

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ СОРБЕНТА НА ОБРАТИМОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ С ПОСЛЕДУЮЩИМ ОПРЕДЕЛЕНИЕМ МЕТОДОМ МАСС- СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

**Н.Н. Федюнина¹, К.Б. Осипов¹, М.А. Статкус¹, И.Ф. Серегина¹,
Г.И. Цизин¹, М.А. Большов^{1,2}**

¹ *Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет
119991, г. Москва, Ленинские горы, 1-3*

² *Институт спектроскопии РАН
142190, Московская область, г. Троицк, ул. Физическая 5
nataliafedyunina@mail.ru*

Поступила в редакцию 31 мая 2012 г.

Исследована сорбция Ru, Rh, Pd, Ir, Pt и Au в виде ионных ассоциатов, образованных хлоридными комплексами металлов с реагентами: третичными аминами и четвертичными аммониевыми основаниями (ЧАО). Используются третичные амины – трибутиламин (ТБА), 4-(*n*-октил)диэтилентриамин (ОДЭТА), и ЧАО – цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ). Проведены исследования на сорбентах ДИАПАК C₁₆, ССПС MN-200 и StrataX. Изучена возможность динамического сорбционного концентрирования платиновых металлов с разбавлением в потоке. Показано, что обратимое количественное извлечение Pd, Pt и Au возможно в системе ТБА-ССПС при десорбции 1 М раствором соляной кислоты в 96 % этиловом спирте. Количественного обратимого извлечения Ru, Rh, Ir достичь не удалось.

Ключевые слова: платиновые металлы, ионные ассоциаты, сорбционное концентрирование, ИСП-МС.

Федюнина Наталья Николаевна – аспирант, химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, кафедра аналитической химии, лаборатория спектроскопических методов анализа.

Область научных интересов: разработка методик масс-спектрометрического с индуктивно связанной плазмой определения элементов в образцах сложного состава, пробоподготовка перед спектроскопическим определением.

Опубликовано 2 статьи.

Осипов Константин Борисович – аспирант, химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, кафедра аналитической химии, лаборатория спектроскопических методов анализа.

Область научных интересов: разработка методик масс-спектрометрического с индуктивно связанной плазмой определения элементов в образцах различного состава (горные породы, лекарственные препараты, биологические жидкости), пробоподготовка биологического материала.

Опубликована 1 статья.

Статкус Михаил Александрович – к.х.н., с.н.с., химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, кафедра аналитической химии, лаборатория разделения и концентрирования.

Область научных интересов: разработка проточных сорбционно-спектрометрических и сорбционно-хроматографических методов анализа элементов и органических соединений.

Опубликовано около 20 статей.

Серегина Ирина Филипповна – к.х.н., доц., химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, кафедра аналитической химии, лаборатория спектроскопических методов анализа.

Область научных интересов: разработка методик масс-спектрометрического, атомно-эмиссионного, атомно-абсорбционного определения элементов в образцах различного состава.

Опубликовано порядка 30 статей.

Цизин Григорий Ильич – д.х.н., в.н.с., зам. зав. кафедрой, химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, кафедра аналитической химии, лаборатория разделения и концентрирования.

Область научных интересов: развитие теоретических основ динамического сорбционного концентрирования элементов и органических соединений, разработка новых сорбентов и высокочувствительных комбинированных сорбционно-спектрометрических и сорбционно-хроматографических методов анализа, в том числе проточных и автоматизированных.

Опубликовано более 100 статей.

Большов Михаил Александрович – д.ф.-м.н., проф., зав. лаб. спектроскопических методов анализа, химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, кафедра аналитической химии; зав. лаб. аналитической спектроскопии, Институт спектроскопии РАН, отдел молекулярной спектроскопии.

Область научных интересов: Лазерная спектроскопия, лазерная аналитическая спектроскопия, определение сверхнизких содержаний элементов, диагностика методами лазерной спектроскопии, разработка методик масс-спектрометрического с индуктивно связанной плазмой определения элементов в образцах различного состава.

Опубликовано более 130 статей.

ВВЕДЕНИЕ

Определение платиновых металлов (ПМ) в геологических объектах является сложной аналитической задачей. По разным данным, содержание Pt оценивается как 10^{-8} - 10^{-6} , Pd – 10^{-9} - 10^{-6} , остальных ПМ – 10^{-11} - 10^{-6} % мас. [1]. Прямой метод нейтронно-активационного анализа твердых образцов горных пород малоприменим в связи с его значительными трудностями: длительность анализа, работа с облученным материалом, ограниченный круг реакторов [2]. Альтернативные же методы спектрального анализа принципиально включают три стадии: разложение твердой пробы, манипуляции с раствором сложного состава и непосредственное определение металлов. Очевидно, что в процессе разложения твердой породы концентрация ПМ в полученных анализируемых растворах снижается еще на один-два порядка. Наиболее предпочтительным для определения столь низких содержаний считается метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС), обладающий рядом несомненных преимуществ: высокая чувствительность, широкий диапазон линейности и простота спектра. Однако даже при использовании этого метода анализа возникает множество затруднений, связанных преимущественно с высоким содержанием матричных и сопутствующих элементов, создающих помехи сигналам ПМ и снижающих чувствительность определения. Для повышения чувствительности определения металлов платиновой группы, а также для удаления матрицы, обуславливающей полиатомные спектральные наложения при ИСП-МС определении, необходима стадия концентрирования. Для этого перспек-

тивны обратимые динамические сорбционные системы. Под обратимой сорбционной системой подразумевается сочетание сорбент-реагент-элюент, обеспечивающее как количественное извлечение металлов, так и их количественную десорбцию. В этом случае не требуется проведение длительного и трудоемкого разложения концентратов, становится возможным многократное использование сорбента и on-line определение металлов в элюате.

Наиболее перспективными представляются системы с использованием неполярных или малополярных сорбентов. Связано это с тем, что сорбция ПМ на данных сорбентах, обусловленная распределением гидрофобных соединений между водной фазой и гидрофобным сорбентом, обратима. Соединения металлов легко десорбируют при смене полярности растворителя такими элюентами, как 96 % этанол [3], 1 М раствор HCl в 96 % этаноле [4, 5], метанол и ацетон [6], 1 % раствор HNO₃ в метаноле [7]. Что касается реагентов, то могут быть использованы амины различной структуры и состава. Известно [8], что хлорокомплексы ПМ образуют устойчивые ионные ассоциаты с протонированными аминами и четвертичными аммониевыми основаниями. Получаемые гидрофобные ионные ассоциаты могут извлекаться на неполярных и малополярных сорбентах.

Как было отмечено ранее, зачастую в качестве элюентов в данных сорбционных системах используют органические растворители. Однако прямой ввод органических растворителей в масс-спектрометр нежелателен. Сочетание техники проточно-инжекционного анализа (ПИА) и ИСП-

МС позволяет вводить в масс-спектрометр очень небольшие объемы органических растворителей и ослабляет негативное воздействие продуктов их сгорания на детали ионной оптики. При этом существует незначительное количество работ по ПИ-ИСП-МС определению ПМ [7, 9-12].

Целью данной работы является выбор оптимальных условий динамического сорбционного концентрирования металлов платиновой группы с их последующим ИСП-МС определением.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерения проводили на квадрупольном масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой Agilent 7500С (Япония). Управление прибором осуществлялось с помощью программного обеспечения ICP-MS-TOP. Для учета матричного эффекта использовали метод внутреннего стандарта, концентрация In в измеряемых растворах – 5 мкг/л. Подробные операционные характеристики прибора указаны в табл. 1.

Концентрацию ионов водорода в исследуемых растворах контролировали с помощью рН-метра «Эксперт – рН» (Россия). Взятие навесок осуществляли с помощью весов Sartorius 1702MP8 (Германия) с точностью ± 0.1 мг.

В работе использовали дозаторы разных объемов: 50 мкл (Errendorf, Германия), 100 мкл (Ленпипет Колор, Россия), 100-1000 мкл и 1-5 мл (LabMate, Польша), одноразовые наконечники (VWR, США) и полипропиленовые пробирки объемом 15 и 50 мл (Greiner Bio-One GmbH, Германия). Также для сбора и хранения элюатов и приготовления растворов применяли стеклянные пробирки вместимостью 15 и 20 мл (ГОСТ 25336-82) и колбы на 20, 50 и 100 мл (ГОСТ 1770-74).

Для прокачивания растворов через колонку (27x3 мм), содержащую сорбент, использовали перистальтический насос «ISMATEC REGLO Analog MS-4/8» (США) и шланги TYGON® R-3607 внутреннего диаметра 0.76 и 1.52 мм, TYGON® MHLL 2765-175 внутреннего диаметра 2.79 мм (Saint-Gobain Performance Plastics, Франция). В схеме концентрирования ПМ с разбавлением в потоке применяли шестипортовый трехканальный инжектор с ручным управлением Bulkhead V-451 (Upchurch Scientific Inc., США).

Подачу анализируемого раствора в масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой осуществляли с помощью проточно-инжекционной системы, состоящей из ручного инжектора Rheodyne 9740 (США), дозирующей РЕЕК петли на 50 мкл (Agilent Tech., США) и насоса для ВЭЖХ серии I (Аквилон, Россия).

Для концентрирования ПМ использовали сорбенты Диасорб С₁₆ (БиоХимМак, Россия), ССПС MN-200 (Purolite, Великобритания), StrataX (Phenomenex, США). Их структуры и характеристики представлены в табл. 2.

Для приготовления десорбирующих агентов применяли спирт марки «технический», тиомочевину марки «чда» (Apolda, Германия).

В качестве реагентов использовали бромид цетилтриметиламмония (ЦТАБ) марки «чистый» (Lachema, Чехия), трибутиламин (ТБА) марки «для синтеза» (Merck, Германия), и 4-н-октилдиэтилентриамин. Последний реагент синтезировали согласно [13]. Содержание 4-н-октилдиэтилентриамин, определенное методом ЯМР ¹H, составляло не менее 97 %.

Для приготовления градуировочных растворов использовали многоэлементный стандартный раствор ICP-MS-68A-C, содержащий 10 мг/л Ru, Rh, Pd, Ir, Pt, Os и Au (High-Purity Standards, США).

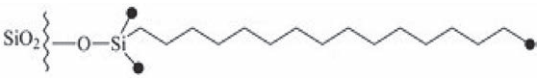

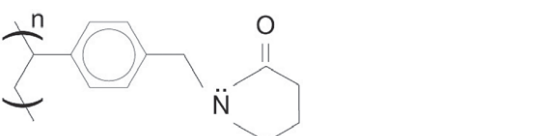
Таблица 1

Операционные характеристики ИСП-МС определения элементов

Параметр	Значение
Плазма	
мощность генератора	1400 – 1500 Вт
скорость потока плазмообразующего газа	15 – 16 л/мин
Масс-спектрометр	
разрешение	0.7 а.е.м.
вакуум без плазмы	$4 \cdot 10^{-5}$ торр
вакуум с плазмой	$4 \cdot 10^{-4}$ торр
Подача пробы	
скорость газа-носителя	1.0 – 1.2 л/мин
скорость подачи пробы	1.0 мл/мин
Измерение	
режим измерения	TRA (time resolved analysis)
время измерения на точке	100 мс
полное время измерения	80 с
число реплик	1
изотопы определяемых элементов	⁹⁹ Ru, ¹⁰³ Rh, ¹⁰⁸ Pd, ¹⁹³ Ir, ¹⁹⁵ Pt, ¹⁹⁷ Au
внутренний стандарт	¹¹⁵ In

Таблица 2

Основные характеристики сорбентов

Сорбент	Объем пор, мл/г	Площадь поверхности, м ² /г	Средний диаметр пор, нм	Размер частиц, мкм
	1.00-1.25	300	13	60-100
	1.00-1.10	860	1.5 85-95	75-125
	-	800	8.5	33

Приготовление раствора внутреннего стандарта осуществляли из головного 1000 мкг/мл раствора In (High-Purity Standards, США). При приготовлении растворов использовали получаемую на установке Millipore Simplicity (Millipore, Франция) деионированную воду (18.2 МΩ/см).

В качестве стандартного раствора, содержащего ПМ, использовали раствор, полученный в результате разложения медного сплава СОМБ-6 (ГСО 7202-95, ОАО «Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов»). Содержание металлов платиновой группы и Au в сплаве согласно паспорту: Pt – 0.029, Pd – 0.0295, Ir – 0.0295, Rh – 0.029, Ru – 0.0115 и Au – 0.029 % мас.

Концентрирование ПМ в виде неравновесных форм проводили с использованием трехканальной системы, схема которой представлена на рис. 1.

После кондиционирования колонки с сорбентом, осуществляемого путем пропускания 10 мл этанола и очистки ее 5 мл 0.3 М раствора тиомочевины в 0.1 М соляной кислоте, проводили концентрирование ПМ с разбавлением в потоке. Смесь 100 мкл 10⁻⁵ М раствора медного сплава в 6 М соляной кислоте и 5 мл раствора трибутиламина в 6 М соляной кислоте со скоростью 0.3 мл/мин пропускали по одному каналу и приблизительно 20 мл соответствующего разбавителя со скоростью 1 мл/мин по другому каналу.

При использовании 4-н-октилдиэтилтриамина по одному каналу пропускали смесь 100 мкл 10⁻⁵ М раствора медного сплава в 6 М соляной кислоте и 5 мл 6 М соляной кислоты со скоростью 0.3 мл/мин. По второму каналу – раствор реагента определенной концентрации в нужном разбавителе объемом около 20 мл со скоростью 1 мл/мин. Прошедшие через колонку растворы собирали для анализа. После сорбции ПМ систему промывали 1-2 мл раствора 0.7 М соляной кислоты. Для десорбции ионных ассоциатов ПМ пропускали 5 мл 1 М раствора HCl в этиловом спирте по третьему каналу со скоростью 1 мл/мин в направлении, обратном направлению сорбции. Элюат собирали в стеклянные пробирки для последующего анализа. Полноту десорбции контролировали путем анализа раствора, полученного после пропускания 5 мл 0.3 М раствора тиомочевины в 0.1 М соляной кислоте через колонку.

Контрольный опыт проводили аналогичным образом без добавления в раствор для сорбции ПМ.

Проточно-инжекционный ввод малых объемов проб осуществляли с помощью установки, состоящей из ВЭЖХ насоса и шестиходового инжектора, соединенного с распылительной камерой масс-спектрометра. Схема представлена на рис. 2. В качестве подвижной фазы использовали 1 % HNO₃. Перед измерением концентрат отбирали с помощью шприца и через игловой

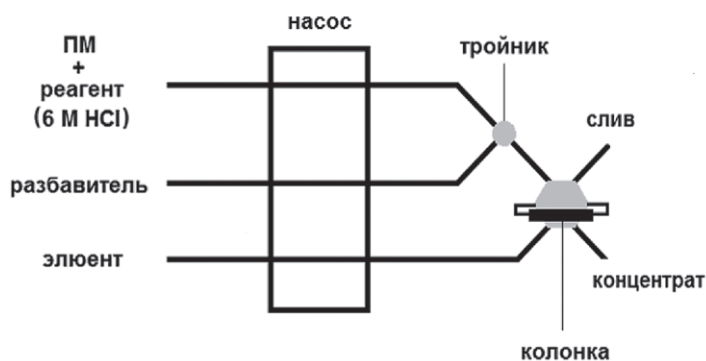


Рис. 1. Схема сорбционного концентрирования ПМ с разбавлением в потоке

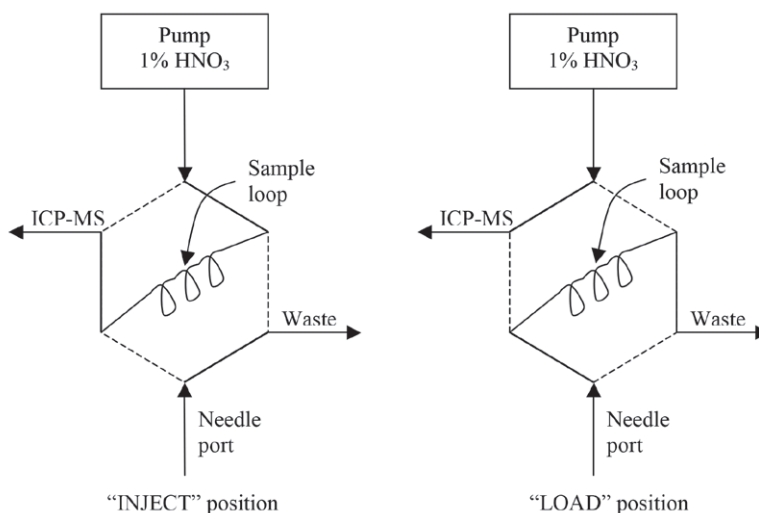


Рис. 2. Схема проточно-инжекционного ввода проб малого объема в ИСП-МС

порт вводили в дозирующую петлю объемом 50 мкл в положении инжектора «LOAD». Затем переключали инжектор в положение «INJECT» и подавали команду для начала измерений. По окончании измерения переключали инжектор в положение «LOAD», промывали петлю подвижной фазой, после чего устройство было готово для ввода нового образца.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для изучения сорбции и десорбции ПМ использовали амины и их производные различного строения: моноамин – трибутиламин (ТБА), четвертичное аммониевое основание – бромид цетилтриметиламмония (ЦТАБ), триамин – 4-(н-октил) диэтилентриамин (ОДЭТА). Гидрофобные соединения ПМ извлекали на малополярных сорбентах: Диасорб С₁₆ и ССПС MN-200. В качестве элюентов применяли 1 М раствор HCl в этиловом спирте и 0.3 М раствор тиомочевины в 0.1 М соляной кислоте.

Предварительные эксперименты показали, что максимальное извлечение ПМ из раствора с концентрацией HCl 10⁻² М наблюдается на сорбенте из сверхсшитого полистирола MN-200 при концентрации ЦТАБ 10⁻³ М (табл. 3), причем в такой сорбционной системе наблюдается полностью обратимое концентрирование Pd. Степень извлечения при использовании Диасорб С₁₆ за-

метно ниже, что может быть связано с меньшей гидрофобностью данного сорбента и меньшей площадью поверхности. В последующих экспериментах в качестве сорбента использовали именно ССПС MN-200.

На следующем этапе работы выбирали оптимальные условия концентрирования ПМ. Представлялось важным выяснить, действительно ли акватирование хлорокомплексов металлов платиновой группы снижает степень сорбции. Для этого изучали зависимость степени извлечения ПМ от кислотности раствора, получаемого после смешения, концентрации реагента, скорости сорбции.

Изучение зависимости степени извлечения ПМ и Au от кислотности раствора, получаемого после смешения, проводили с использованием 2·10⁻³ М раствора ЦТАБ (рис. 3), 2·10⁻² М раствора ТБА (рис. 4) и 1·10⁻² М раствора ОДЭТА (рис. 5) и различных разбавителей: 2 М и 1 М соляной кислоты, деионированной воды, 0.5 М, 1 М, 1.35 М и 1.5 М водных растворов ацетата аммония.

Показано, что максимальное извлечение ПМ наблюдается из растворов с концентрацией HCl ~ 1 М, а степень извлечения Pd и Au практически не зависит от pH для всех реагентов. Количественное извлечение Pd, Pt и Au осуществляется при использовании ЦТАБ и ТБА. В системе ССПС-ОДЭТА

Таблица 3

Сравнение результатов концентрирования ПМ на различных сорбентах (с(HCl) = 10⁻² М, с(ЦТАБ) = 10⁻³ М)

Сорбент	Параметр	Rh	Pd	Ir
Диасорб С ₁₆	степень сорбции, %	16	98	68
	степень извлечения, %	2	77	23
ССПС MN-200	степень сорбции, %	16	90	74
	степень извлечения, %	5	89	35

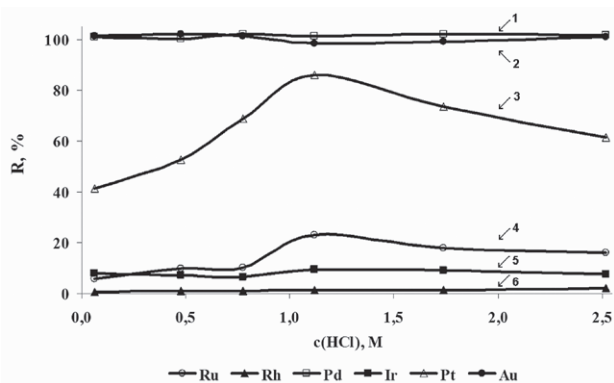


Рис. 3. Зависимость степени извлечения ПМ и Au от кислотности раствора ($c(\text{ЦТАБ}) = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, сорбент ССПС MN-200, элюент – 1 M раствор HCl в этаноле): 1 – Pd, 2 – Au, 3 – Pt, 4 – Ru, 5 – Ir, 6 – Rh

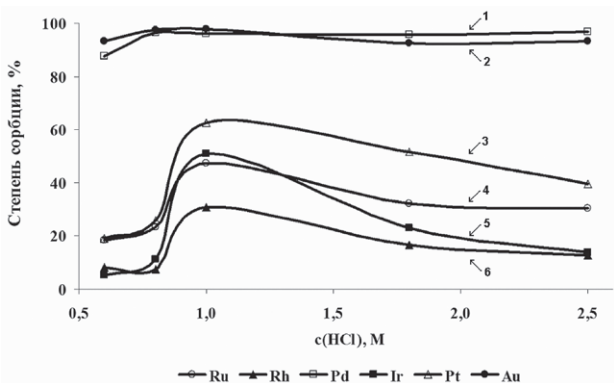


Рис. 5. Зависимость степени извлечения ПМ и Au от кислотности раствора ($c(\text{ОДЭТА}) = 1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, сорбент ССПС MN-200, элюент – 1 M раствор HCl в этаноле): 1 – Pd, 2 – Au, 3 – Pt, 4 – Ru, 5 – Ir, 6 – Rh

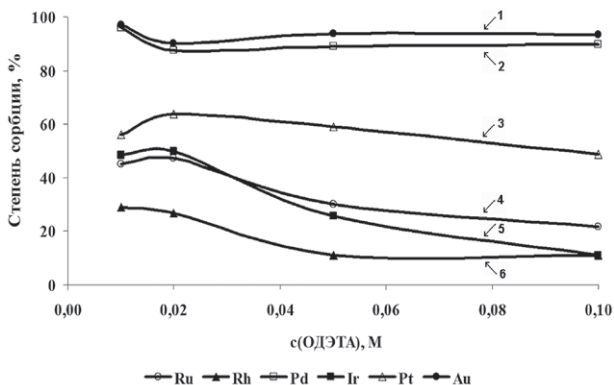


Рис. 7. Зависимость степени извлечения ПМ и Au от концентрации ОДЭТА ($c(\text{HCl}) = \sim 1 \text{ M}$, сорбент ССПС MN-200, элюент – 1 M раствор HCl в этаноле): 1 – Au, 2 – Pd, 3 – Pt, 4 – Ru, 5 – Ir, 6 – Rh

достигаемая степень сорбции Ir не превышает 50 %, Ru ~ 47 %, Rh ~ 30 %.

Применение ЦТАБ в качестве реагента для концентрирования металлов с использованием подобной схемы признано неперспективным в силу существенных затруднений, возникающих при прокачивании растворов ЧАО. ЦТАБ хорошо сорбируется на внутренней поверхности шлангов TYGON® R-3607, что приводит к падению скорости прокачивания реагента уже после од-

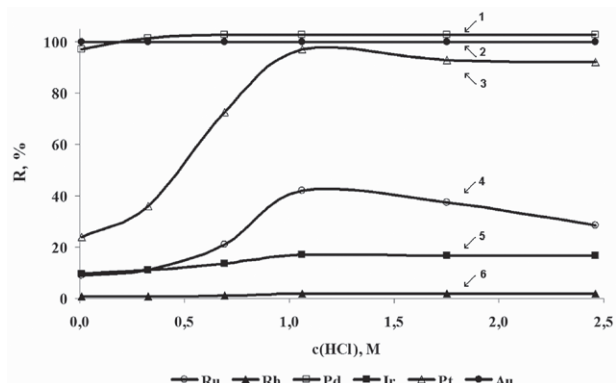


Рис. 4. Зависимость степени извлечения ПМ и Au от кислотности раствора ($c(\text{ТБА}) = 2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, сорбент ССПС MN-200, элюент – 1 M раствор HCl в этаноле): 1 – Pd, 2 – Au, 3 – Pt, 4 – Ru, 5 – Ir, 6 – Rh

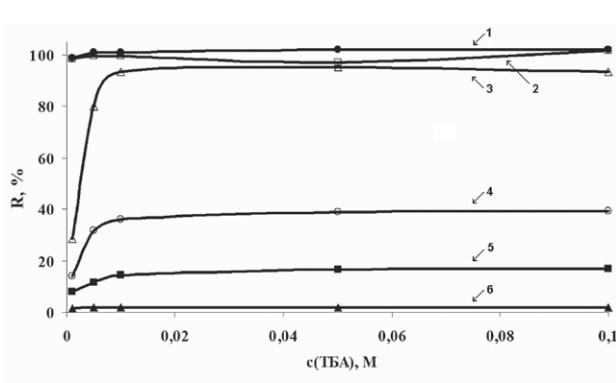


Рис. 6. Зависимость степени извлечения ПМ и Au от концентрации ТБА ($c(\text{HCl}) = \sim 1 \text{ M}$, сорбент ССПС MN-200, элюент – 1 M раствор HCl в этаноле): 1 – Au, 2 – Pd, 3 – Pt, 4 – Ru, 5 – Ir, 6 – Rh

ного цикла концентрирования и необходимости замены шланга. В связи с этим ЧАО больше не использовали.

В рамках дальнейшей оптимизации системы оценивали влияние концентрации аминов на степень извлечения ПМ и Au при фиксированной кислотности ($c(\text{HCl}) = \sim 1 \text{ M}$). Содержание аминов варьировали в интервале $10^{-3} - 0.1 \text{ M}$ для ТБА (рис.6) и $10^{-2} - 0.1 \text{ M}$ для ОДЭТА (рис. 7).

Найдено, что с повышением концентрации реагента увеличивается степень извлечения всех металлов, кроме Pd, Au для ОДЭТА, а также и Rh в случае ТБА. При этом увеличение степени извлечения Pt, Ru и Ir продолжается лишь до концентрации аминов, равной 10^{-2} M , затем степень извлечения практически не меняется (для ТБА) или уменьшается (для ОДЭТА). Причиной возрастания степени извлечения является смещение равновесия реакции взаимодействия ТБА с хлорокомплексами металлов в кислой среде в сторону образования ионных ассоциатов. Также установлено, что Pd и Au извлекаются количественно из $\sim 1 \text{ M}$ соляной кислоты при любой в исследуемом диапазоне концентрации ТБА, а Pt – лишь при концентрации амина выше 10^{-2} M и только с ТБА. Существенного

увеличения степени извлечения Ru, Ir и Rh с ростом концентрации реагентов не наблюдается.

Кроме того, было показано, что увеличение скорости пропускания растворов через колонку от 1.3 до 3 мл/мин не влияет на результаты определения всех исследуемых металлов.

В выбранных условиях проверяли правильность предлагаемого метода определения ПМ и оценивали воспроизводимость результатов на фоне матрицы горных пород способом «введено-найдено». Для этого раствор, полученный после разложения серии базальтов и содержащий типичные для данной матрицы концентрации породообразующих элементов, переводили в 6 М соляную кислоту и вводили аликвоту медного сплава. Получены приемлемые по воспроизводимости результаты определения Pd, Au и Pt (табл. 4). Несколько завышенные значения степени извлечения Au могут быть объяснены наличием этого металла в используемых растворах, что подтверждается высоким значением сигнала контрольного опыта по золоту. Второй причиной искажения результатов определения Au может быть влияние компонентов матрицы на сигнал элемента, которое нельзя учесть с помощью введения внутреннего стандарта.

Следует констатировать факт, что использование ни моноаминов, ни триаминов не позволяет добиться количественной сорбции хлорокомплексов Ir и Rh. Причиной низкого извлечения именно этих металлов, возможно, являются стерические затруднения, возникающие при ассоциации хлорокомплексов ПМ с этими реагентами в кислой среде. При этом ввиду того, что Pd, Au и Pt присутствуют в исследуемых растворах преимущественно в виде плоскокватратных одно- или двухзарядных хлорокомплексов PdCl₄²⁻, AuCl₄⁻ и PtCl₄²⁻ [14], образование незаряженных ионных ассоциатов с одной или двумя молекулами реагента в этом случае протекает количественно. Хлорокомплексы Ir и Rh, IrCl₆²⁻ и RhCl₆³⁻, существующие в приготовленных из модельного раствора системах в виде октаэдрических комплексов [14], стерически менее доступны для двух и более молекул третично-

Таблица 4

Результаты определения Pd, Au и Pt в медном сплаве на фоне матрицы базальтов в виде неравновесных форм (с(HCl) = ~1 М, с(ТБА) = 2·10⁻² М, сорбент ССПС MN-200, элюент – 1 М раствор HCl в этаноле, n = 3, P = 0.95)

Параметр	Pd	Pt	Au
Введено	25.0 ± 0.1	25.0 ± 0.1	25.0 ± 0.1
Найдено без добавки	1.2 ± 0.3	2.4 ± 0.8	4 ± 1
Найдено с добавкой	27 ± 2	27 ± 1	30 ± 2

го амина и даже использование триаминов не позволяет полностью скомпенсировать заряд хлорокомплексов и тем самым не позволяет количественно извлекать эти металлы. В связи с этим было решено использовать сорбент StrataX с собственными атомами азота, входящими в состав пирролидоновой группы, привитой на полимерную основу (табл. 5). Извлечение на данном сорбенте может проходить не только за счет гидрофобных взаимодействий с полимерной основой, но и путем образования водородных связей с привитой группой. Применение в качестве реагента ТБА привело к ухудшению десорбции Pt, что может быть связано и изменением механизма извлечения за счет образования прочных связей между молекулами ионного ассоциата и пирролидоновой группой сорбента. В системе ТБА – StrataX Rh не извлекается, а степень сорбции Ir ухудшилась по причине недостаточной гидрофобности ионного ассоциата и невозможности образования водородной связи. При переходе к реагенту ОДЭТА степень сорбции Ir повысилась до 80 %, кроме того, извлечение Rh выросло на 10 % по сравнению с системой ОДЭТА – ССПС, но десорбция по-прежнему остается незначительной. В качестве элюента перспективным

Таблица 5

Сравнение результатов концентрирования ПМ с различными аминами в виде неравновесных форм (с(HCl) = ~1 М, с(амин) = 2·10⁻² М, сорбент StrataX, элюент – 1 М раствор HCl в этаноле)

Амин	Параметр	Ru	Rh	Pd	Ir	Pt	Au
ТБА	сорбировано, %	27	0	100	1	99	97
	десорбировано, %	27	0	100	0	45	93
ОДЭТА	сорбировано, %	32	40	73	84	45	92
	десорбировано, %	26	26	72	41	44	91

кажется использование непротонированных растворителей, способных разрушать водородную связь сорбента с ионным ассоциатом, отнимая протон у последнего.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наилучшее извлечение ПМ достигается из растворов 1 М соляной кислоты. Установлено, что повышение концентрации реагента увеличивает степень извлечения. Количественное извлечение Pd и Au осуществляется во всех исследованных системах. Обратимое сорбционное концентрирование Pt возможно с реагентами ТБА и ЦТАБ на ССПС MN-200, при этом применение последнего нецелесообразно ввиду сложностей при прокачивании раствора ЧАО, связанных с его сорбцией на поверхности шлангов. Правильность определения Pd, Pt и Au после концентрирования на сорбенте ССПС MN-200 с реагентом ТБА и десорбции кислотным спиртом подтверждена способом введено-найденно на фоне матрицы базальтов. В системе ОДЭТА – ССПС наблюдается увеличение степени сорбции Rh и Ir, десорбция при этом незначительная. Использование сорбента StrataX с привитой пирролидоновой группой привело к дополнительному повышению степени сорбции Rh до 40 % и Ir до 80 %, однако десорбция по-прежнему остается незначительной.

Авторы выражают благодарность за финансовую поддержку настоящей работы Президиуму РАН (в рамках программы «Создание и совершенствование новых методов химического анализа») и РФФИ (грант №12-03-00804-а), а также Д.В. Давыдова за синтез реагента 4-н-октилдиэтилентриамин.

ЛИТЕРАТУРА

1. Генкин А.Д. Минералы платиновых металлов и их ассоциации в медно-никелевых рудах Норильского месторождения. М.: Наука, 1968. 106 с.
2. Shinotsuka K., Ebihara M. Precise determination of rare earth elements, thorium and uranium in chondritic meteorites by inductively coupled plasma mass spectrometry — a comparative study with radiochemical neutron activation analysis // *Anal. Chim. Acta.* 1997. V. 338. P. 237-246.
3. Preconcentration of platinum group metals on modified silicagel and their determination by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry in airborne particulate / R. Vlasankova et [al.] // *Talanta.* 1999. V. 48. P. 839-846.
4. FIA-FAAS system including on-line solid phase extraction for the determination of palladium, platinum and rhodium in alloys and ores / I.A. Kovalev et [al.] // *Talanta.* 2000. V. 52. P. 39-50.
5. Sorption of palladium on hydrophobic polymers in the presence of alkylamines / L.V. Bogacheva et [al.] // *Sep. Purif. Technol.* 2002. V. 29. P. 33-40.
6. Применение метода твердофазной экстракции для концентрирования палладия, платины, иридия и золота / Г.И. Малофеева и [др.] // *Ж. аналит. химии.* 1996. Т. 51, № 10. С. 1038-1041.
7. Simultaneous on-line preconcentration and determination of Pt, Rh and Pd in urine, serum and road dust by flow injection combined with inductively coupled plasma time-of-flight mass spectrometry / K. Benkhedda et [al.] // *J. Anal. At. Spectrom.* 2003. V. 18. P. 1019-1025.
8. Шмидт В.С. Экстракция аминами. М.: Атомиздат, 1980. 262 с.
9. On-line preconcentration and recovery of palladium from waters using polyaniline (PANI) loaded in mini-column and determination by ICP-MS; elimination of spectral interferences / Krishna M.V. Balarama et [al.] // *Talanta.* 2009. V. 79. P. 1454-1463.
10. Fang J., Liu L-W., Yan X-P. Minimization of mass interferences in quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometric (ICP-MS) determination of palladium using a flow injection on-line displacement solid-phase extraction protocol // *Spectrochim. Acta, Part B.* 2006. V. 61. P. 864-869.
11. Hidalgo M.M., Gomez M.M., Palacios M.A. Trace enrichment and measurement of platinum by flow injection inductively coupled plasma mass spectrometry // *Fresenius J. Anal. Chem.* 1996. V. 354. P. 420-423.
12. Moldovan M., Gomez M.M., Palacios M.A. On-line preconcentration of palladium on alumina microcolumns and determination in urban waters by inductively coupled plasma mass spectrometry // *Anal. Chim. Acta.* 2003. V. 478. P. 209-217.
13. Amine oxides. XIV. Preparation, infrared spectra and antimicrobial activity of tris (N-oxides) of bis (2-dimethylaminoethyl) alkylamines / F. Devinsky et [al.] // *Chem. Papers.* 1985. V. 39. P. 125-134.
14. Аналитическая химия платиновых металлов / С.И. Гинзбург и [др.] М.: Наука, 1972. 618 с.

INFLUENCE OF SORBENT NATURE ON PLATINUM GROUP METALS REVERSIBLE DYNAMIC SORPTION PRECONCENTRATION WITH SUBSEQUENT DETERMINATION BY INDUCTIVELY COUPLED PLASMA MASS-SPECTROMETRY

**N.N. Fedyunina¹, K.B. Ossipov¹, M.A. Statkus¹, I.F. Seregina¹, G.I. Tsysin¹,
M.A. Bolshov^{1,2}**

¹ *Chemistry Department, Analytical Chemistry Division, Lomonosov Moscow State University
1-3 Leninskie Gory, 119991, Moscow, Russian Federation*

² *Institute for Spectroscopy, Russian Academy of Sciences
5 Fizicheskaya st., 142190, Troitsk, Moscow Region, Russian Federation
nataliafedyunina@mail.ru*

The sorption of Ru, Rh, Pd, Ir, Pt, Au as ion associates, formed by metals chloro complexes with different N-reagents, was studied. The tertiary amine – tributylamine, the quaternary ammonium compound – cetyltrimethylammonium bromide, and the triamine – 4-(n-octyl)diethylenetriamine were used as reagents to form the hydrophobic compounds with PGM chloro complexes. These compounds were extracted from acid solutions with the use of the low-polarity sorbents Diasorb C₁₆ and hypercrosslinked polystyrene MN-200. Dynamic sorption preconcentration of PGM with dilution in the flow was investigated. It was revealed that only tributylamine, hypercrosslinked polystyrene MN-200 and 1 M HCl in ethanol provided the quantitative and reversible sorption of Pd, Pt and Au. Quantitative and reversible extraction of Ru, Rh, Ir was not achieved.

Keywords: platinum group metals, ion associates, sorption preconcentration, inductively coupled plasma mass-spectrometry.