барановская В.Б., Карпов Ю.А.* Сорбция As(III) и Se(IV) из водных растворов для определения методом рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2021. Т. 87. № 8. С. 19-22 (DOI: doi.org10.26896/1028-6861-2021-87-8-19-22)

182. *Marguía E., Queraltb I., Guerrac M., Kallithrakas-Kontosd N.* Mercury determination at trace levels using membrane preconcentration and benchtop total reflection X-ray fluorescence analysis // *Spectrochimica Acta Part B*. 2018. V. 149. P. 84–90.

183. *Sanyal K., Chappa S., Pathak N., Pandey A.K., Misra N.L.* Trace element determinations in uranium by Total reflection X-Ray Fluorescence spectrometry using a newly developed polymer resin for major matrix separation // *Spectrochimica Acta Part B*. 2018. V. 150. P. 18–25.

184. *Marguí E., Queralt I., Hidalgo M.* Determination of platinum group metal catalyst residues in active pharmaceutical ingredients by means of total reflection X-ray spectrometry // *Spectrochimica Acta Part B*. 2013. V.86. P. 50–54

185. *Marguí E., Dalipi R., Borgese L., Depero L.E., Queralt I.* Possibilities and drawbacks of total reflection X-ray fluorescence spectrometry as a fast, simple and cost-effective technique for multielement analyses of cosmetics // *Analytica Chimica Acta*. 2019. V. 1075. P. 27–37.

186. *Пашкова Г.В., Ревенко А.Г.* Рентгенофлуоресцентное определение элементов в воде с использованием спектрометра с полным внешним отражением // *Аналитика и контроль*. 2013. № 2. С. 122-140. (DOI: 10.15826/analitika.2013.17.2.001)

187. *Иванова А.А., Прядун В.В., Ефанов А.Н., Яковенко С.А., Симоненко Е.Ю.* Термодинамические и структурные особенности водно-глицериновых растворов как основного компонента криопротекторных сред для криоконсервации клеток // *Медицинская биофизика и биофизическая химия*. 2020. Вып.5. № 3. С. 434-437.

188. *Финч А., Гейтс П., Редклиф К., Диксон Ф., Бентли Ф.* Применение длинноволновой ИК-спектроскопии в химии. Москва: Мир, 1973. 285 с.

189. *Berger M.J., Hubbell J.H., Seltzer S.M., Chang J., Coursey J.S., Sukumar R., Zucker D.S., Olsen K.* XCOM: Photon Cross Sections Database. NIST Standard Reference Database 8 (XGAM) // NIST, PML, Radiation Physics Division. 2010. NBSIR 87-3597 (DOI: dx.doi.org/10.18434/T48G6X)

190. *Harris C.R., Millman K.J., van der Walt S.J., Gommers R, Virtanen P., Cournapeau D., Wieser E., Taylor J., Berg S., Smith N.J., Kern R., Picus M, Hoyer S., van Kerkwijk M.H., Brett M., Haldane A., del Río J.F., Wiebe M., Peterson P., Gérard-Marchant P., Sheppard K., Reddy T., Weckesser W., Abbasi H., Gohlke C., Oliphant T.E.* Array programming with NumPy // *Nature*, 2020. V 585. P. 357–362 (DOI: 10.1038/s41586-020-2649-2).

191. The pandas development team. pandas-dev/pandas: Pandas (v2.1.2). // Zenodo, 2023. (DOI: 10.5281/zenodo.10045529)

192. *McKinney W.* Data structures for statistical computing in python // *Proceedings of the 9th Python in Science Conference*. 2010. V. 445.

193. *Hunter J.D.* Matplotlib is a 2D graphics package used for Python for application development, interactive scripting, and publication-quality image generation across user interfaces and operating systems // *Computing in Science & Engineering*, 2007. V. 9, №3. P. 90-95 (DOI: 10.1109/MCSE.2007.55).

194. The Matplotlib Development Team. Matplotlib: Visualization with Python (v3.8.1) // Zenodo, 2023 (DOI: doi.org/10.5281/zenodo.10059757).

195. *Virtanen P., Gommers R., Oliphant T.E., Haberland M., Reddy T., Cournapeau D., Burovski E., Peterson P., Weckesser W., Bright J., van der Walt S.J., Brett M., Wilson J., Millman K.J., Mayorov N., Nelson A. R. J., Jones E., Kern R., Larson E., Carey C.J., Polat İ., Feng Y., Moore E.W., VanderPlas J., Laxalde D., Perktold J., Cimrman R., Henriksen I., Quintero E.A., Harris C.R, Archibald A.M., Ribeiro A.H., Pedregosa F., van Mulbregt P., SciPy 1.0 Contributors.* SciPy 1.0: Fundamental Algorithms for Scientific Computing in Python // *Nature Methods*, 2020. V. 17. №3. P. 261-272 (DOI: 10.1038/s41592-019-0686-2).

196. *Нестеров Ю.В.* Иониты и ионообмен. Сорбционная технология при добыче урана и други металлов методом подземного выщелачивания. Москва:

Атомредметзолото, 2007. 480 с. [Электронный ресурс:
http://elib.biblioatom.ru/text/nesterov_ionity-i-ionoobmen_2007/go,0/]

197. *Кокотов Ю.А., Пасечник В.А.* Равновесие и кинетика ионного обмена. Москва: Химия, 1970. 336 с.

198. *Ho Y.-S.* Comments on using of “pseudo-first-order model” in adsorption [Int. J. Biol. Macromol., V. 81] // International Journal of Biological Macromolecules. 2016. V. 88. P.505-506 (DOI: doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.03.063)

199. *Ho Y.-S.* Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions // Scientometrics. 2004.V. 59. No. 1. P. 171-177

200. *Ho Y.S., McKay G.* A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents // Process Safety and Environmental Protection, 1998. V. 76B. P. 332–340 (DOI: doi.org/10.1205/095758298529696)

201. *Fujiwara K., Ramesh A., Maki T., Hasegawa H., Ueda K.* Adsorption of platinum (IV), palladium (II) and gold (III) from aqueous solutions onto l-lysine modified crosslinked chitosan resin // Journal of Hazardous Materials. 2007. V. 146. P. 39–50

202. *Singha S., Sarkar U.* Analysis of the dynamics of a packed column using semi-empirical models: Case studies with the removal of hexavalent chromium from effluent wastewater // Korean J. Chem. Eng. 2015. V. 32. № 1. P.20-29 (DOI: 10.1007/s11814-014-0183-3)

203. *Omitola O.B., Abonyi M.N., Akpomie K.G., Dawodu F.A.* Adams-Bohart, Yoon-Nelson, and Thomas modeling of the fix-bed continuous column adsorption of amoxicillin onto silver nanoparticle-maize leaf composite // Applied Water Science. 2022. V.12. P. 94. (DOI: doi.org/10.1007/s13201-022-01624-4)

204. *Polshakov V.I., Batuev E.A., Mantsyzov A.B.* NMR screening and studies of target \pm ligand interactions // Russ. Chem. Rev.. 2019. V. 88 , №1, 59-98 (DOI: 10.1070/RCR4836)

205. *Паукова Г.В., Мухамедова М.М., Айсуева Т.С., Финкешейн А.Л., Щетников А.А.* Использование способа стандарта-фона при определении элементов в донных отложениях методом рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением // Аналитика и контроль. 2018. Т. 22. № 2. С.136-146.

206. *Esbensen, K.H., Swarbrick, B.* Multivariate Data Analysis - An Introduction to Multivariate Analysis. Process Analytical Technology and Quality by Design, 6th Ed., CAMO Publishing. 2018. 948 p. ISBN 9788269110401

207. *Pomerantsev A.L.* Chemometrics in Excel. John Wiley & Sons, 2014. 336 p. ISBN 9781118873267

208. *Каламбет Ю.А., Козьмин Ю.П., Самохин А.С.* Фильтрация шумов. Сравнительный анализ методов // Аналитика. 2017. Вып. 5. № 36. С. 88-101 (DOI: 10.22184/2227-572X.2017.36.5.88.101)

209. *Ахметжанов Т.Ф.* Определение редкоземельных элементов в рудах и железомарганцевых конкрециях прямыми методами спектрального анализа // Диссертация на ... степени к.х.н. Специальность 1.4.2. Аналитическая химия. Москва, МГУ имени М.В. Ломоносова, 2023. 150 с.

210. *Naidoo K.J, Klatt G., Koch K.R., Robinson D.J.* Geometric Hydration Shells for Anionic Platinum Group Metal Chloro Complexes // *Inorganic Chemistry*. 2002. V. 41. № 7. P. 1845–1849 (DOI: doi.org/10.1021/ic010719n)

211. *Matthews R.P., Venter G.A., Naidoo K.J.* Using Solvent Binding and Dielectric Friction To Interpret the Hydration Behavior of Complex Anions // *The Journal of Physical Chemistry B*. 2011. V. 115. P. 1045–1055 (DOI: dx.doi.org/10.1021/jp109976p)

212. *Hughes E.B., Jellinek H.H.G., Ambrose B.A.* Pyridine Ultraviolet Absorption Spectrum and Dissociation Constant // *The Journal of Physical Chemistry*. 1949. V. 53. P.410-414

213. *Hongyu Zhang, Zhiqiang Wang, Yiqun Zhang, Xi Zhang.* Hydrogen-Bonding-Directed Layer-by-Layer Assembly of Poly(4-vinylpyridine) and Poly(4-vinylphenol): Effect of Solvent Composition on Multilayer Buildup // *Langmuir*. 2004. V. 20. №. 21. P. 9366–9370 (DOI: doi.org/10.1021/la048685u)

214. *Guanglai Zhu, Liangwei Zhang, Yu Wang, Xinsheng Xu, Xiang Peng.* Interactions between pyrene and pyridinium ionic liquids studied by ultraviolet–visible spectroscopy // *Journal of Molecular Liquids*. 2016. V. 213. P. 289-293.

215. *Nan-Nan Wang, Qing-Guo Zhang, Fu-Gen Wu, Qing-Zhong Li, Zhi-Wu Yu.* Hydrogen Bonding Interactions between a Representative Pyridinium-Based Ionic Liquid [BuPy][BF₄] and Water/Dimethyl Sulfoxide // *J. Phys. Chem. B*. 2010. V. 114. № 26. P. 8689–8700 (DOI:doi.org/10.1021/jp103438q)

216. *Boudesocque S., Mohamadou A., Conreux A., Marin B., Dupont L.* The recovery and selective extraction of gold and platinum by novel ionic liquids // *Separation and Purification Technology*. 2019. V. 210. P. 824–834

217. *Rudnitskaya O.V., Tereshina T.A., Dobrokhotova E.V., Kultyshkina E.K., Yakushev I.A., Chumakova N.A., Kokorin A.I., Zubavichus Y.V., Khrustalev V.N.* Chemical Evolution in Solutions of Ir Complex [H(dmsO)₂]₂[IrCl₆]. Structures of [H(dmsO)₂]₂[IrCl₆], [H(dmsO)][IrCl₄(dmsO)₂], [Me₂SCH₂C(O)Me][IrCl₄(dmsO)₂], [Me₂SCH₂C(O)Me]₂[IrCl₆] and

Its Os Analogue // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2022. e202200463 (DOI: doi.org/10.1002/ejic.202200463)

218. Wang H., Vendrame L., Fliedel C., Chen S., Gayet F., Manoury E., Zhang X., D'Agosto F., Lansalot M., Poli R. Core-Cross-Linked Micelles Made by RAFT Polymerization with a Polycationic Outer Shell Based on Poly(1-methyl-4-vinylpyridinium) // *Macromolecules*. 2020. V. 53. № 6. P. 2198-2208 (DOI: 10.1021/acs.macromol.9b02582)

219. Matandabuzo M., Ajibade P.A. Vinyl pyridinium polymeric ionic liquid functionalized carbon nanotube composites as adsorbent for chromium(VI) in aqueous solution // *Journal of Molecular Liquids*. 2019. V. 296. P. 111778 (DOI: doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111778)

220. Ramírez O., Lea M., Briones X., Urzúa M., Bonardd S., Saldías C., Leiva A. New Hybrid Nanocomposites with Catalytic Properties Obtained by In Situ Preparation of Gold Nanoparticles on Poly (Ionic Liquid)/Poly(4-Vinylpyridine) Nanofibers // *Polymers*. 2022. V. 14. P. 3782 (DOI: doi.org/10.3390/polym14183782)

221. Dumitru I., Chiriac F.L., Ilis M., Pasuk I., Manaila-Maximean D., Micutz M., Staicu T., Cîrcu V. Evidence of Counterion Size Effect on the Stability of Columnar Phase of Ionic Liquid Crystals Based on Pyridinium Salts Derived from N-3,4,5-Tri(alkyloxy)-benzyl-4-pyridones // *Crystals*. 2022. V. 12. P. 715. (DOI: doi.org/10.3390/cryst12050715)

222. Yarwood J., Douthwaite R., Duckett S.B. Spectroscopic Properties of Inorganic and Organometallic Compounds. Techniques, Materials and Applications. V. 43. The Royal Society of Chemistry. 2012. 336 p.

223. Warr R.J., Westra A.N., Bell K.J., Chartres J., Ellis R., Tong C., Simmance T.G., Gadzhieva A., Blake A.J., Tasker P.A., Schröder M. Selective Extraction and Transport of the $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ Anion through Outer-Sphere Coordination Chemistry // *Chem. Eur. J.* 2009. V.15. P. 4836 – 4850 (DOI: 10.1002/chem.200802377)

224. Ueda Y., Morisada S., Kawakita H., Wenzel M., Weigand J.J., Ohto K. Effective extraction of Pt(IV) as $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ from hydrochloric acid using a simple urea extractant // *Separation and Purification Technology*. 2021. V. 277. 119456 (DOI: doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119456)

225. Dorn T., Janiak C., Abu-Shandi K. Hydrogen-bonding, p-stacking and Cl⁻-anion-p interactions of linear bipyridinium cations with phosphate, chloride and $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ anions // *CrystEngComm*. 2005. V.7. P. 633–641

226. Yu Tong, Chen Wang, Yixian Huang, Yanzhao Yang. Extraction and Stripping of Platinum from Hydrochloric Acid Medium by Mixed Imidazolium Ionic Liquids // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2015. V. 54. P. 705–711 (DOI: 10.1021/ie503502g)

227. *Mavronasou K., Zamboulis A., Klonos P., Kyritsis A., Bikiaris D.N., Papadakis R., Deligkiozi I.* Poly(vinyl pyridine) and Its Quaternized Derivatives: Understanding Their Solvation and Solid State Properties. *Polymers* 2022. V. 14. P. 804. (DOI: doi.org/10.3390/polym14040804)

228. *Ha Neul Park, Han Ah Choi, Sung Wook Won.* Fibrous polyethylenimine/polyvinyl chloride crosslinked adsorbent for the recovery of Pt(IV) from acidic solution: Adsorption, desorption and reuse performances // *Journal of Cleaner Production*. 2018. V. 176. 360e369 (DOI: doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.12.160)

229. *Hunt P.A., Ashworth C.R., Matthews R.P.* Hydrogen bonding in ionic liquids // *Chem. Soc. Rev.*, 2015, 44, 1257 (DOI: 10.1039/c4cs00278d)

230. *Briones X.; Tapia R.A., Campodónico P.R., Urzúa M., Leiva Á., Contreras R., González-Navarrete J.* Synthesis and characterization of poly (ionic liquid) derivatives of N-alkyl quaternized poly (4-vinylpyridine) // *React. Funct. Polym.* 2018. V. 124. P. 64–71.

231. *Katcka M., Urbanski T.* Infrared Absorption Spectra of Quaternary Salts of Pyridine // *Bull. L'académie Pol. Sci. Ser. Sci. Chim.* 1964. V.12. P. 615–621.

232. *Potts R.A., Gaj D.L., Schneider W.F., Dean N.S., Kampf J.W., Oliver J.P.* Alcoholysis of nitriles in gold (III) complexes: The structure of $[\text{EtC}(\text{OEt})\text{NH}_2]^+[\text{AuCl}_4]^-$ // *Polyhedron*. 1991. V. 10. P. 1631–1637.

233. *Castineiras A., Dehnen S., Fuchs A., García-Santos I., Sevillano P.* Stabilization of gold (I) and gold (III) complexes by pyridil bis {3-hexamethylene-iminylthiosemicarbazone}: spectroscopic, structural and computational study // *Dalton Transactions*. 2009. №. 15. C. 2731-2739 (DOI: 10.1039/b811897c).

234. *Tahir M.H., Shah T.-U.-S., Liu H.* Quaterinized hyperbranched polyvinylbenzylchloride as crosslinker // *Polymer Testing*. 2008. V. 71. P. 370–377 (DOI: doi.org/10.1016/j.polymertesting.2018.09.018)

235. *Старовойтов А.В., Чурсанов Ю.В., Луцик В.И., Красильникова Ю.А.* Влияние образования смешаннолигандных комплексов на кинетику растворения золота // *Вестник ТвГУ. Серия: Химия*. 2018. №1. С. 66-73.

236. *Sievers P., Weber T., Michel T., Klammer J., Büermann L., Anton G.* Bayesian deconvolution as a method for the spectroscopy of X-rays with highly pixelated photon counting detectors // *J. Instrum.* 2012. V. 7. P03003 (DOI: doi.org/10.1088/1748-0221/7/03/P03003).

237. *Fernández-Ruiz R.* Atomic chemical surrounding effect in the quantitative analysis of gold by total-reflection X-ray fluorescence // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2020. V. 165. P. 105773.

238. *Fernández-Ruiz R.* Quantitation of the production cross-section and transition probabilities of the L and M X-ray series in the Au (0) and Au (3+) atomic environments using Total-reflection X-ray fluorescence // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2021. V. 180. P. 106207.

239. Отраслевой реестр стандартных образцов, допущенных (рекомендованных) к применению при лабораторно-аналитическом обеспечении ГРП на ТПИ (2 квартал 2019) [Электронный ресурс] // Москва: Федеральное государственное бюджетное учреждение «Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья имени Н.М. Федоровского» (ФГБУ «ВИМС»), 2019. URL: http://vims-geo.ru/documents/77/register_techniques_II_2019.pdf (дата обращения: 25.06.2020).

240. *Shabbir S., Hong M., Rhee H.* Resin-supported palladium nanoparticles as recyclable catalyst for the hydrodechlorination of chloroarenes and polychlorinated biphenyls // *Appl. Organometal. Chem.* 2017. V. 31. e3552 (DOI: 10.1002/aoc.3552)

241. *Копытов Ю.Я., Шумов Г.А., Шевцова Н.И., Стрельцов В.А.* Флуоресцентное рентгенорадиометрическое определение золота в пробах с предварительным разложением и концентрированием. № 254-ЯФ. Методика III категории. Москва: ВИМС. 1988. 33 с.

242. *Zhang B.W., Fischer K., Bieniek D., Kettrup A.* Synthesis of carboxyl group containing hydrazine-modified polyacrylonitrile fibres and application for the removal of heavy metals // *Reactive Polymers*. 1994. V. 24. P. 49-58 (DOI:10.1016/0923-1137(94)90136-8)

243. *Qing Ye, Jing Zhou, Ting Zhao, Haifeng Zhao, Wangsheng Chu, Zhengxu Sheng, Xing Chen, Augusto Marcelli, Yi Luo, Ziyu Wu.* Identification of 13- and 14-Coordinated Structures of First Hydrated Shell of $[\text{AuCl}_4]^-$ Acid Aqueous Solution by Combination of MD and XANES // *Phys. Chem. B*. 2012. V. 116. № 27. P. 7866–7873 (DOI: doi.org/10.1021/jp3026623)

244. *Serezhkina L. B., Serezhkin V. N.* The IrX_6 Coordination Polyhedra (X = F, Cl, Br) in Crystal Structures // *Russian Journal of Coordination Chemistry*. 2002. V. 28. № 6. P. 414–418

245. *Al-Ktaifani M., Rukiah M.* N, N'-methylenedipyridinium Pt (II) and Pt (IV) hybrid salts: synthesis, crystal and molecular structures of $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{CH}_2] \cdot [\text{PtCl}_4]$ and $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{CH}_2] \cdot [\text{PtCl}_6]$ // *Chemical papers*. 2012. V. 66. №. 11. С. 1032-1038. (DOI: 10.2478/s11696-012-0221-8)

246. *Nguyen V.T., Riaño S., Binnemans K.* Separation of precious metals by split-anion extraction using water-saturated ionic liquids // *Green Chem.*. 2020. V. 22. 8375 (DOI: 10.1039/d0gc02356f)

247. *Zakusilova V., Zante G., Tereshatov E.E., Folden C.M., Boltoeva M.* Extraction and Separation of Iridium(IV) and Rhodium(III) from Hydrochloric Acid Media by a Quaternary Ammonium-Based Hydrophobic Eutectic Solvent // *Separation and Purification Technology* 2021. V. 278. 118814 (DOI: 10.1016/j.seppur.2021.118814)

248. *Wongsawa T., Traiwongsa N., Pancharoen U., Nootong K.* A review of the recovery of precious metals using ionic liquid extractants in hydrometallurgical processes // *Hydrometallurgy*. 2020. V. 198. 105488 (DOI: doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105488)

249. *Лебедева Л.И.* Комплексообразование в аналитической химии. Ленинград: Издательство Ленинградского университета, 1985. С. 175.

250. Рентгенофлуоресцентный анализ. Применение в заводских лабораториях / Под ред. Эрхардта Х. Москва: Металлургия, 1985. 256 с.

251. *Турова Н.Я.* Неорганическая химия в таблицах / Москва: Высший химический колледж Российской академии наук. 1997. 115 с.

252. *Murray P.* A speciation study of various Pt(II) and Pt(IV) complexes including hexaаquaplatinum(IV) by means of ^{195}Pt NMR spectroscopy, in support of a preliminary study of the oxidation mechanism of various Pt(II) complexes: Thesis ... Doctor of Philosophy. ЮАР, Стелленбош, University of Stellenbosch. 2012. 205 p.

253. *Гармаш А.В., Сорокина Н.М.* Метрологические основы аналитической химии / Москва, МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Кафедра аналитической химии, 2017. 50 с.

254. *Rajakovic L.V., Markovic D.D., Rajakovic'-Ognjanovic' V.N.* Review: The approaches for estimation of limit of detection for ICP-MS trace analysis of arsenic // *Talanta*. 2011. V.102. P.79-87.