

УДК 543.542.054

ОБ ОСОБЕННОСТЯХ СОРБЦИОННОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ Ru НА СВЕРХСШИТЫХ ПОЛИСТИРОЛАХ ПРИ АНАЛИЗЕ ГОРНЫХ ПОРОД МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

© А. С. Дубенский¹, Е. Д. Якурнова¹, И. Ф. Серегина¹, Л. А. Павлова²,
М. П. Цюрупа², В. А. Даванков², М. А. Большов^{1,3}

Статья поступила 27 сентября 2016 г.

В работе изучены новые сорбционные системы на основе ряда сверхсшитых полистиролов марок «НР» и «Стиросорб» для концентрирования Ru из растворов, полученных после разложения горных пород. Для извлечения Ru по обращенно-фазному механизму были впервые использованы ароматические амины (метилбензиламин (МБА), диметилбензиламин (ДМБА), дибензилметиламин (ДБМА)), а также алифатический трибутиламин (ТБА). Показано, что обратимого 60 %-ного извлечения Ru из модельного раствора удастся достичь в сорбционной системе Стиросорб-514 – ТБА – 1 М HCl в этаноле в качестве десорбирующего агента. При анализе стандартных образцов состава (СОС) ультраосновных и основных горных пород выявлена важная роль пробоподготовки твердого образца. Обнаружено, что для количественного (100 %) извлечения Ru в выбранной сорбционной системе единственным подходящим способом переведения твердого образца в раствор является сплавление в NiS-штейн с последующим растворением штейна в «царской водке» и переводением в конц. HCl. Изучено влияние Ni при масс-спектрометрическом определении Ru по ⁹⁹Ru в широком интервале концентраций (20 – 2 000 мкг/л), показано, что присутствие Ni не вызывает завышения концентрации Ru. Проведенные исследования показали возможность использования сорбционной системы на основе Стиросорб-514 при определении низких содержаний Ru в образцах горных пород, что подтверждено анализом СОС ультраосновных и основных горных пород GPt-5, GPt-6 и SARM-7. Полученные данные по содержанию Ru в этих объектах совпадают с аттестованными значениями в пределах доверительного интервала.

Ключевые слова: рутений; сорбционное концентрирование; сверхсшитый полистирол; обращенно-фазные сорбенты; трибутиламин; ультраосновные горные породы; сплавление в NiS-штейн; масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой.

Рутений наряду с другими платиновыми металлами широко используют в электронике и электротехнике, нефтехимической и фармацевтической отраслях промышленности в качестве катализатора, в ювелирном производстве [1 – 3]. Помимо этого, данные о распределении Ru в геологических объектах представляют большой интерес для геологических и космохимических исследований. Рутений и остальные платиновые металлы (ПМ) являются геохимическими индикаторами при изучении процессов формирования изверженных и осадочных пород [4]. Рутений и ПМ обладают ярко выраженными сидерофильными и халькофильными свойствами, в связи с чем их содержание повышено в ультраосновных и основных горных породах. Кларковое содержание Ru в земной коре составляет 10^{-10} – 10^{-8} % масс. [5]. Сложная аналитическая задача

определения столь низких содержаний Ru может быть решена с использованием такого высокочувствительного метода, как масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП).

При определении Ru в горных породах методом МС-ИСП требуется переведение твердого образца в раствор и отделение от компонентов матрицы. Часто для данных целей используют сочетание сплавления в сульфидно-никелевый штейн, которое позволяет отделить аналит от основных породообразующих элементов, с последующим сорбционным концентрированием, которое обеспечивает удаление никеля и сопутствующих элементов из анализируемого раствора [6, 7]. В результате сплавления в штейн и его последующего разложения получают солянокислые растворы горных пород, содержащие различные хлорокомплексы Ru. Для извлечения отрицательно заряженных комплексов широко применяют анионообменные или комплексообразующие сорбенты с привитыми азотили серосодержащими группами [8 – 10]. Однако при использовании комплексообразующих сорбентов час-

¹ Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия;
e-mail: mbolshov@mail.ru; bolshov@isan.troitsk.ru

² Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия.

³ Институт спектроскопии РАН, Москва, г. Троицк, Россия.

то возникают трудности с десорбцией аналита, что в свою очередь не позволяет использовать подобные системы в сочетании с МС-ИСП детектированием. В некоторых случаях удается провести сорбцию-десорбцию ПМ в одном цикле (так называемое обратимое концентрирование) с использованием обращенно-фазных сорбентов, на поверхности которых извлекают нейтральные ионные ассоциаты или хелаты хлорокомплексов ПМ и органических реагентов. Десорбцию в этом случае осуществляют путем смены полярности растворителя, проходящего через колонку с сорбентом. Однако описанные в литературе системы [11, 12] использованы при анализе достаточно простых объектов (шлаков и шламов) с более высоким содержанием Ru, чем в горных породах. При этом матричный состав раствора этих объектов также намного беднее, чем состав растворов разложенных горных пород. В настоящее время не предложено обращенно-фазных сорбционных систем для обратимого и количественного извлечения Ru из растворов сложного состава с высоким содержанием матричных компонентов, получаемых после разложения горных пород.

В предыдущих исследованиях [13] мы показали, что степень сорбции Ru из модельных растворов в виде ионных ассоциатов с протонированными алифатическими аминами — ТБА и 4-(*n*-октил)диэтилен-триамином (ОДЭТА) — на сорбенте StrataX-AW на основе сверхсшитого полистирола с привитыми этилендиаминными группами составляет лишь 40 %. При этом десорбция водным раствором тетрабората натрия оказывается незначительной и невоспроизводимой (15 – 35 %). Такая низкая эффективность извлечения соединений Ru может быть связана со смешанным механизмом сорбции.

Наиболее перспективным представляется использование нейтральных полистирольных сорбентов. Данные материалы широко используют в анализе органических веществ благодаря развитой поверхности, что позволяет реализовать обращенно-фазный механизм сорбции. Кроме того, авторы работ [14, 15] отмечают, что существует ярко выраженное влияние стирольных фрагментов полимерной матрицы на аналит — наблюдается перекрывание их электронной плотности с электронными системами извлекаемых молекул. Варьирование степени сшивки и условий синтеза данных полимерных материалов приводит к изменению в широких пределах размеров внутренних полостей и электронодонорной активности ароматических фрагментов полимерной сетки. Эти особенности делают перспективным использование данной группы сорбентов для концентрирования Ru в виде нейтральных ионных ассоциатов с различными алифатическими и/или ароматическими аминами.

Цель данной работы — выбрать условия количественного и воспроизводимого извлечения Ru из растворов, полученных после разложения горных

пород, на поверхности сверхсшитых полистирольных сорбентов.

Реагенты. В данной работе использовали следующие кислоты:

концентрированную азотную кислоту (65 %) марки «pro analysis» (Merck, Германия) — для приготовления градуировочных растворов и подвижной фазы, квалификации осч (Компонент Реактив, Россия) — для растворения медного сплава и стандартных образцов состава;

концентрированную хлороводородную кислоту (37 %) квалификации осч (Сигма Тек, Россия) — для приготовления градуировочных, модельных и рабочих растворов ПМ, растворов реагента, раствора десорбирующего агента, растворения медного сплава и стандартных образцов состава;

концентрированную фтороводородную кислоту (40 %) квалификации осч (Сигма Тек, Россия) — для растворения стандартных образцов состава;

концентрированную серную кислоту (96 %) квалификации хч (Сигма Тек, Россия) — для очистки стеклянной посуды.

Для приготовления градуировочных растворов использовали многоэлементный стандартный раствор ICP-MS-68A-C, содержащий 10 мг/л Ru, Rh, Pd, Ir, Pt и Au (High-Purity Standards, США), для приготовления растворов внутреннего стандарта — одноэлементный стандартный раствор, содержащий 1000 мг/л индия (High-Purity Standards, США). Растворы ионов-интерферентов готовили с использованием одноэлементных стандартных растворов, содержащих 1 г/л Co, Mo, Ni, Zn, Pt (High-Purity Standards, США). Деионизованную воду (18,2 МΩ · см) для приготовления растворов получали с помощью установки Millipore Simplicity (Millipore, Франция). Для приготовления десорбирующего агента применяли этанол марки «технический». При сплавлении в сульфидно-никелевый штейн применяли порошок никелевый карбонильный (содержание никеля — не менее 99,7 %, Норметимпэкс, Россия), серу (осч, ЛабТех, Россия), карбонат натрия (чда, Михайловский завод химических реагентов, Россия), декагидрат тетрабората натрия (чда, РеаХим, Россия) и диоксид кремния (чда, РеаХим, Россия). При кислотном разложении стандартных образцов состава для сплавления нерастворившегося остатка использовали пероксид натрия (чда, РеаХим, Россия). Влияние основных породообразующих элементов на извлечение Ru изучали с использованием следующих соединений: хлорид натрия, тетрагидрат нитрата кальция, гексагидрат хлорида магния, нонагидрат нитрата алюминия, гексагидрат хлорида железа (III), а также гексагидрат хлорида никеля (II) (чда, РеаХим, Россия).

В качестве ион-парных аминных реагентов использовали: трибутиламин (ТБА) марки «для синтеза» (Merck, Германия); N-метилбензиламин (МБА), N,N-диметилбензиламин (ДМБА), N,N-дибензилметил-

амин (ДБМА), синтезированные на химическом факультете МГУ на кафедре органической химии в лаборатории органического синтеза, очищенные перегонкой и перекристаллизацией предварительно полученных солей аммониевых оснований [16].

Для концентрирования Ru использовали сверхшумные полистирольные сорбенты: НР-500/6, НР-300/6, НР-100/6, Стиросорб-2, Стиросорб-514, Стиросорб-584 (ИНЭОС РАН, Россия). Основные характеристики сорбентов приведены в табл. 1.

В качестве источника Ru в различных модельных и рабочих растворах служил медный сплав СОМБ-6 (ГСО 7202 – 95, ОАО «Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов», Россия). В модельных растворах содержание Ru составляло 500 мкг/л.

Для проверки правильности выбранной схемы концентрирования Ru использовали СОС горных пород: GPt-5 (GBW07292, хромитит, IGGE, Китай), GPt-6 (перидотит, IGGE, Китай) и SARM-7 (пироксенит, MINTEK, Южно-Африканская Республика).

Аппаратура. Измерения проводили с использованием квадрупольного масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой Agilent 7500C (Agilent Technologies, Япония). Управление прибором осуществляли с помощью программного обеспечения ICP-MS ChemStation (версия G1834B). Использовали изотоп ^{99}Ru . Для учета матричного эффекта в качестве внутреннего стандарта применяли индий, концентрация которого в анализируемых растворах составляла 5 мкг/л. Параметры работы прибора приведены ниже:

Плазма

Мощность генератора, Вт.	1400 – 1500
Скорость потока, л/мин:	
плазмообразующего газа	14 – 16
газа-носителя	1,2
Скорость подачи пробы, мл/мин.	1,0

Масс-спектрометр

Разрешение, а.е.м	0,7
Сэмплер	Pt
Скиммер	Pt

Измерение

Режим измерения	TRA (time resolved analysis)
Глубина отбора пробы, мм	7
Время измерения на точке, мс	100
Полное время измерения, с	80
Число реплик	1
Внутренний стандарт	^{115}In

Мощность генератора и скорость потока плазмообразующего газа варьировали в указанных диапазонах при периодической настройке масс-спектрометра на максимальную чувствительность определения элементов, входящих в раствор Tuning Solution 10 мкг/л (Li, Y, Ce, Tl, Co).

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 Tech., США) и насоса для ВЭЖХ серии I (Аквилон, Россия). Перед измерением концентрат отбирали с помощью шприца и через игольный порт вводили в дозирующую петлю. Затем переключали положение инжектора и подавали команду для начала измерений. В предварительных экспериментах определили оптимальные скорость прокачки пробы и время регистрации аналитического сигнала. Сигнал регистрировали в интервале времени 80 с, в котором значение сигнала превышало 3σ фона. В качестве подвижной фазы использовали 1 %-ный водный раствор азотной кислоты. Подробное описание проточно-инжекционного ввода пробы дано в работе [17].

В работе использовали дозаторы разных объемов: 10 – 100 мкл (Ленпипет, Россия), 100 – 1000 мкл и 1 – 5 мл (LabMate, Польша), одноразовые наконечники (SSI, США) и полипропиленовые пробирки объемом 15 и 50 мл (Greiner Bio-One GmbH, Германия). Для сбора и хранения концентратов и приготовления растворов применяли стеклянные пробирки вместимостью 5, 15, 20 и 25 мл (ГОСТ 25336–82) и стеклянные мерные колбы вместимостью 50, 100 и 200 мл (ГОСТ 1770–74).

Для прокачивания растворов через колонку (27×3 мм), содержащую сорбент, использовали перистальтический насос «ISMATEC REGLO Analog MS-4/8» (США) и шланги TYGON® R-3607 внутреннего диаметра 1,52 мм, TYGON® MHLL 2765 – 175 внутреннего диаметра 2,79 мм (Saint-Gobain Performance Plastics, Франция). При концентрировании Ru применяли шестипортовый трехканальный инжектор с ручным управлением Bulkhead V-451 (Upchurch Scientific Inc., USA).

Взятие навесок осуществляли с помощью весов Sartorius 1702MP8 (Германия) с точностью $\pm 0,1$ мг. Сплавление медного сплава и СОС в сульфидно-никелевый штейн проводили в алундовых тиглях, образцов пород с пероксидом натрия — в корундовых тиглях в муфельной печи СНОЛ 10/11 В (Россия). Кислотное растворение стандартных образцов проводили в стеклоглеродных стаканах, растворение штейна и щелочного плава, а также медного сплава — в стеклянных мерных стаканах.

Таблица 1. Основные характеристики используемых сорбентов

Сорбент	Размер частиц, мкм	$S_{уд}$, м ² /г	Степень сшивки, %
НР-500/6	10 – 50	1200	500
НР-300/6	10 – 50	1200	300
НР-100/6	10 – 50	1100	100
Стиросорб-2	30 – 40	1500	200
Стиросорб-514	10 – 50	1000	200
Стиросорб-584	10 – 50	1300	200

Растворение образцов

Кислотное растворение. Навеску медного сплава массой 200,0 мг растворяли в «царской водке» (HNO_3 (65 %): HCl (37 %) в объемном отношении 1:3) при нагревании. Полученный раствор упаривали до влажных солей, охлаждали до комнатной температуры, затем добавляли 2 мл концентрированной соляной кислоты и опять упаривали, данную процедуру повторяли три раза. Полученные влажные соли растворяли в концентрированной соляной кислоте, переносили в колбу на 50 мл и доводили объем раствора до метки этой же кислотой.

Навеску массой 5 г СОС горной породы (GPt-6 или SARM-7) помещали в стеклоуглеродный стакан и последовательно обрабатывали смесью 25 мл HF (40 %) и 10 мл HNO_3 (65 %), затем дважды добавляли по 10 мл концентрированной азотной кислоты и упаривали до влажных солей. Полученные соли дважды обрабатывали порциями по 15 мл «царской водки», затем два раза — порциями по 10 мл концентрированной соляной кислоты. Полученную суспензию заливали 30 мл горячего 2 М раствора соляной кислоты в деионированной воде и фильтровали через фильтр «синяя лента» (диаметр — 125 мм) в стеклянный мерный стакан. Фильтрат упаривали до влажных солей, трижды обрабатывали 10 мл концентрированной соляной кислоты. Полученные влажные соли растворяли в концентрированной соляной кислоте, переносили в колбу на 50 мл и доводили объем раствора до метки этой же кислотой (раствор горной породы А).

Осадок вместе с фильтром помещали в корундовый тигель и озолляли в муфельной печи при 460 °С в течение 3 ч. Озоленный фильтр с осадком смешивали с 5 г пероксида натрия и сплавляли при температуре 650 °С в течение 1 ч. Полученный щелочной спек помещали в стеклянный мерный стакан, заливали деионированной водой и нейтрализовывали небольшими порциями концентрированной соляной кислоты. Полученный раствор упаривали до влажных солей, трижды обрабатывали 10 мл концентрированной соляной кислоты. Полученные влажные соли растворяли в концентрированной соляной кислоте, переносили в колбу на 50 мл и доводили объем раствора до метки этой же кислотой (раствор горной породы Б).

Сплавление в сульфидно-никелевый штейн. Навеску СОС горной породы массой 5 г (SARM-7), 10 г (GPt-5 или GPt-6) либо навеску медного сплава СОМБ-6 массой 200 мг тщательно перемешивали с 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 , помещали в алундовый тигель и нагревали в муфельной печи при температуре 1050 °С в течение 1 ч. Полученный сульфидно-никелевый штейн (2,5 г) отделяли от шлака, измельчали и растворяли в 50 мл «царской водки» при нагревании. Полученный раствор упаривали до влажных солей, охлаждали до комнатной температуры, затем добавляли 10 мл концентрированной соляной кислоты и опять упаривали.

Описанную процедуру удаления азотной кислоты повторяли три раза. Полученные влажные соли растворяли в концентрированной соляной кислоте, раствор фильтровали, переносили в колбу на 50 мл и доводили объем раствора до метки этой же кислотой.

Динамическое сорбционное концентрирование

Перед сорбцией Ru сорбент кондиционировали пропусканием через колонку 20 мл этанола, затем сорбент промывали 2 мл 0,7 М раствора HCl . В качестве головных использовали следующие растворы: 1) медного сплава СОМБ-6 в конц. HCl ; 2) СОМБ-6, предварительно сплавленного в NiS-штейн, затем переведенного в конц. HCl ; 3) растворы А и Б после кислотного разложения СОС горных пород GPt-6 и SARM-7; 4) растворы СОС после сплавления в NiS-штейн. Из данных головных растворов готовили следующие модельные растворы:

модельный раствор I (смешивали 100 мкл головного раствора СОМБ-6 в концентрированной соляной кислоте и 4,9 мл 0,02 М раствора аминного реагента в 1 М соляной кислоте), который использовали для изучения сорбционного поведения Ru на различных сорбентах;

модельный раствор II (смешивали 2,5 мл головного раствора СОС, предварительно сплавленного в NiS-штейн, в концентрированной соляной кислоте и 22,5 мл 0,02 М раствора ТБА в 0,35 М соляной кислоте — в результирующем растворе концентрация соляной кислоты составляла ~1 моль/л), который использовали для проверки правильности определения Ru после концентрирования по выбранной схеме;

модельный раствор III (смешивали 1 мл раствора горной породы А, 1 мл раствора горной породы Б и 18 мл 0,02 М раствора ТБА в 0,35 М соляной кислоте — в результирующем растворе концентрация соляной кислоты составляла ~1 моль/л), с использованием которого изучали влияние процедуры кислотного растворения горной породы на сорбционное поведение Ru на Стиросорб-514;

модельный раствор IV (смешивали 100 мкл модельного раствора СОМБ-6 в концентрированной HCl , 4,9 мл раствора смеси 0,02 М раствора ТБА и суммы мешающих компонентов в необходимой концентрации в 1 М соляной кислоте), с использованием которого изучали влияние матричных элементов на извлечение Ru на Стиросорб-514.

Стадию сорбции проводили, пропуская полученный рабочий раствор через колонку с сорбентом со скоростью 1,3 мл/мин по первому каналу. Прошедшие через колонку растворы (слив) собирали в стеклянные пробирки для последующего анализа. После стадии сорбции систему промывали 1 – 2 мл 0,7 М раствора соляной кислоты по первому каналу. Для десорбции Ru через колонку пропускали 5 мл десорбирующего агента по второму каналу со скоростью 1,3 мл/мин в направлении, обратном направлению сорбции. Кон-

центрат собирали в стеклянные пробирки для последующего анализа. Контрольный опыт проводили аналогичным образом без добавления в раствор для сорбции Ru.

В данной работе эффективность сорбции Ru на сверхсшитом полистироле оценивали с помощью степени сорбции (S , %), а извлечения — с помощью степени извлечения (R , %):

$$S = 100\% - \frac{m_w}{m_0} \cdot 100\%, \quad (1)$$

$$R = \frac{m_{el}}{m_0} \cdot 100\%, \quad (2)$$

где m_0 — исходное содержание Ru в модельном растворе (нг); m_w — содержание Ru в сливе, а m_{el} — в концентрате (нг). Исходное содержание Ru в свежеприготовленном модельном растворе, используемом для сорбционного концентрирования, контролировали посредством МС-ИСП анализа в день эксперимента.

Эффективность сорбционного концентрирования Ru в присутствии ТБА на различных полистирольных сорбентах

Как уже было отмечено, при использовании StrataX-AW и ТБА или ОДЭТА в качестве ион-парных реагентов Ru сорбируется только на 40 %, десорбция остается незначительной и невоспроизводимой [13]. Такое сорбционное поведение Ru, вероятно, связано с тем, что наряду с гидрофобными взаимодействиями алкильных радикалов аминов с полимерной матрицей сорбента происходит также комплексообразование с собственными атомами азота сорбента. Эти конкурирующие процессы приводят к низкой эффективности сорбции Ru. Частичное вхождение атомов азота этилендиаминных групп во внутреннюю координационную сферу хлорокомплекса Ru снижает степень извлечения и делает ее невоспроизводимой от эксперимента к эксперименту.

Для решения данной проблемы мы решили использовать нейтральные сверхсшитые полистиролы без привитых групп, на поверхности которых ионные ассоциаты будут извлекаться только за счет гидрофобных взаимодействий. В работе был исследован ряд сорбентов, отличающихся степенью сшивки полимерной сетки и структурой порового пространства (см. табл. 1). На первом этапе изучали эффективность извлечения Ru в присутствии ТБА из модельного раствора I. Полученные данные представлены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, группа сорбентов «НР» характеризуется низкой сорбционной способностью по отношению к Ru. Тем не менее среди сорбентов данной группы степень сорбции Ru максимальна (45 %) на поверхности НР-300/6, что связано с наличием большего объема порового пространства, чем в образцах НР-100/6 и НР-500/6. При использовании сорбен-

тов группы «Стиросорб», характеризующихся одинаковой степенью сшивки (~200 %), наблюдается резкое увеличение степени сорбции Ru до 60 %. Вероятными причинами ее возрастания в этой области степеней сшивки является наличие в таких сорбентах большего количества пор с оптимальной доступностью для ионных ассоциатов хлорокомплексов RU. При этом Стиросорб-514, кроме нанопор размером 2–3 нм, имеет еще и систему более крупных мезопор и потому превосходит по сорбционной активности аналогичные материалы Стиросорб-2 и Стиросорб-514. В сорбционной системе на основе Стиросорб-514, в отличие от других систем, можно обратимо извлекать Ru 1 М раствором соляной кислоты в этаноле. В связи с этим для дальнейших исследований был выбран именно этот сорбент.

Эффективность сорбционного концентрирования Ru в присутствии ароматических аминов на сорбенте Стиросорб-514

Представленные выше данные свидетельствуют о том, что использование алифатического ТБА не позволяет количественно извлечь Ru по гидрофобному механизму. Очевидно, что ТБА весьма слабо взаимодействует с неполярной поверхностью Стиросорб-514. По всей видимости, для количественного извлечения хлорокомплексов Ru в виде ионных ассоциатов требуются амины, способные вступать не только в гидрофобные, но и в дополнительные специфические π - π -взаимодействия с поверхностью сорбента. На дальнейшем этапе работы для повышения эффективности извлечения Ru по смешанному механизму (гидрофобные и π - π -взаимодействия) в качестве ион-парных реагентов использовали ароматические амины, содержащие бензильные радикалы и обладающие различной степенью гидрофобности (МБА, ДМБА, ДБМА). В табл. 3 представлены данные по сравнению эффективности извлечения Ru на поверхности Стиросорб-514 с выбранными реагентами из соответствующего модельного раствора I.

В ряду аминов МБА, ДМБА и ДБМА наблюдается увеличение степени сорбции Ru до 70 % в случае ДБМА (см. табл. 3). Это можно объяснить дополнительными π - π -взаимодействиями бензильных радика-

Таблица 2. Степень извлечения и сорбции Ru из модельного раствора I СОМБ-6 на различных полистирольных сорбентах (сорбция: $C(\text{HCl}) = 1$ моль/л, $C(\text{ТБА}) = 0,02$ моль/л; десорбция: 1 М HCl в этаноле; $n = 3$; $P = 0,95$)

Сорбент	S , %	R , %
НР-500/6	10 ± 2	5 ± 3
НР-300/6	45 ± 3	43 ± 4
НР-100/6	30 ± 3	28 ± 2
Стиросорб-2	53 ± 2	39 ± 3
Стиросорб-514	60 ± 4	62 ± 3
Стиросорб-584	50 ± 7	35 ± 5

лов аминов со стирольными фрагментами полимера. ДБМА несет два бензильных радикала против одного у МБА и ДМБА и потому проявляет более высокое сродство к полимеру. В то же время такое строение амина оказывает негативное воздействие на эффективность десорбции аналита. Концентрирование происходит необратимо: количество Ru, которое сорбировалось в присутствии ДБМА, извлекается с поверхности Стиросорб-514 не полностью на стадии десорбции. При сравнении результатов концентрирования Ru в присутствии ТБА следует, что ТБА все же имеет минимальный размер и достаточную гибкость для более успешного проникновения в поры сорбента. При этом в случае системы Стиросорб-514 — ТБА Ru обратимо десорбируется с использованием 1 М HCl в этаноле в качестве десорбирующего агента. Поскольку в выбранных условиях наблюдается воспроизводимая 60 %-ная сорбция и количественная десорбция Ru, то данную схему концентрирования можно использовать для определения содержания Ru в растворах сложного состава, полученных после разложения горных пород.

Анализ стандартных образцов состава горных пород, предварительно сплавленных в NiS-штейн

Для оценки правильности разработанной схемы концентрирования Ru с использованием сорбционной системы Стиросорб-514 – ТБА – 1 М HCl в этаноле проведен анализ СОС ультраосновных и основных горных пород GPt-5 (хромитит), GPt-6 (перидотит) и SARM-7 (пироксенит).

Стандартный образец состава перевели в раствор согласно методике, описанной выше. В качестве раствора сравнения использовали раствор сульфидно-никелевого штейна, полученный аналогичным способом и не содержащий Ru. Измеренные значения содержа-

Таблица 3. Степени извлечения и сорбции Ru из модельного раствора I СОМБ-6 на сорбенте Стиросорб-514 в присутствии различных аминов (сорбция: $C(\text{HCl}) = 1$ моль/л, $C(\text{ТБА, МБА, ДМБА, ДБМА}) = 0,02$ моль/л, десорбция: 1 М HCl в этаноле; $n = 3$; $P = 0,95$)

Реагент	S, %	R, %
ТБА	60 ± 4	62 ± 3
МБА	33 ± 3	20 ± 2
ДМБА	34 ± 5	22 ± 4
ДБМА	70 ± 2	55 ± 5

Таблица 4. Результаты анализа СОС горных пород GPt-5, GPt-6 и SARM-7 (сорбция: $C(\text{HCl}) = 1$ моль/л, $C(\text{ТБА}) = 0,02$ моль/л, сорбент — Стиросорб-514; десорбция: 1 М раствор HCl в этаноле; $n = 10$; $P = 0,95$)

СОС	Аттестовано, нг/г	Найдено, нг/г
GPt-5	527 ± 91	475 ± 50
GPt-6	13 ± 1	14 ± 3
SARM-7	430 ± 57	440 ± 40

ний Ru в растворе сравнения не превышают значений $C_{\min} = 0,3$ нг/г. Найденные значения содержаний Ru во всех СОС совпадают с аттестованными в пределах доверительного интервала (табл. 4).

Следует отметить, что извлечение Ru из модельных растворов, полученных после сплавления СОС в NiS-штейн и перевода штейна в концентрированную соляную кислоту (модельный раствор II), с использованием выбранной схемы концентрирования составляет 100 % (см. табл. 5). Это значительно отличается от результатов, полученных для модельного раствора I с использованием ТБА в качестве реагента [$R(\text{Ru}) = 60$ %]. Завышенное содержание Ru в концентратах может быть связано со спектральными интерференциями при МС-ИСП определении аналита. Соответственно, следующим этапом работы стало изучение возможных интерференций в анализируемых растворах.

Изучение возможных спектральных наложений на сигнал ^{99}Ru

В данной работе для оценки содержания Ru в исследуемых модельных растворах измеряли интенсивность сигнала изотопа ^{99}Ru , поскольку это единственный изотоп рутения, свободный от интерференций ионов других платиновых металлов. Однако существуют другие полиатомные ионы, способные вызывать завышение сигнала на массе 99: основные из них — $^{64}\text{Ni}^{35}\text{Cl}^+$, $^{62}\text{Ni}^{37}\text{Cl}^+$, $^{61}\text{Ni}^{38}\text{Ar}^+$, $^{63}\text{Cu}^{36}\text{Ar}^+$, $^{59}\text{Co}^{40}\text{Ar}^+$, $^{64}\text{Zn}^{35}\text{Cl}^+$, $^{98}\text{Mo}^1\text{H}^+$.

Для оценки возможности усиления сигнала $^{99}\text{Ru}^+$ в присутствии перечисленных выше ионов-интерферентов были проанализированы концентраты (1 М HCl в этаноле) СОС. Содержание Ni, Cu, Co, Zn и Mo в этих растворах составило 110; <1; <1; <1 и 2 мкг/мл соответственно.

Таким образом, в концентратах, полученных после десорбции, практически отсутствуют Cu, Co, Zn и Mo. Однако следует отметить значительное содержание никеля в данных растворах. В связи с этим исследовали зависимость интенсивности пика с $m/z = 99$ от концентрации никеля в растворе в диапазоне 10 – 2000 мкг/л (рисунок).

Таблица 5. Результаты анализа SARM-7 и GPt-6 методом МС-ИСП после кислотного растворения и концентрирования (сорбция: Стиросорб-514, $C(\text{HCl}) = 1$ моль/л, $C(\text{ТБА}) = 0,02$ моль/л; десорбция: 1 М HCl в этаноле; $n = 10$; $P = 0,95$)

СОС	Содержание Ru, нг/г		
	Аттестованное	Найденное	
		Прямой ИСП-МС анализ	ИСП-МС после сорбционного концентрирования
SARM-7	430 ± 57	430 ± 20	250 ± 20
GPt-6	13 ± 1	—	7 ± 2

Как следует из приведенного выше рисунка, никель при концентрации 10 – 2000 мкг/л не влияет на сигнал $^{99}\text{Ru}^+$. Вклад такой концентрации никеля соответствует средней концентрации Ru 0,08 мкг/л. Отсутствие какой-либо зависимости интенсивности пика с $m/z = 99$ от содержания никеля можно объяснить тем, что в состав полиатомных ионов, способных вызывать интерференции на сигнал ^{99}Ru , входят мало-распространенные изотопы никеля (^{61}Ni — 1,13 %, ^{62}Ni — 3,59 %, ^{64}Ni — 0,91 %), а также менее распространенные изотопы ^{37}Cl (24,23 %) и ^{38}Ar (6,33 %).

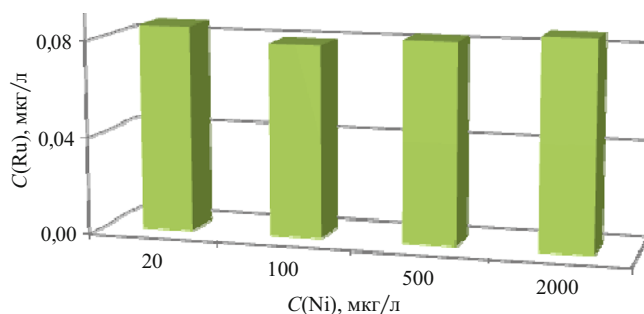
Таким образом, усиление сигнала изотопа ^{99}Ru при анализе концентратов СОС не связано с влиянием ионов-интерферентов. Другой причиной количественного извлечения Ru в выбранной схеме концентрирования на основе Стиросорб-514 может являться влияние способа пробоподготовки образца горной породы на эффективность сорбции аналита.

Влияние способа пробоподготовки горной породы на эффективность сорбционного извлечения Ru на Стиросорб-514

При предварительном сплавлении твердого образца породы в NiS-штейн Ru может приобретать более высокую степень окисления. При разложении штейна «царской водкой» и последующем переводе в среду концентрированной соляной кислоты Ru может образовывать в растворе хлорокомплексы другого состава, отличные от хлорокомплексов в модельном растворе I. Это в свою очередь приводит к более эффективному извлечению Ru в сорбционной системе Стиросорб-514 – ТБА – 1 М HCl в этаноле. Для проверки данного предположения было решено изучить эффективность сорбционного извлечения Ru из растворов при другом способе пробоподготовки — кислотном разложении горной породы.

Из использованных ранее стандартных образцов — перидотита, пироксенита и хромита — кислотным разложением и щелочным доплавлением наиболее легко могут быть переведены в раствор GPt-6 и SARM-7. Процедура разложения данных геологических образцов была подробно описана выше.

Для удобства проведения сорбционного концентрирования и последующей интерпретации данных анализа сорбцию проводили из рабочего раствора III, смешивая аликвоты растворов А и Б. Содержание Ru в образце SARM-7 достаточно велико, так что его определение в растворе после кислотного разложения было возможно без сорбционного концентрирования. За счет этого сравнение результатов прямого анализа кислотных растворов SARM-7 с результатами при использовании стадии сорбции дало возможность оценить эффективность извлечения Ru. Рабочий раствор III образца SARM-7 перед прямым МС-ИСП анализом разбавляли в 10 раз. Полученные результаты представлены в табл. 5.



Зависимость интенсивности аналитического сигнала ^{99}Ru от концентрации никеля в среде 1 М HCl в этаноле ($^{64}\text{Ni}^{35}\text{Cl}$, $^{62}\text{Ni}^{37}\text{Cl}$, $^{61}\text{Ni}^{38}\text{Ar}$)

Как видно из табл. 5, результаты прямого МС-ИСП определения Ru в растворах после кислотного разложения SARM-7 совпадают с аттестованными значениями, что свидетельствует о полном переводе аналита в раствор в процессе такой пробоподготовки горной породы. В то же время извлечение Ru после сорбционного концентрирования в изучаемой системе из растворов, полученных после кислотного разложения горных пород, составляет 55 – 60 %, как и в случае с модельным раствором I на основе СОМБ-6.

При кислотном разложении и последующем доплавлении остатка с пероксидом натрия в конечных растворах содержится большое количество порообразующих элементов и натрия, которые могут по-разному влиять на эффективность сорбции Ru на Стиросорб-514. Поэтому важно оценить влияние матричных элементов на эффективность сорбционного извлечения Ru.

Был проведен ряд экспериментов по сорбционному концентрированию Ru из матрицы основных порообразующих элементов в высоких концентрациях (модельный раствор IV — $C(\text{Ca}^{2+}, \text{Al}^{3+}) = 1$ г/л, $C(\text{Fe}^{3+}, \text{Na}^+) = 5$ г/л, $C(\text{Mg}^{2+}) = 10$ г/л). Степень сорбции и извлечения Ru остается неизменной и равной 60 %.

Исходя из результатов проведенных исследований, можно сделать вывод о том, что способ пробоподготовки действительно влияет на полноту извлечения ионных ассоциатов хлорокомплексов Ru и ТБА на сорбенте Стиросорб-514, т.е. чтобы количественно извлечь Ru в данной сорбционной системе, необходимо проводить сплавление твердой пробы в сульфидно-никелевый штейн.

Таким образом, в работе были систематически изучены новые сорбционные системы — сверхсшитые полистирольные сорбенты и ароматические амины — для МС-ИСП определения низких содержаний Ru в горных породах. Показано, что наиболее высоких значений сорбции Ru удастся достичь на сорбентах со средними степенями сшивки полимерной сетки в области 200 %, однако важную роль, очевидно, играет и размер пор материала. Выбрана наиболее эффективная сорбционная система для концентрирования

Ru: Стиросорб-514 – ТБА – 1 М HCl в 96 %-ном этаноле. В данной сорбционной системе степень сорбции рутения из модельного раствора составляет 60 %. Извлеченный рутений количественно десорбируется раствором 1 М HCl в 96 %-ном этаноле. Показана важная роль пробоподготовки твердых образцов горных пород, содержащих Ru («история получения раствора») при проведении сорбционного концентрирования с применением выбранной схемы. Для количественного извлечения Ru в этой системе единственным подходящим способом перевода в раствор горной породы является ее сплавление в сульфидно-никелевый штейн, последующее растворение штейна в «царской водке» и переводение в конц. HCl. Изучено влияние Ni на интенсивность пика с $m/z = 99$ при МС-ИСП определении рутения и показано, что в широком диапазоне концентраций (20 – 2000 мкг/л) Ni не вызывает завышения концентрации Ru. В выбранных условиях проанализированы стандартные образцы состава ультраосновных и основных горных пород GPt-5, GPt-6 и SARM-7, полученные значения совпадают с аттестованными в пределах доверительного интервала.

ЛИТЕРАТУРА (REFERENCES)

1. Bernardis F. L., Grant R. A., Sherrington D. C. A review of methods of separation of the platinum-group metals through their chloro-complexes / *Reac. & Func. Polymers*. 2005. Vol. 65. P. 205 – 217.
2. Godlewska-Zylkiewicz B., Zambrzycka E., Lesniewska B., Wilczewska A. Z. Separation of ruthenium from environmental samples on polymeric sorbent based on imprinted Ru(III)-allyl acetoacetate complex / *Talanta*. 2012. Vol. 89. P. 352 – 359.
3. Balcerzak M. Sample digestion methods for the determination of traces of precious metals by spectrometric techniques / *Anal. Sci.* 2002. Vol. 18. P. 737 – 750.
4. 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 / *Anal. Chem.* 1996. Vol. 68. P. 1444 – 1450.
5. Reddi G. S., Rao C. R. M. Analytical techniques for the determination of precious metals in geological and related materials / *Analyst*. 1999. Vol. 124. P. 1531 – 1540.
6. Mokhodoeva O. B., Myasoedova G. V., Kubrakova I. V. Sorption preconcentration in combined methods for the determination of noble metals / *J. Anal. Chem.* 2007. Vol. 62. N 7. P. 679 – 695.
7. 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. Vol. 122. P. 19 – 26.
8. 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 / *Reac. & Func. Polymers*. 2005. Vol. 65. P. 135 – 142.
9. El-Shahawai M. S., Almeihdi M. Qualitative, semi-quantitative and spectrophotometric determination of ruthenium (III) by solid-phase extraction with 3-hydroxy-2-methyl-1,4-naphthoquinone-4-oxime-loaded polyurethane foam columns / *J. Chromatogr. A*. 1995. Vol. 697. P. 185 – 190.
10. Trautmann M., Lubahn S., Holdt H.-J. Preparation, characterisation and properties of sulphoxide modified polystyrene resins for solid-phase extraction of Pt IV, Ru III and Ru IV from hydrochloric acid / *Reac. & Func. Polymers*. 2014. Vol. 83. P. 84 – 97.
11. Ramesh A. Simultaneous determination of ruthenium, osmium and palladium by reversed-phase HPLC using 4-(2'-thiazolylazo) resacetophenone oxime as chelating reagent / *Talanta*. 1994. Vol. 41. N 3. P. 355 – 358.
12. Komendova-Vlasankova R., Sommer L. Separation and preconcentration of platinum group metals and gold on modified silica and XAD sorbents in the presence of cationic surfactants for their determination by ICP-AES / *Collect. Czech. Chem. Commun.* 2002. Vol. 67. P. 454 – 470.
13. Fedyunina N. N., Seregina I. F., Ossipov K., et al. Specificity of noble metals dynamic sorption preconcentration on reversed-phase sorbents / *Anal. Chim. Acta*. 2013. Vol. 798. P. 109 – 114.
14. Jermakowicz-Bartkowiak D. Polymer resins for recovery of valuable metals / *Environ. Geochem. Health*. 2010. Vol. 32. P. 317 – 320.
15. Tsuyrupa M. P., Blinnikova Z. K., Proskurina N. A., et al. Hypercrosslinked polystyrene: the first nanoporous polymeric material / *Nanotech. in Russia*. 2009. Vol. 4. N 9 – 10. P. 665 – 675.
16. Tietze L., Eicher T. Preparative organic chemistry. Reactions and synthesis in the organic chemistry workshop and scientific research laboratory. — Moscow: Mir, 1999. — 704 p. [Russian translation].
17. Fedyunina N. N., Ossipov K. B., Statkus M. A., et al. Influence of sorbent nature on platinum group metals reversible dynamic sorption preconcentration with subsequent determination by inductively coupled plasma mass-spectrometry / *Analytics and Control*. 2012. Vol. 16. N 3. P. 260 – 268.