

Анализ вещества

Substances analysis

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-4-5-10>**РАЗДЕЛЕНИЕ Pt (IV), Pd (II) И Rh (III) МЕТОДОМ МНОГОСТУПЕНЧАТОЙ ЭКСТРАКЦИИ ИЗ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ЭКСТРАГЕНТОВ**

© Ирина Сергеевна Рудик^{1*}, Олеся Николаевна Катасонова¹,
Ольга Борисовна Моходоева¹, Татьяна Анатольевна Марютина¹,
Борис Яковлевич Спиваков¹, Игорь Викторович Илюхин²

¹ Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН, Москва, Россия; * e-mail: rudik-irina.91@ya.ru

² ПАО «ГМК «Норильский никель», Москва, Россия.

*Статья поступила 18 декабря 2018 г. Поступила после доработки 4 февраля 2019 г.
Принята к публикации 25 февраля 2019 г.*

Показана возможность разделения ионов Pd (II), Pt (IV) и Rh (III) методом жидкостной экстракции из хлоридных растворов во вращающихся спиральных колонках (ВСК). В качестве экстрагентов выбраны наиболее часто используемые в экстракции платиновых металлов реагенты: триоктиламин (ТОА), метилтриалкиламмоний хлорид (МТАА), трибутилфосфат (ТБФ) и относительно новый реагент — N,N,N',N'-тетра-*n*-октилдигликольамид (ТОДГА). Исследована полнота экстракционного извлечения платиновых металлов из индивидуальных и смешанных солянокислых и солевых хлоридных растворов в зависимости от природы и концентрации экстрагента, кислотности анализируемых растворов и других факторов. Определены оптимальные условия количественного извлечения металлов из модельных солянокислых и хлоридных растворов в фазу экстрагента и последующего селективного разделения на стадии реэкстракции. Предложена схема многоступенчатого экстракционного разделения Pd (II), Pt (IV) и Rh (III) с использованием в качестве неподвижной фазы в ВСК 0,05 М раствора МТАА в толуоле. Схема включает извлечение ионов Pd (II) и Pt (IV) из раствора (0,1 М HCl + 30 г/л Cl⁻) в органическую фазу при одновременном отделении Rh (III), остающегося в водной фазе, и последовательную реэкстракцию Pd (II) и Pt (IV) из органической фазы 0,01 М раствором тиомочевины в 0,1 М HCl и 1 М раствором тиомочевины в 0,5 М HCl соответственно. Схема опробована при разделении платиновых металлов в технологическом растворе заданного состава. Степень извлечения металлов после экстракции 0,05 М раствором МТАА в толуоле и последовательной реэкстракции растворами тиомочевины составила: для родия (III) — 99,5 %, палладия (II) — 99,9 %, платины (IV) — 97,4 %. Выделенные водные фракции родия и платины после выхода из колонки не содержали примеси других платиновых металлов. В водной фракции палладия содержание платины составило 0,5 %.

Ключевые слова: платиновые металлы; экстракция; вращающиеся спиральные колонки; четвертичные аммониевые основания; реэкстракция.

SEPARATION OF Pt (IV), Pd (II) AND Rh (III) FROM CHLORIDE SOLUTIONS BY MULTISTAGE SOLVENT EXTRACTION USING NITROGEN-CONTAINING EXTRACTANTS

© Irina S. Rudik^{1*}, Olesya N. Katasonova¹, Olga B. Mokhodoeva¹,
Tatyana A. Maryutina¹, Boris Ya. Spivakov¹, Igor V. Ilyukhin²

¹ V. I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia;

* e-mail: rudik-irina.91@ya.ru

² PJSC "MMC "Norilsk Nickel", Moscow, Russia.

Received December 18, 2018. Revised February 4, 2019. Accepted February 25, 2019.

The possibility of Pd (II), Pt (IV), and Rh (III) separation from chloride solutions by solvent extraction in rotating coiled columns (RCC) is demonstrated. The reagents most frequently used in extraction of plati-

num metals were selected as extractants: trioctylamine (TOA), methyltrialkylammonium chloride (MTAA), tributylphosphate (TBP), N, N, N', N'-tetra-*n*-octyldiglycolamide (TODGA). The completeness of extraction of the platinum group metals from individual and mixed hydrochloric acidic and chloride solutions was studied depending on the nature and concentration of the extractant, acidity of the test solutions and other factors. Optimal conditions for the quantitative extraction of metals from model hydrochloric acidic and chloride solutions and subsequent selective separation at the stripping stage are specified. A scheme of multistaged extraction separation of Pd (II), Pt (IV), and Rh (III) from chloride solutions using a 0.05 M solution of MTAA in toluene as a stationary phase in RCC is proposed. The scheme includes extraction of Pd (II) and Pt (IV) ions from a chloride solution (0, 1 M HCl + 30 g/liter Ni^{2+}) into the organic phase with simultaneous separation of Rh(III) remaining in the aqueous phase, and sequential stripping of Pd (II) and Pt (IV) from the organic phase with a 0.01 M solution of thiourea in 0.1 M HCl and a 1 M solution of thiourea in 0.5 M HCl, respectively. The scheme was tested in separation of the platinum group metals from the technological solution of a given composition. The degree of metal extraction with a 0.05 M MTAA solution in toluene and sequential stripping with thiourea solutions is 99.5% for Rh (III), 99.9% for Pd (II), and 97.4% for Pt (IV). The separated water fractions of rhodium and platinum after leaving the column did not contain impurities of other platinum metals whereas the water fraction of palladium contained 0.5% Pt.

Keywords: platinum metals; extraction; rotating coiled columns; quaternary ammonium base; re-extraction.

Введение

Проблема определения и выделения платиновых металлов (ПМ) актуальна и обусловлена тем, что зачастую объектами исследования являются сложные многокомпонентные растворы с низкими концентрациями ПМ и высоким содержанием сопутствующих и матричных компонентов [1, 2]. Жидкостная экстракция является одним из эффективных и широко используемых методов разделения и концентрирования ПМ как в аналитической химии, так и в технологии. Экстракционные методы извлечения комплексов ПМ характеризуются высокой селективностью, возможностью концентрирования элементов из сильно разбавленных растворов, щадящими условиями экстракции, возможностью регенерации экстрагентов [3 – 5].

Для многоступенчатой экстракции используют вращающиеся спиральные колонки (ВСК) [6]. Благодаря конструкции ВСК органическая фаза (неподвижная) двухфазной экстракционной системы удерживается без использования твердого носителя за счет воздействия поля массовых сил при непрерывном прокачивании водной фазы (подвижной) [7]. Доказано, что объем неподвижной фазы, удерживаемый в ВСК, зависит от гидродинамических условий экстракции (скорости прокачивания подвижной фазы F и скорости вращения колонки ω) и физико-химических свойств двухфазных жидкостных систем (межфазного натяжения, разностей плотности и вязкости фаз) [8]. В ВСК возможно непрерывное последовательное проведение процессов экстракции и реэкстракции, что делает метод удобным для практического использования.

К настоящему времени достаточно подробно изучены основные закономерности экстракции комплексов ПМ представителями различных классов экстрагентов: алифатических и аромати-

ческих аминов, солей четвертичных аммониевых оснований, хелатообразующих реагентов, сульфидов и сульфоксидов [1, 3, 9 – 11]. Эффективность применения тех или иных экстрагентов определяется составом водной и органической фаз, содержанием металлов, условиями их разделения, требованиями к чистоте выделяемых компонентов и т.д. При этом необходимо отметить, что реэкстракция ПМ из органической фазы часто затруднена из-за образования в процессе экстракции крайне устойчивых координационных соединений.

Цель настоящей работы — разработка способа разделения Pt (IV), Pd (II) и Rh (III) методом жидкостной экстракции из модельных хлоридных растворов и технологического раствора заданного состава с применением ВСК.

Экспериментальная часть

Растворы и реагенты. В качестве экстрагентов использовали: МТАА (метилтриалкиламмоний хлорид, Adogen 464, 98 %, MERCK, Германия); ТОА (триоктиламин, 98 %, MERCK, Германия); ТБФ (трибутилфосфат, 99 %, Acros Organics, Германия); ТОДГА (N,N,N',N'-тетра-*n*-октилдигликольамид, 99 %, Kozempel laboratory, Чехия). Экстрагенты разбавляли толуолом (осч) или хлороформом (осч) до заданных концентраций (0,01, 0,05, 0,1 моль/л).

Модельные растворы ПМ готовили из их солей PdCl_2 (ч), $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_3[\text{RhCl}_6]$ в соответствии с методикой [12]. Концентрация ПМ в солянокислых (0,1 – 6 М HCl) и хлоридных (0,1 М HCl + 30 г/л Cl^-) растворах составляла: 20 мкг/мл Pd (II), 5 мкг/мл Pt (IV), 3 мкг/мл Rh (III). Технологический раствор заданного состава представлял собой хлоридный раствор (0,1 М HCl + 30 г/л Cl^-) со следующим содержа-

нием ПМ: 1773 мкг/мл Pd (II), 372 мкг/мл Pt (IV), 36,8 мкг/мл Rh (III).

Для реэкстракции ПМ из органической фазы применяли водные растворы азотной кислоты (осч), гидроксида аммония (осч), хлорида аммония (ч), тиомочевина (Thio) (ч), гидроксида натрия (хч).

Аппаратура. Экстракцию в статическом режиме проводили с помощью лабораторного механического шейкера модели StuartSSL2 (Stuart, Великобритания). Для разделения фаз использовали центрифугу CM-6MT (ELMI, Латвия).

Концентрирование и разделение ПМ в динамическом режиме осуществляли в планетарной центрифуге «Спринг-3М», оснащенной ВСК (Институт аналитического приборостроения, г. Санкт-Петербург) [13]. ВСК представляет собой тefлоновую трубку с внутренним диаметром 1,6 мм и толщиной стенки 0,75 мм, намотанную в виде однослойной спирали на жесткий сердечник. Внутренний объем колонки составляет 16 мл, объем каждого из подводящих путей — 2 мл. Растворы ПМ, экстрагентов и реэкстрагентов подавали в ВСК с помощью перистальтического насоса Masterflex (Великобритания).

Техника эксперимента. Экстракцию и реэкстракцию ПМ в статическом режиме проводили при комнатной температуре в полипропиленовых пробирках объемом 50 мл при соотношении водной и органической фаз $V_{\text{в}}:V_{\text{о}} = 1:1$, общий объем которых не превышал 20 мл. Время контакта фаз составляло 15 мин. Водную фазу анализировали на содержание металлов.

При проведении экспериментов в динамическом режиме ВСК заполняли последовательным введением: 4 мл холостого раствора (0,1 М HCl + 30 г/л Cl⁻), 10 мл раствора экстрагента в толуоле, 6 мл холостого раствора (0,1 М HCl + 30 г/л Cl⁻). Затем колонку приводили в движение и вращали с постоянной скоростью $\omega = 600 \text{ мин}^{-1}$, удерживая неподвижную фазу (экстрагент) в колонке, в то время как подвижную фазу (водные растворы ПМ или реэкстрагенты) прокачивали через колонку с постоянной скоростью потока $F = 0,65 \text{ мл/мин}$. Каждые 10 мл подвижной фазы отбирали в отдельные фракции для анализа на содержание металлов.

Определение металлов в растворе до и после экстракции/реэкстракции осуществляли методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП) с использованием масс-спектрометра Agilent 7900 (Agilent Technologies, США), снабженного двухходовой стеклянной распылительной камерой, стеклянным распылителем MicroMist и кварцевой горелкой.

Обсуждение результатов

В целях определения оптимальных условий разделения Pd (II), Pt (IV) и Rh (III) в ВСК изучено поведение ПМ при экстракции из многокомпонентных модельных растворов в статическом режиме. В качестве экстрагентов выбраны наиболее часто используемые в экстракции ПМ реагенты: третичный амин (ТОА), соль четвертичного аммониевого основания (МТАА), фосфорсодержащий реагент (ТБФ), реагент класса дигликолямидов (ТОДГА).

Экстракция ПМ в статическом режиме. Исследована экстракция ПМ из индивидуальных и смешанных солянокислых и хлоридных растворов в зависимости от природы и концентрации экстрагента и состава водного раствора. Предварительно показано, что в толуоле и хлороформе значения степени извлечения металлов при прочих равных условиях достаточно близки. Для последующих экспериментов использовали толуол — один из наиболее доступных и часто применяемых в экстракции платиновых металлов растворитель.

На рис. 1 приведены данные по извлечению Pd (II), Pt (IV) и Rh (III) выбранными экстрагентами из растворов 0,1 – 6 М HCl. Время контакта фаз составляло 15 мин, что соответствует среднему времени контакта фаз в ВСК при скорости прокачивания раствора 0,65 мл/мин.

Как можно видеть, практически количественное извлечение Pd (II) и Pt (IV) может быть достигнуто во всем изученном интервале кислотности при экстракции МТАА и ТОА в толуоле. Использование ТОДГА позволяет извлекать Pt (IV) в широком интервале кислотности. В случае ТБФ степень извлечения Pt (IV) и Pd (II) растет с увеличением концентрации HCl и достигает 95 и 60 % соответственно при концентрации HCl выше 3 моль/л. Извлечение Rh (III) реагентами МТАА, ТОА и ТОДГА с ростом концентрации HCl существенно снижается, при экстракции ТБФ Rh (III) не извлекается во всем интервале кислотности.

Изучено влияние концентрации экстрагента на степень извлечения ПМ из солянокислых растворов. На рис. 2 приведены данные по извлечению Pd (II), Pt (IV) и Rh (III) 0,01 – 0,1 М растворами МТАА в толуоле при кислотности раствора 0,1 – 6 моль/л HCl.

Видно, что платина экстрагируется количественно при всех изученных концентрациях реагента в широком интервале кислотности раствора. Существенное влияние концентрация реагента оказывает на извлечение родия и палладия: в случае последнего это наиболее заметно в сильноокислых растворах при концентрации экстрагента 0,01 моль/л. Аналогичные данные

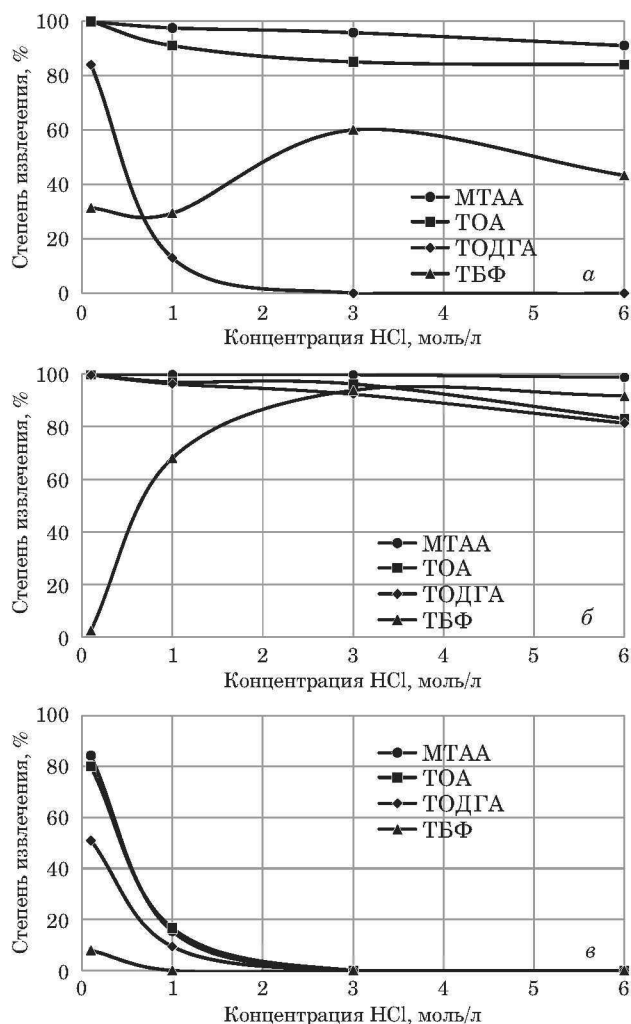


Рис. 1. Зависимость степени извлечения Pd (II) (а), Pt (IV) (б), Rh (III) (в) различными экстрагентами (0,05 моль/л) от кислотности раствора

получены для реагентов ТОА и ТОДГА. Таким образом, для экстракции выбрана концентрация реагента 0,05 моль/л.

Влияние избытка хлорид-ионов на экстракцию ПМ изучено на примере раствора (0,1 М HCl + 30 г/л Cl⁻) при совместном присутствии Pd (II), Pt (IV) и Rh (III) и использовании 0,05 М растворов МТАА, ТОА и ТОДГА в качестве экстрагентов (см. таблицу).

Наблюдаемое резкое снижение степени извлечения Pt (IV) и Pd (II) реагентом класса дигликольамидов свидетельствует об анионообменном механизме извлечения металлов данным экстрагентом и высоким конкурирующем влиянии хлорид-ионов. При экстракции растворами МТАА и ТОА в присутствии Cl⁻-ионов наблюдается подавление экстракции Rh (III), при этом Pt (IV) и Pd (II) экстрагируются практически количественно. Таким образом, для экстракционного извлечения Pt (IV) и Pd (II) из хлоридного раствора (0,1 М HCl + 30 г/л NaCl) наиболее перспективно использование 0,05 М растворов МТАА и ТОА в толуоле. При количественной экстракции Pt (IV) и Pd (II) в раствор экстрагента Rh (III) в данных условиях остается в исходном водном растворе. Таким образом может быть достигнуто отделение Rh (III) от Pt (IV) и Pd (II).

Реэкстракция ПМ в статическом режиме. Полнота реэкстракции платины (IV) и палладия (II) из органической фазы изучена с использованием различных водных растворов. В качестве реэкстрагентов использовали солянокислые растворы тиомочевины, аммиачный буферный раствор (рН 10), растворы азотной кислоты и гидроксидов аммония и натрия. Согласно полученным

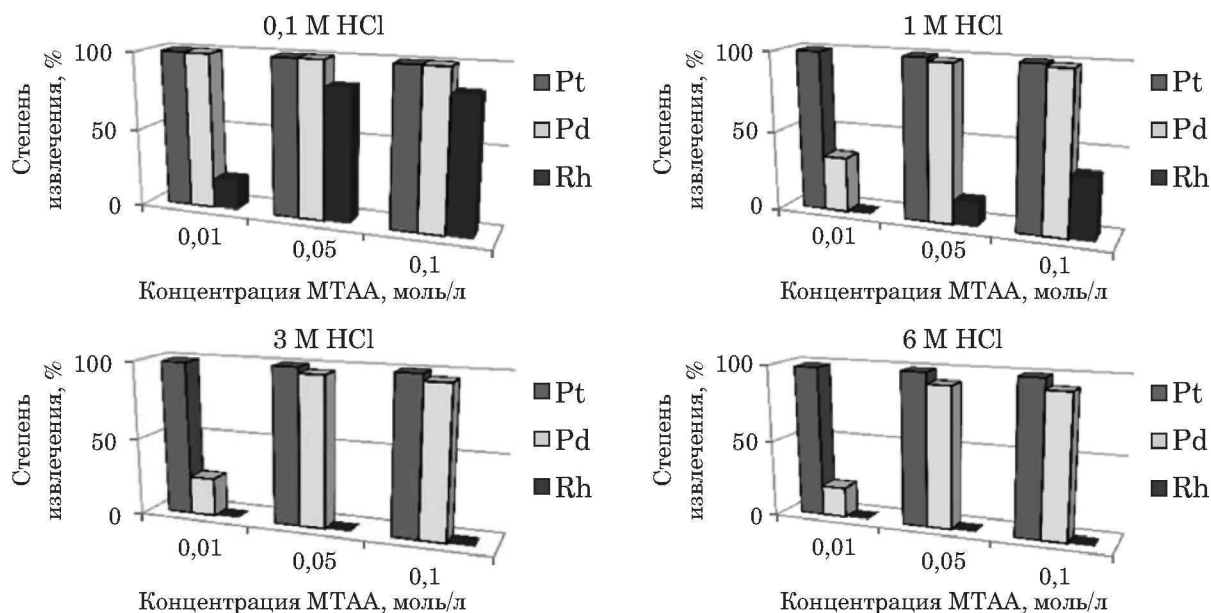


Рис. 2. Зависимость степени извлечения Pd (II), Pt (IV) и Rh (III) от концентрации МТАА в толуоле

данным для реэкстракции Pt (IV) и Pd (II) наиболее эффективно использование растворов тиомочевин. При этом степень извлечения ПМ существенно зависит от концентрации тиомочевин: палладий (II) реэкстрагируется при более низких концентрациях (0,01 М Thio в 0,1 М HCl) и может быть отделен от платины (IV), для извлечения которой требуются более концентрированные растворы тиомочевин (1 М Thio в 0,5 М HCl). При высоких концентрациях металлов их количественная реэкстракция достигается в несколько ступеней, что легко реализуемо при использовании ВСК. Кроме того, применение ВСК позволяет проводить процесс последовательной и непрерывной реэкстракции металлов, что значительно повышает эффективность их разделения.

Экстракция и реэкстракция ПМ в динамическом режиме. Данные, полученные в статическом режиме, позволили определить условия для экстракционного разделения комплексов ПМ в хлоридных растворах заданного состава с применением ВСК. На стадии экстракции ПМ из хлоридного раствора в 0,05 М МТАА или 0,05 М ТОА в толуоле происходит отделение Rh (III), который не экстрагируется и полностью остается в водной фазе. Pt (IV) и Pd (II) количественно переходят в органическую фазу (раствор МТАА или ТОА), из которой могут быть последовательно реэкстрагированы растворами тиомочевин различной концентрации.

Использование в качестве экстрагента 0,05 М раствора МТАА в толуоле в условиях ВСК с последующей реэкстракцией ПМ водными растворами тиомочевин позволило разделить Pd (II), Pt (IV) и Rh (III). Степень извлечения металлов из хлоридного раствора составила: для Rh (III) — 99,6 %, Pd (II) — 99,9 %, Pt (IV) — 97,0 %. Полученные водные фракции Pt (IV) и Rh (III) не содержали примеси других ПМ. В водной фракции Pd (II) примесь Pt (IV) по отношению к общему содержанию обоих металлов во фракции составила менее 0,5 %.

В случае применения в качестве экстрагента 0,05 М раствора ТОА в толуоле степень извлечения металлов по отношению к их исходному количеству составила: для Rh (III) — 99,0 %, Pd (II) — 90,7 %, Pt (IV) — 80,0 %. По сравнению с экстракцией четвертичными аммониевыми основаниями при использовании ТОА в реэкстрактах индивидуально выделенных металлов увеличивается содержание других ПМ: до 8,8 % Pt для фракции Pd и до 5,6 % Pd для фракции Pt. В целом полученные экспериментальные данные для реагентов ТОА и МТАА близки, однако при экстракции третичными аминами наряду с ионными ассоциатами возможно образование координационно-сольватированных комплексов, что

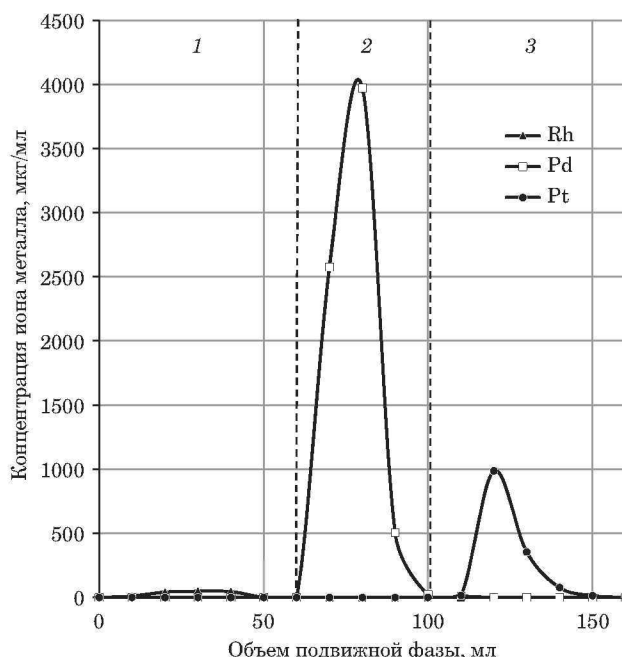


Рис. 3. Разделение Rh (III), Pd (II) и Pt (IV) в ВСК при использовании в качестве неподвижной фазы 0,05 М раствора МТАА в толуоле и подвижных фаз различного состава: 40 мл — 0,1 М HCl + 30 г/л Cl⁻; [Pd]_{исх} = 1773 мкг/мл, [Pt]_{исх} = 372 мкг/мл, [Rh]_{исх} = 36,8 мкг/мл и 20 мл — 0,1 М HCl + 30 г/л Cl⁻ (холостой) (1); 40 мл — 0,01 М Thio в 0,1 М HCl (2); 50 мл — 1 М Thio в 0,5 М HCl (3)

затрудняет реэкстракцию платиновых металлов [14].

На основании полученных экспериментальных данных предложена схема многоступенчатого экстракционного разделения ПМ в хлоридных растворах с использованием в качестве неподвижной фазы в ВСК 0,05 М раствора МТАА в толуоле: 1-я стадия — извлечение ионов Pd (II) и Pt (IV) из хлоридного раствора в органическую фазу при одновременном отделении Rh (III), остающегося в водной фазе; 2-я стадия — реэкстракция Pd (II) из органической фазы 0,01 М раствором Thio в 0,1 М HCl; 3-я стадия — реэкстракция Pt (IV) 1 М раствором Thio в 0,5 М HCl.

Данная схема опробована на примере технологического хлоридного раствора с высоким со-

Значение степени извлечения Pd (II), Pt (IV) и Rh (III) из солянокислых и хлоридных растворов различными экстрагентами (0,05 моль/л)

Металл	0,1 М HCl			0,1 М HCl + 30 г/л Cl ⁻		
	ТОДГА	ТОА	МТАА	ТОДГА	ТОА	МТАА
Pd	84,8	99,9	99,9	13,7	99,6	99,9
Pt	99,6	99,7	99,9	36,5	99,8	99,9
Rh	51,0	80,0	84,3	0	0	0

держанием палладия. Результаты представлены на рис. 3.

Степень извлечения металлов по отношению к их исходному количеству после экстракции раствором МТАА и последовательной реэкстракции растворами тиомочевины составила: для родия (III) — 99,5 %, палладия (II) — 99,9 %, платины (IV) — 97,4 %. Выделенные водные фракции родия и платины после выхода из колонки не содержали примеси других платиновых металлов. В водной фракции палладия примесь платины составила 0,5 %.

Заключение

Таким образом, предложенный способ многоступенчатой жидкостной экстракции в ВСК позволяет извлекать и разделять ПМ из модельных и технологических хлоридных растворов, что может представлять интерес не только для аналитического применения, но и для выделения целевых компонентов при аффинаже ПМ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аналитическая химия металлов платиновой группы / Под ред. Ю. А. Золотова, Г. М. Варшала, В. М. Иванова. — М.: КомКнига, 2005. — 592 с.
2. **Balserzak M.** Methods for the Determination of Platinum Group Elements in Environmental and Biological Materials: A Review / *Crit. Rev. Anal. Chem.* Vol. 41. N 3. P 214 – 235.
3. **Jha M. K., Gupta D., Lee J. C., et al.** Solvent extraction of platinum using amine based extractants in different solutions: A review / *Hydrometallurgy*. 2014. Vol. 142. P. 60 – 69.
4. **Bernardis F. L., Grant R. A., Sherrington D. C.** A review of methods of separation of the platinum-group metals through their chloro-complexes / *React. Funct. Polym.* 2005. Vol. 65. P. 205 – 217.
5. **Paiva A. P.** Recycling of Palladium from Spent Catalysts Using Solvent Extraction: Some Critical Points / *Metals*. 2017. Vol. 7. Paper 505.
6. **Berthod A., Maryutina T., Spivakov B., et al.** The use of countercurrent chromatography in analytical chemistry / *Afr. J. Pure Appl. Chem.* 2009. Vol. 81. N 2. P. 355 – 387.
7. **Fedotov P. S., Spivakov B. Ya.** Hydrodynamic Equilibrium in CCC / *Encyclopedia of Chromatography* (Ed. by J. Cazes). — New York: Marcel Dekker, 2001. P. 414 – 417.
8. **Fedotov P. S., Kronrod V. A., Maryutina T. A., Spivakov B. Ya.** Simulation of the mechanism of liquid stationary phase retention in a rotating coiled column: hydrophilic liquid systems / *J. Anal. Chem.* 2002. Vol. 57. N 2. P. 145 – 149.
9. **Nguyen T. N., Sonu C. H., Lee M. S.** Separation of platinum (IV) and palladium (II) from concentrated hydrochloric acid solution by mixtures of amines with neutral extractants / *J. Ind. Eng. Chem.* 2015. Vol. 32. P. 238 – 245.
10. **Wei W., Cho C.-W., Kim S., et al.** Selective recovery of Au (III), Pt (IV) and Pd (II) from aqueous solution by liquid-liquid extraction using ionic liquid Aliquat-336 / *J. Mol. Liq.* 2016. Vol. 216. P. 18 – 24.
11. **Чекушин В. С., Борбат В. Ф.** Экстракция благородных металлов сульфидами и сульфоксидами. — М.: Наука, 1984. — 152 с.
12. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы: справочник / Под ред. И. И. Чернышева. — М.: Наука, 1964. — 340 с.
13. **Спиваков Б. Я., Марютина Т. А., Федотов П. С. и др.** Разделение веществ во вращающихся спиральных колонках: от микроэлементов до микрочастиц / *Журн. аналит. химии*. 2002. Т. 57. № 10. С. 1096 – 1103.
14. **Спиваков Б. Я., Петрухин О. М.** Экстракция галогенидных комплексов металлов с позиций координационной химии / *Журн. неорг. химии*. 1980. Т. 25. С. 245 – 249.

REFERENCES

1. Analytical chemistry of platinum group metals / Zolotov Yu. A., Varshal G. M., Ivanov V. M. (Eds.). — Moscow: KomKniga, 2005. — 592 p. [in Russian].
2. **Balserzak M.** Methods for the Determination of Platinum Group Elements in Environmental and Biological Materials: A Review / *Crit. Rev. Anal. Chem.* Vol. 41. N 3. P 214 – 235.
3. **Jha M. K., Gupta D., Lee J. C., et al.** Solvent extraction of platinum using amine based extractants in different solutions: A review / *Hydrometallurgy*. 2014. Vol. 142. P. 60 – 69.
4. **Bernardis F. L., Grant R. A., Sherrington D. C.** A review of methods of separation of the platinum-group metals through their chloro-complexes / *React. Funct. Polym.* 2005. Vol. 65. P. 205 – 217.
5. **Paiva A. P.** Recycling of Palladium from Spent Catalysts Using Solvent Extraction: Some Critical Points / *Metals*. 2017. Vol. 7. Paper 505.
6. **Berthod A., Maryutina T., Spivakov B., et al.** The use of countercurrent chromatography in analytical chemistry / *Afr. J. Pure Appl. Chem.* 2009. Vol. 81. N 2. P. 355 – 387.
7. **Fedotov P. S., Spivakov B. Ya.** Hydrodynamic Equilibrium in CCC / *Encyclopedia of Chromatography* (Ed. by J. Cazes). — New York: Marcel Dekker, 2001. P. 414 – 417.
8. **Fedotov P. S., Kronrod V. A., Maryutina T. A., Spivakov B. Ya.** Simulation of the mechanism of liquid stationary phase retention in a rotating coiled column: hydrophilic liquid systems / *J. Anal. Chem.* 2002. Vol. 57. N 2. P. 145 – 149.
9. **Nguyen T. N., Sonu C. H., Lee M. S.** Separation of platinum (IV) and palladium (II) from concentrated hydrochloric acid solution by mixtures of amines with neutral extractants / *J. Ind. Eng. Chem.* 2015. Vol. 32. P. 238 – 245.
10. **Wei W., Cho C.-W., Kim S., et al.** Selective recovery of Au (III), Pt (IV) and Pd (II) from aqueous solution by liquid-liquid extraction using ionic liquid Aliquat-336 / *J. Mol. Liq.* 2016. Vol. 216. P. 18 – 24.
11. **Chekushin V. S., Borbat V. F.** Extraction of precious metals by sulfides and sulfoxides. — Moscow: Nauka, 1984. — 152 p. [in Russian].
12. Synthesis of complex compounds of platinum group metals: handbook / I. I. Chernyshev (ed.). — Moscow: Nauka, 1964. — 340 p. [in Russian].
13. **Spivakov B. Ya., Maryutina T. A., Fedotov P. S., et al.** Separation of Substances in Rotating Coiled Columns: From Trace Elements to Microparticles / *J. Anal. Chem.* 2002. Vol. 57. N 10. P. 928 – 934.
14. **Spivakov B. Ya., Petrukhin O. M.** Extraction of halide complexes of metals from the position of coordination chemistry / *Zh. Neorg. Khimii*. 1980. Vol. 25. P. 245 – 249 [in Russian].