

Анализ вещества

УДК 543.542.054

DOI: 10.26896/1028-6861-2017-83-5-11

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОРОДООБРАЗУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ СОРБЦИОННОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА СВЕРХСШИТОМ ПОЛИСТИРОЛЬНОМ СОРБЕНТЕ ПРИ АНАЛИЗЕ ГОРНЫХ ПОРОД МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ¹

© А. С. Дубенский², А. М. Швед², И. Ф. Серегина²,
В. А. Даванков³, М. А. Большов^{2,4}

Статья поступила 23 марта 2017 г.

В работе систематически изучено влияние Na, Ca, Mg, Al и Fe на эффективность сорбционного концентрирования хлорокомплексов Ru, Pd, Ir, Pt и Au на сверхсшитом полистироле Стиросорб-514 в присутствии ион-парного реагента трибутиламина. Проведенные исследования показали, что общий солевой состав получаемых растворов оказывает сильное влияние на степень извлечения благородных металлов (БМ). При этом обнаружено, что различные матричные компоненты горных пород (Na, Ca, Mg, Al и Fe) специфически и по-разному влияют на степени сорбции и извлечения аналитов. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что введение ионов Fe^{3+} в конечный раствор для сорбции, который получен после сплавления горной породы в NiS-штейн и последующего растворения штейна, приводит к увеличению степени сорбции Ir до 90 %. Количественная (97 ± 3 %) сорбция пяти БМ (Ru, Pd, Ir, Pt, Au) на сорбенте Стиросорб-514 была достигнута посредством комбинирования сплавления твердого образца в NiS-штейн и введения в раствор для сорбции 2 г/л ионов Fe^{3+} . Дальнейшее одновременное определение БМ возможно либо в фазе сорбента подходящими инструментальными методами, либо в фазе концентрата при выборе подходящего десорбирующего раствора.

Ключевые слова: иридий; благородные металлы; горные породы; сверхсшитый полистирол; сорбционное концентрирование; сплавление в NiS-штейн; масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой.

Благородные металлы (Ru, Rh, Pd, Ir, Pt и Au) образуют важную группу элементов, их потребление постоянно растет в технологически развивающемся мире. Количественные характеристики распределения БМ в осадочных и магматических горных породах широко используют при изучении геохимических процессов и геологическом картировании [1 – 7]. Доля БМ в земной коре мала и составляет по разным оценкам 10^{-11} – 10^{-7} % масс. [8]. Различные геологические объекты переводят в раствор посредством разложения в смеси кислот или сплавления в сульфидно-никелевый

штейн (NiS-штейн) [9]. Процедура разложения приводит к дополнительному снижению концентрации БМ в получаемых растворах до уровня нг/л. Для определения столь низких содержаний БМ наиболее широко используется метод масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП) в сочетании с сорбционным концентрированием. Стадия концентрирования необходима для отделения БМ от матричных компонентов, переходящих в раствор горной породы на стадии разложения твердого образца, а также для повышения чувствительности определения.

Предыдущие исследования [10, 11] показали перспективность использования обратимых динамических сорбционных систем на основе сверхсшитых полистиролов для концентрирования хлорокомплексов Ru, Pd, Pt и Au в виде ионных ассоциатов с трибутиламином (ТБА). Среди ряда сверхсшитых полистиролов наиболее эффективным оказался сорбент Стиросорб-514. Найдено, что в сорбционной системе Стиро-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума РАН (в рамках программы «Химический анализ и исследование структуры вещества») и РФФИ (грант № 16-03-00428).

² Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Москва, Россия; e-mail: mbolshov@mail.ru, bolshov@isan.troitsk.ru

³ Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия.

⁴ Институт спектроскопии РАН, г. Троицк, Россия.

сорб-514 – ТБА — 1 М HCl в этаноле для одновременного количественного и обратимого извлечения Ru, Pd, Pt и Au единственным подходящим способом разложения горной породы является сплавление в NiS-штейн и последующее растворение штейна. В ходе исследований по нахождению оптимального способа пробоподготовки горной породы было выявлено, что наличие матричных элементов (Na, Ca, Mg, Al, Fe) вызывает значительное повышение степени сорбции хлорокомплексов Iг на Стиросорб-514 (с 10 – 15 до 70 – 80 %) в присутствии ТБА. Цель данной работы — изучить влияние основных породообразующих элементов на эффективность сорбционного концентрирования Iг и других БМ на сверхсшитом полистироле Стиросорб-514.

Реагенты и аппаратура. Использовали следующие кислоты: концентрированную азотную кислоту 65 % марки “pro analysis” (Merck, Германия) и квалификации осч (Компонент Реактив, РФ); концентрированную хлороводородную кислоту 37 % осч, концентрированную фтороводородную кислоту 40 % осч, концентрированную ортофосфорную кислоту 98 % осч и концентрированную серную кислоту 96 % хч (Сигма Тек, РФ).

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). Все растворы готовили с использованием деионированной воды (18,2 МОм/см, Millipore, Франция). Для приготовления десорбирующего агента применяли этанол марки «технический».

При сплавлении в сульфидно-никелевый штейн применяли порошок карбонила никеля, содержащий не менее 99,7 % никеля (Норметимпэкс, РФ), серу осч (ЛабТех, РФ), карбонат натрия чда (Михайловский завод химических реактивов, РФ), декагидрат тетрабората натрия чда (РеаХим, РФ) и диоксид кремния чда (РеаХим, РФ). При кислотном разложении стандартных образцов состава для сплавления нерастворившегося остатка применяли пероксид натрия чда (РеаХим, РФ). Для изучения влияния основных породообразующих элементов на извлечение БМ использовали

следующие соединения: хлорид натрия, тетрагидрат нитрата кальция, гексагидрат хлорида магния, нонагидрат нитрата алюминия, гексагидрат хлорида железа (III), а также гексагидрат хлорида никеля (II) квалификации чда (РеаХим, РФ).

В качестве ион-парного аминного реагента использовали трибутиламин (ТБА) марки «для синтеза» (Merck, Германия). БМ концентрировали на сверхсшитом полистирольном сорбенте Стиросорб-514 (ИНЭОС РАН, РФ). Основные характеристики сорбента: размер частиц — 50 мкм, $S_{уд}$ — 1000 м²/г, степень сшивки — 200 %. Медный сплав СОМБ-6 (ГСО 7202–95, ОАО «ЕЗЦМ», РФ) использовали в качестве источника БМ в различных головных и модельных растворах. В головном растворе содержание Ru составляло 500 мкг/л, остальных БМ — 1250 мкг/л. Правильность схемы концентрирования БМ проверяли с использованием стандартных образцов состава (СОС) горных пород: GPt-6 (перидотит, IGGE, Китай), SARM-7 (пироксенит, MINTEK, Republic of South Africa).

Измерения проводили с использованием квадрупольного масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой Agilent 7500C (Agilent Technologies, Япония). Управление прибором осуществлялось с помощью программного обеспечения ICP-MS ChemStation (версия G1834B). Использовали следующие изотопы: ⁹⁹Ru, ¹⁰⁸Pd, ¹⁹³Ir, ¹⁹⁵Pt, ¹⁹⁷Au. Для учета матричного эффекта и временных изменений кривой чувствительности спектрометра в качестве внутреннего стандарта использовали индий, концентрация которого в анализируемых растворах составляла 5 мкг/л. Подробные операционные характеристики работы масс-спектрометра, а также перечень вспомогательного оборудования приведены в предыдущей работе [11].

Разложение образцов. В данной работе применяли два способа разложения твердых образцов: кислотное растворение с последующим доплавлением (200 мг СОМБ-6 или 5 г СОС) и сплавление в сульфидно-никелевый штейн с последующим растворением (200 мг СОМБ-6 или 10 г СОС). Подробное описание обеих процедур приведено в работе [11].

Динамическое сорбционное концентрирование. В качестве головных растворов БМ использовали следующие растворы (среда — концентрированная HCl): раствор 1, полученный после кислотного разложения

Таблица 1. Состав модельных растворов БМ, используемых при сорбционном концентрировании на сорбенте Стиросорб-514 [C (ТБА) = 0,02 моль/л; C (HCl) = 1 моль/л]

Название раствора	Объем необходимого головного раствора	Концентрация матричных компонентов, г/л			
		Ca ²⁺ , Al ³⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Fe ³⁺
Модельный раствор I	100 мкл головного раствора 1	—	—	—	—
Модельный раствор II	2 мл головного раствора 3	—	—	—	—
Модельный раствор III	100 мкл головного раствора 1	1	5	10	5
Модельный раствор IV	100 мкл головного раствора 1	1	5	10	5
Модельный раствор V	100 мкл головного раствора 1	—	—	—	0,5 – 10
Модельный раствор VI	100 мкл головного раствора 2	—	—	—	2

медного сплава СОМБ-6; раствор 2, полученный после предварительного сплавления СОМБ-6 в сульфидно-никелевый штейн и последующего растворения штейна; раствор 3 (А и Б) горной породы. Модельные растворы готовили из головных посредством разбавления и добавления, где необходимо, матричных компонентов (табл. 1).

Подробное описание процедур сорбции и десорбции БМ приведено в работе [11].

В данной работе эффективность сорбции БМ на сверхсшитом полистироле Стиросорб-514 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 БМ в модельном растворе (нг); m_w — содержание БМ в сливе (нг); m_{el} — содержание БМ в концентрате (нг). Исходное содержание БМ в свежеприготовленных модельных растворах, используемых для сорбционного концентрирования, контролировали посредством МС-ИСП анализа в день эксперимента.

Влияние суммы матричных элементов горной породы на эффективность извлечения БМ. При сорбционном концентрировании из чистого модельного раствора I Ig извлекался лишь на 10 – 15 % в виде ионных ассоциатов с ТБА при использовании сверхсшитого полистирола Стиросорб-514 [10]. При изучении влияния двух способов пробоподготовки твердой горной породы на эффективность сорбционного извлечения Ru в этой же сорбционной системе [11] выявлен весьма интересный факт: степень извлечения Ig из растворов после кислотного разложения стандартных образцов состава пироксенита SARM-7 и перидотита GPt-6 возрастает в 1,5 – 2 раза по сравнению с модельным раствором I и составляет уже 25 – 30 %.

При кислотном разложении горной породы и последующем доплавлении нерастворившегося остатка с пероксидом натрия в конечных растворах содержится большое количество порообразующих элементов и натрия, которые могут по-разному влиять на эффективность сорбции Ig и других БМ на Стиросорб-514. Поэтому следует изучить влияние матричных элемен-

тов на эффективность сорбционного извлечения хлорокомплексов БМ.

Основными порообразующими элементами являются Na, Ca, Mg, Al и Fe. В среднем содержание оксидов Ca и Al в перидотитах и пироксенитах составляет 2 – 5 % масс.; оксидов Mg и Fe (III) — несколько десятков % масс. Содержание оксида натрия составляет около 1 % масс., однако в растворе после разложения концентрация натрия заметно выше из-за стадии доплавления с пероксидом натрия.

Для изучения влияния матричных элементов горной породы на эффективность извлечения БМ готовили модельный раствор III, содержащий одновременно все упомянутые выше компоненты. Концентрации матричных компонентов горной породы усредняли и рассчитывали для навески 5 г, переведенной в объем 100 мл. Аттестованные значения содержания макрокомпонентов в SARM-7 и GPt-6, а также средние концентрации элементов в конечном растворе после кислотного разложения образцов горной породы приведены в табл. 2.

Результаты сорбционного концентрирования БМ из раствора, содержащего сумму порообразующих элементов, представлены в табл. 3.

Как следует из данных табл. 3, извлечение Pd и Pt снижается в среднем на 15 % по сравнению со степенью извлечения этих элементов из модельного раствора I. Ru по-прежнему обратимо извлекается на 55 %, а извлечение Au перестает быть количественным и составляет лишь 75 %.

Необходимо подчеркнуть резкое увеличение степеней сорбции и извлечения для Ig. В отличие от извлечения из растворов стандартных образцов горных пород, Ig из раствора III, моделирующего матрицу горной породы, сорбируется уже на 70 %, а извлекается приблизительно на 40 %. Такой эффект, вероятно, связан с влиянием одного или нескольких матричных элементов на сорбционное извлечение ионного ассоциата хлорокомплекса Ig и ТБА. Для выявления причин данного эффекта и оценки вклада разнозаряженных катионов матричных компонентов необходимо изучить извлечение БМ из растворов, содержащих индивидуальные ионы.

Влияние индивидуальных матричных элементов горной породы на эффективность извлечения БМ.

Таблица 2. Содержание макрокомпонентов (% масс.) и средние концентрации матричных элементов (г/л) в растворе после кислотного разложения и щелочного доплавления

Макрокомпонент	GPt-6	SARM-7	Ион	$\bar{C}$, г/л
CaO	2,0	5,4	Ca ²⁺	1
MgO	32,4	20,1	Mg ²⁺	10
Fe ₂ O ₃	13,1	12,0	Fe ³⁺	5
Al ₂ O ₃	2,6	8,3	Al ³⁺	1
Na ₂ O	0,3	0,8	Na ⁺	5

Таблица 3. Характеристики сорбционного концентрирования БМ из матрицы порообразующих элементов [сорбция: Стиросорб-514, $C(\text{HCl}) = 1$ моль/л, $C(\text{ТБА}) = 0,02$ моль/л, $C(\text{Ca}^{2+}, \text{Al}^{3+}) = 1$ г/л, $C(\text{Na}^+, \text{Fe}^{3+}) = 5$ г/л, $C(\text{Mg}^{2+}) = 10$ г/л; десорбция: 1 моль/л HCl в этаноле; $n = 3$; $P = 0,95$]

БМ	S , %	R , %
Ru	60 ± 3	55 ± 7
Pd	84 ± 6	83 ± 2
Ir	73 ± 7	38 ± 4
Pt	88 ± 4	86 ± 7
Au	98 ± 3	76 ± 2

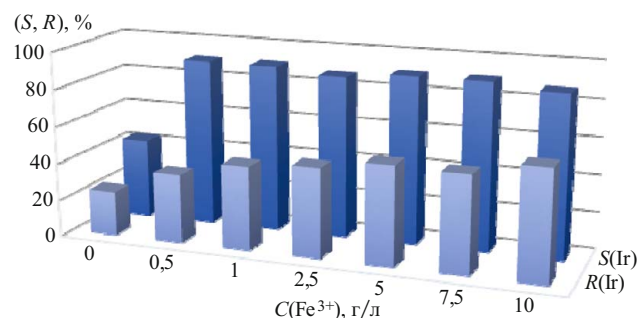


Рис. 1. Зависимость степеней сорбции (S , %) и извлечения (R , %) Ir от концентрации ионов Fe^{3+} [сорбция: Стиросорб-514, $C(\text{HCl}) = 1$ моль/л, $C(\text{ТБА}) = 0,02$ моль/л, $C(\text{Fe}^{3+}) = 0 - 10$ г/л; десорбция: 1 моль/л HCl в этаноле]

При исследовании влияния отдельных матричных компонентов на степени сорбции и извлечения БМ провели серии экспериментов по концентрированию БМ из модельных растворов IV, содержащих индивидуальные порообразующие элементы в таких же концентрациях, приведенных в табл. 2. Результаты представлены в табл. 4.

Из данных табл. 4 видно, что влияние индивидуальных элементов на степень сорбции всех БМ, за исключением Ir, незначительно. Данные по степеням сорбции практически совпадают с результатами концентрирования Ru, Pd, Pt и Au из модельного раствора III, содержащего сумму порообразующих элементов (см. табл. 3). Степень извлечения этих элементов при использовании для десорбции 1 моль/л HCl в этаноле снижается, причем извлечение Au снижается в присутствии Al^{3+} и Ca^{2+} почти на 40 %. Аномально (до 90 %) возрастает степень сорбции Ir из раствора, содержащего 5 г/л Fe^{3+} , при этом извлечение оказывается незначительным ($R \sim 50$ %). Примечательно, что при одновременном присутствии порообразующих элементов (см. табл. 3) данные показатели для Ir оказываются ниже, чем в присутствии только ионов Fe^{3+} . Очевидно, что состав раствора, из которого извлекают Ir, существенным образом меняет эффективность его сорбции на нейтральном сорбенте Стиросорб-514. Это может быть связано с появлением новых форм комплексных соединений Ir, например, смешанных ионных пар с акватированными комплексами Fe^{3+} .

Известно [12], что при обработке твердой пробы смесью HNO_3 и HCl и последующем переведении в концентрированную HCl в растворе находится

равновесная смесь хлорокомплексов $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ и $[\text{IrCl}_6]^{3-}$ и их акватированных форм. Установлено также, что хлориды натрия, калия, кальция и бария влияют на скорость акватации хлорокомплексов Ir, причем при увеличении заряда катиона, его размера и концентрации степень акватации комплекса снижается [12]. Причиной этого считают образование внешнесферных комплексов типа $\{[\text{Kat}(\text{H}_2\text{O})_x]^{n+}[\text{IrCl}_6]^{l-}\}^{n-l}$ ($[\text{Kat}(\text{H}_2\text{O})_x]^{n+}$ — акватированный катион фонового электролита). Это приводит к невыгодной ориентации молекул воды, соприкасающихся с хлорокомплексом Ir, и снижению скорости замещения Cl^- на молекулу H_2O . Вероятно, что подобные внешнесферные комплексы иридия могут образовываться и в присутствии ионов Fe^{3+} в высокой концентрации.

Согласно литературным данным [13] в растворах с высоким содержанием HCl катионы Fe^{3+} существуют в виде комплексных частиц $[\text{FeCl}_n(\text{H}_2\text{O})_{4-n}]^{(3-n)+}$ ($n = 1 - 3$), имеющих небольшой положительный заряд. Возможно, что именно такие комплексы Fe (III) участвуют в образовании прочных смешанных нейтральных ионных ассоциатов с хлорокомплексами Ir и ТБА, вызывая аномальное сорбционное поведение Ir. При этом нельзя исключать и так называемый «высаливающий эффект», который проявляется в растворах с высокой концентрацией солей и может вызывать повышение степени сорбции аналита за счет снижения растворимости ионного ассоциата [14].

Повышение степени сорбции Ir до 90 % при содержании катионов железа (III) 5 г/л диктует необходимость изучить зависимость данной характеристики от концентрации Fe^{3+} , чтобы найти ее значение, при котором можно добиться 100 %-ной сорбции аналита.

Влияние ионов Fe^{3+} на эффективность извлечения БМ. Для нахождения оптимальных условий извлечения исследовали влияние концентрации катионов Fe^{3+} в диапазоне 0,5 – 10 г/л на сорбционную активность БМ. Степень сорбции Ir резко возрастает (до 90 %) при добавлении в систему уже 0,5 г/л Fe^{3+} и остается постоянной во всем диапазоне концентраций (рис. 1). В изученном интервале концентраций катионов железа (III) Pd, Pt и Au сорбируются количественно. К сожалению, железо оказывает негативное влияние на полноту извлечения БМ 1 М раствором HCl в этаноле. Извлечение Pd и Pt остается количественным только до концентрации железа <2,5 г/л, а извлечение Au снижается до 70 % уже при концентрации Fe^{3+} 0,5 г/л.

Таблица 4. Характеристики сорбционного концентрирования БМ в присутствии индивидуальных порообразующих элементов [сорбция: Стиросорб-514, $C(\text{HCl}) = 1$ моль/л, $C(\text{ТБА}) = 0,02$ моль/л; десорбция: 1 моль/л HCl в этаноле; $n = 3$; $P = 0,95$]

БМ	Al^{3+} , 1 г/л		Ca^{2+} , 1 г/л		Fe^{3+} , 5 г/л		Mg^{2+} , 10 г/л		Na^+ , 5 г/л	
	S , %	R , %	S , %	R , %	S , %	R , %	S , %	R , %	S , %	R , %
Ru	48 ± 4	41 ± 7	46 ± 2	41 ± 2	65 ± 5	64 ± 6	59 ± 7	61 ± 1	42 ± 5	34 ± 7
Pd	100 ± 1	88 ± 7	100 ± 0	90 ± 6	99 ± 4	84 ± 6	100 ± 0	87 ± 7	100 ± 0	89 ± 5
Ir	36 ± 5	17 ± 5	30 ± 2	18 ± 2	90 ± 3	53 ± 4	32 ± 4	19 ± 2	33 ± 1	19 ± 2
Pt	98 ± 2	97 ± 5	98 ± 1	96 ± 6	99 ± 1	95 ± 4	99 ± 1	95 ± 4	99 ± 1	94 ± 5
Au	100 ± 1	62 ± 7	100 ± 1	66 ± 5	98 ± 4	75 ± 5	100 ± 1	76 ± 7	99 ± 2	70 ± 5

Не удается также добиться и количественной десорбции Ir. Он извлекается только на 50 % из растворов с концентрацией железа выше 1 г/л (см. рис. 1).

Таким образом, при введении в модельный раствор V для сорбции катионов Fe^{3+} в концентрации ~2 г/л сохраняется количественная сорбция Pd, Pt и Au, степень сорбции Ru по-прежнему составляет 60 %, а Ir — возрастает до 90 %.

Ранее было показано [11], что из растворов стандартных образцов горных пород, полученных после растворения NiS-штейна, Ru, Pd, Pt и Au извлекаются количественно в выбранной сорбционной системе. Это позволяет предположить, что сочетание процедуры сплавления в NiS-штейн с введением в конечный раствор для сорбции добавки катионов железа (III) позволит количественно извлекать уже все пять БМ в изучаемой сорбционной системе. Для проверки данного предположения изучали эффективность сорбции БМ из растворов СОМБ-6, полученных после его сплавления в NiS-штейн и последующего растворения.

Сочетание сплавления в NiS-штейн с добавкой ионов Fe^{3+} для эффективного извлечения БМ. Для проверки предположения о достижении одновременного количественного извлечения Ir и других БМ были проведены эксперименты по концентрированию БМ из модельного раствора VI на основе СОМБ-6, предварительно сплавленного в сульфидно-никелевый штейн. Результаты извлечения БМ из модельного раствора после сплавления в сочетании с добавкой 2 г/л Fe^{3+} представлены в табл. 5.

При введении добавки 2 г/л Fe^{3+} в раствор СОМБ-6 (модельный раствор VI), кроме перечисленных выше четырех БМ, также количественно сорбируется Ir (см. табл. 5), т.е. при сочетании процедуры сплавления в штейн с добавкой в получаемый раствор для сорбции железа (III) действительно удается количественно сорбировать все пять БМ: Ru, Pd, Ir, Pt и Au. При этом Ru, Pd, Pt и Au полностью десорбируются 1 М раствором HCl в этаноле — степень извлечения этих элементов составляет 100 %. При использовании данного десорбирующего раствора Ir извлекается обратимо на 55 %. Для улучшения методики концентрирования в целях обратимого извлечения всех пяти БМ из раствора горной породы необходимо найти более подходящий десорбирующий раствор.

Поиск нового десорбирующего раствора. Поскольку, по нашему мнению, повышение степени сорбции Ir на поверхности Стиросорб-514 связано с образованием смешанных ионных пар, в состав которых входят катионы железа, то для обратимого извлечения Ir необходимо разрушить образовавшиеся ионные ассоциаты. Это может быть достигнуто при использовании в качестве десорбирующих агентов водных или спиртовых растворов таких соединений, которые образуют более прочные комплексы с ионом железа. Мы использовали водные растворы фторида аммония, смеси гидроортофосфата калия и фосфорной кислоты, водные и этанольные растворы тиоцианата калия, этанольные растворы фосфорной кислоты. Данные по степеням извлечения БМ используемыми десорбирующими растворами представлены в табл. 6.

Из представленных данных следует, что не удается достичь обратимого извлечения не только Ir, но и других БМ ни одним из использованных десорбирующих растворов. Тем не менее следует отметить, что из рассмотренных растворов наилучшие результаты были получены при использовании 0,5 М растворов тиоцианата калия или фосфорной кислоты в этаноле. Использование спирта в качестве растворителя способствует более полному разрушению гидрофобных взаимодействий ТБА, входящего в состав ионного ассоциата, с поверхностью полистирольного сорбента. Вероятно, что концентрации лигандов оказались недостаточными для количественного извлечения БМ, однако растворимость KSCN и H_3PO_4 в этаноле ограничена, поэтому трудно приготовить более концентрированный спиртовой раствор данных соединений.

Проведенные в работе исследования показывают необычную зависимость степени сорбции хлорокомплексов Ir в виде ионных ассоциатов с ТБА на сорбен-

Таблица 5. Результаты концентрирования БМ из модельных растворов VI [сорбция: Стиросорб-514, $C(\text{HCl}) = 1$ моль/л, $C(\text{ТБА}) = 0,02$ моль/л, $C(\text{Fe}^{3+}) = 2$ г/л; десорбция: 1 моль/л HCl в этаноле; $n = 3$; $P = 0,95$]

БМ	Сплавление в штейн в сочетании с добавкой 2 г/л Fe^{3+}	
	S, %	R, %
Ru	95 ± 5	93 ± 3
Pd	98 ± 3	96 ± 5
Ir	95 ± 4	55 ± 3
Pt	99 ± 3	98 ± 3
Au	101 ± 2	93 ± 5

Таблица 6. Значения степеней извлечения (R, %) БМ с поверхности сорбента Стиросорб-514 при использовании различных десорбирующих растворов [сорбция: $C(\text{HCl}) = 1$ моль/л, $C(\text{ТБА}) = 0,02$ моль/л, $C(\text{Fe}^{3+}) = 2$ г/л; десорбция: $C(\text{агента}) = 0,5$ моль/л или 1 моль/л в воде или этаноле; $n = 3$; $P = 0,95$]

БМ	0,5 М водный раствор NH_4F	1 М водный раствор KSCN	0,5 М K_2HPO_4 в 0,5 М водной H_3PO_4	0,5 М раствор KSCN в этаноле	0,5 М раствор H_3PO_4 в этаноле
Ru	2 ± 2	90 ± 4	2 ± 1	83 ± 5	70 ± 3
Pd	35 ± 7	15 ± 5	5 ± 2	82 ± 3	84 ± 6
Ir	18 ± 4	17 ± 3	10 ± 2	5 ± 3	3 ± 2
Pt	5 ± 1	70 ± 6	2 ± 1	72 ± 2	82 ± 2
Au	6 ± 4	35 ± 2	0	78 ± 6	90 ± 6

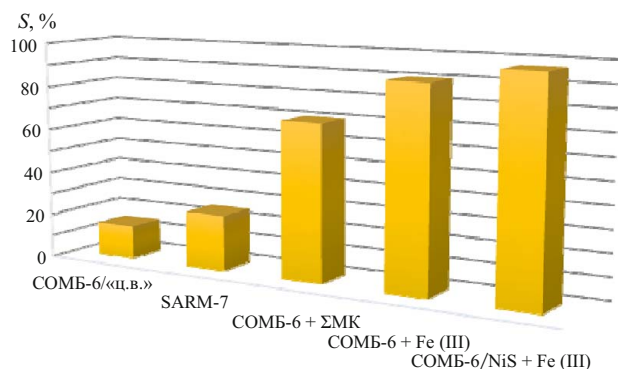


Рис. 2. Зависимость степени сорбции Ir от способа пробоподготовки и наличия матричных элементов в модельном растворе для концентрирования [сорбция: Стиросорб-514, $C(\text{HCl}) = 1$ моль/л, $C(\text{ТБА}) = 0,02$ моль/л]

те Стиросорб-514 как от способа пробоподготовки, так и от присутствующих в растворе матричных элементов (рис. 2).

Количественная сорбция Ir в последнем случае [образец/NiS + Fe (III)] в сочетании с количественной сорбцией четырех других аналитов открывает перспективы для использования данной сорбционной системы при определении БМ в горных породах посредством анализа твердого сорбента-концентрата.

ЛИТЕРАТУРА

1. Enzweiler J., Potts Ph. J., Jarvis K. E. Determination of platinum, palladium, ruthenium and iridium in geological samples by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry using a sodium peroxide-fusion and tellurium coprecipitation / *Analyst*. 1995. Vol. 120. P. 1391 – 1396.
2. Leawood N., Satyanarayanan M., Sylvester P. J. Determination of PGE in sulfide ore deposits by isotope dilution-inductively coupled plasma mass spectrometry using hydrogen in collision reaction interface / Presented in part at 11th International Platinum Symposium. Sudbury, June 2010.

3. Shinotsuka K., Suzuki K. Simultaneous determination of platinum group elements and rhenium in rock samples using isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry after cation exchange separation followed by solvent extraction / *Anal. Chim. Acta*. 2007. Vol. 603. P. 129 – 139.
4. Qi L., Zhou M.-F., Wang Ch. Y. Determination of low concentrations of platinum group elements in geological samples by ID-ICP-MS / *J. Anal. At. Spectrom.* 2004. Vol. 19. P. 1335 – 1339.
5. Ely J. C., Neal C. R., O'Neill Jr. J. A., Jain J. C. Quantifying the platinum group elements (PGEs) and gold in geological samples using cation exchange pretreatment and ultrasonic nebulization inductively coupled plasma-mass spectrometry USN-ICP-MS / *Chem. Geol.* 1999. Vol. 157. P. 219 – 234.
6. Rao C. R. M., Reddi G. S. Platinum group metals (PGM); occurrence, use and recent trends in their determination / *Trends Anal. Chem.* 2000. Vol. 19. P. 565 – 586.
7. Balaram V. Determination of precious metal concentrations in a poly-metallic nodule reference sample from the Indian Ocean by ICP-MS / *Marine Georesources Geotechnol.* 1999. Vol. 17. P. 17 – 26.
8. Barefoot R. R., Van Loon J. C. Recent advances in the determination of the platinum group elements and gold / *Talanta*. 1999. Vol. 49. P. 1 – 14.
9. Barefoot R. R. Determination of the precious metals in geological materials by inductively coupled plasma mass spectrometry / *J. Anal. At. Spectrom.* 1998. Vol. 13. P. 1077 – 1084.
10. Dubenskiy A. S., Seregina I. F., Blinnikova Z. K., et al. Investigation of the new sorption preconcentration systems for determination of noble metals in rocks by inductively coupled plasma-mass spectrometry / *Talanta*. 2016. Vol. 153. P. 240 – 246.
11. Дубенский А. С., Якурнова Е. Д., Серегина И. Ф., Павлова Л. А., Цюрупа М. П., Даванков В. А., Большов М. А. Об особенностях сорбционного концентрирования Ru на сверхсшитых полистиролах при анализе горных пород методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2017. Т. 83. № 1. Ч. 1. С. 21 – 28.
12. Золотов Ю. А., Варшал Г. М., Иванов В. М. Аналитическая химия платиновых металлов. — М.: Едиториал УРСС, 2003. — 592 с.
13. Gamlen G. A., Jordan D. O. A spectrophotometric study of the iron(III) chloro-complexes / *J. Chem. Soc.* 1953. P. 1435 – 1443.
14. Mortada W. I., Hassanien M. M., El-Asmy A. A. Cloud point extraction of some precious metals using Triton X-114 and a thioamide derivative with a salting-out effect / *Egypt. J. Basic Appl. Sci.* 2014. Vol. 1. Issue 3 – 4. P. 184 – 191.

Substances analysis

UDC 543.542.054

STUDY OF THE INFLUENCE OF ROCK-FORMING ELEMENTS ON THE EFFICIENCY OF SORPTION EXTRACTION OF NOBLE METALS ON HYPERCROSSLINKED POLYSTYRENE SORBENT USING INDUCTIVELY COUPLED PLASMA-MASS SPECTROMETRY

© A. S. Dubenskii, A. M. Shved, I. F. Seregina, V. A. Davankov, and M. A. Bolshov

Submitted March 23, 2017.

The effect of Na, Ca, Mg, Al and Fe on the efficiency of sorption concentration of Ru, Pd, Ir, Pt and Au chlorocomplexes on Styrosorb-514 hypercrosslinked polystyrene is studied in the presence of tributylamine ion-pair reagent. It is shown that general saline composition of the solutions strongly affects the degree of noble metal extraction. Various matrix components of rocks (Na, Ca, Mg, Al, and Fe) have a specific and different effect on the degree of sorption and extraction of the analytes. The obtained experimental data indicate that the introduction of Fe^{3+} ions into a final sorption solution obtained after fusing the rock into NiS-matte and subsequent dissolution of the matte leads to an increase in the degree of Ir sorption up to 90%. Quantitative ($97 \pm 3\%$) sorption of five noble metals (Ru, Pd, Ir, Pt, Au) on Stirisorb-514 is achieved by combining fusion of a solid sample into NiS-matte and introduction of

Fe³⁺ ions (2 g/liter) into the sorption solution. Further simultaneous determination of noble metals is possible either in the phase of sorbent using appropriate instrumental control or in the phase of the concentrate when selecting a suitable desorption agent.

Keywords: iridium; noble metals; ultrabasic rocks; hypercrosslinked polystyrene; sorption pre-concentration; NiS fire-assay; inductively coupled plasma-mass spectrometry.

REFERENCES

1. **Enzweiler J., Potts Ph. J., Jarvis K. E.** Determination of platinum, palladium, ruthenium and iridium in geological samples by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry using a sodium peroxide fusion and tellurium coprecipitation / *Analyst*. 1995. Vol. 120. P. 1391 – 1396.
2. **Leawood N., Satyanarayanan M., Sylvester P. J.** Determination of PGE in sulfide ore deposits by isotope dilution-inductively coupled plasma mass spectrometry using hydrogen in collision reaction interface / Presented in part at 11th International Platinum Symposium. Sudbury, June 2010.
3. **Shinotsuka K., Suzuki K.** Simultaneous determination of platinum group elements and rhenium in rock samples using isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry after cation exchange separation followed by solvent extraction / *Anal. Chim. Acta*. 2007. Vol. 603. P. 129 – 139.
4. **Qi L., Zhou M.-F., Wang Ch. Y.** Determination of low concentrations of platinum group elements in geological samples by ID-ICP-MS / *J. Anal. At. Spectrom.* 2004. Vol. 19. P. 1335 – 1339.
5. **Ely J. C., Neal C. R., O'Neill Jr. J. A., Jain J. C.** Quantifying the platinum group elements (PGEs) and gold in geological samples using cation exchange pretreatment and ultrasonic nebulization inductively coupled plasma-mass spectrometry USN-ICP-MS / *Chem. Geol.* 1999. Vol. 157. P. 219 – 234.
6. **Rao C. R. M., Reddi G. S.** Platinum group metals (PGM); occurrence, use and recent trends in their determination / *Trends Anal. Chem.* 2000. Vol. 19. P. 565 – 586.
7. **Balaram V.** Determination of precious metal concentrations in a poly-metallic nodule reference sample from the Indian Ocean by ICP-MS / *Marine Georesources Geotechnol.* 1999. Vol. 17. P. 17 – 26.
8. **Barefoot R. R., Van Loon J. C.** Recent advances in the determination of the platinum group elements and gold / *Talanta*. 1999. Vol. 49. P. 1 – 14.
9. **Barefoot R. R.** Determination of the precious metals in geological materials by inductively coupled plasma mass spectrometry / *J. Anal. At. Spectrom.* 1998. Vol. 13. P. 1077 – 1084.
10. **Dubenskiy A. S., Seregina I. F., Blinnikova Z. K., et al.** Investigation of the new sorption preconcentration systems for determination of noble metals in rocks by inductively coupled plasma-mass spectrometry / *Talanta*. 2016. Vol. 153. P. 240 – 246.
11. **Dubenskiy A. S., Yakurnova E. D., Seregina I. F., et al.** On the Specificity of Sorption Preconcentration of Ru on the Hyper-Crosslinked Polystyrene Sorbents in Analysis of Rock Samples Using Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry / *Zavod. Labor. Diagn. Mater.* 2017. Vol. 83. N 1. Part 1. P. 21 – 28 [in Russian].
12. **Zolotov Yu. A., Varshal G. M., Ivanov V. M.** Analytical chemistry of platinum group metals. — Moscow: Editorial URSS, 2003. — 592 p. [in Russian].
13. **Gamlen G. A., Jordan D. O.** A spectrophotometric study of the iron(III) chloro-complexes / *J. Chem. Soc.* 1953. P. 1435 – 1443.
14. **Mortada W. I., Hassanien M. M., El-Asmy A. A.** Cloud point extraction of some precious metals using Triton X-114 and a thioamide derivative with a salting-out effect / *Egypt. J. Basic Appl. Sci.* 2014. Vol. 1. Issue 3 – 4. P. 184 – 191.