ЖУРНАЛ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2019, том 74, № 1, с. 39–47

ОБЗОРЫ

УДК 543.542.054

СОРБЦИОННО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ В ОСНО́ВНЫХ ГОРНЫХ ПОРОДАХ И РУДАХ

© 2019 г. А. С. Дубенский[1, 2], М. А. Большов[1, 3], И. Ф. Серегина[1, *]

[1]Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет
119991 Россия, Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3

[2]Геологический институт Российской академии наук
119017 Россия, Москва, Пыжевский пер., 7

[3]Институт спектроскопии Российской академии наук
142190 Россия, Москва, Троицк, ул. Физическая, 5

*E-mail: sereginairinaf@mail.ru

Поступила в редакцию 26.02.2018 г.
После доработки 04.06.2018 г.
Принята к публикации 04.06.2018 г.

Приведены результаты систематического изучения авторами сорбционных систем для группового обратимого извлечения Ru, Rh, Pd, Ir, Pt и их последующего определения методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Сорбционная система включает сорбент, реагент, десорбирующий раствор. В качестве сорбентов изучены сверхсшитые полистирольные сорбенты марок Purolite MN-200, HP и Стиросорб, а также сорбенты с привитыми атомами азота марки Strata. В качестве ион-парных аминных реагентов для сорбционного извлечения платиновых металлов использованы различные алифатические и ароматические амины. Изучена возможность десорбции комплексов Ru, Rh, Pd, Ir и Pt реагентами различной природы. Выбраны сорбционные системы для концентрирования платиновых металлов из растворов, полученных после разложения горных пород. Предложен проточно-инжекционный способ ввода высокосолевых и органических растворов в масс-спектрометр. Исследованы возможные спектральные и неспектральные влияния и выбраны условия определения содержаний Ru, Rh, Pd, Ir и Pt в полученных концентратах.

Ключевые слова: платиновые металлы, сорбционное концентрирование, масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, горные породы.

DOI: 10.1134/S0044450219010067

В современном технологически развивающемся мире потребление платиновых металлов (**ПМ**) постоянно возрастает из-за их уникальных свойств. В последние десятилетия активизируются геологоразведочные работы по поиску новых месторождений ПМ в различных регионах мира. Платиновые металлы встречаются в природе в рассеянном состоянии. Геохимически они связаны с ультраосно́вными и осно́вными горными породами, в которых их содержание несколько повышено. Именно с этими типами пород связаны месторождения ПМ, и, как следствие, необходимо определять ПМ именно в силикатной составляющей горных пород. Помимо поиска новых источников ПМ, одной из важнейших проблем сегодняшнего дня является анализ так называемых “техногенных месторождений” – отвалов, хвостов обогащения и других отходов горнорудного производства. Очевидно, что только при наличии современных высокочувствительных и прецизионных методик определения ПМ эффективность их извлечения из первичного и вторичного горнорудного сырья достаточно высока. Таким образом, одновременное определение Ru, Rh, Pd, Ir и Pt на уровне их кларковых содержаний является актуальной аналитической задачей. Осмий обычно определяют отдельно вследствие его особых свойств – он легко окисляется до летучего тетраоксида и требует применения особых приемов пробоподготовки.

Кларковое содержание ПМ в горных породах колеблется от 10^{-11} до 10^{-8}% (но в среднем не превышает 5 нг/г). Для одновременного определения столь низких концентраций наиболее удобным методом является масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (**МС-ИСП**). Методы прямого анализа (инструментальный нейтронно-активационный, рентгенофлуоресцентный и МС-ИСП с лазерным пробоотбором) характеризуются невысокой точностью и неудовлетворительной чувствительностью определения. При анализе методом МС-ИСП необходимо полное

переведение твердого образца горной породы в раствор. При этом для реализации основных преимуществ МС-ИСП необходимо сочетание процедуры анализа с предварительным концентрированием ПМ, поскольку при переведении твердой пробы массой 10–20 г в раствор объемом 100–500 мл концентрации ПМ снижаются до уровня 1–10 нг/л на фоне высокого содержания матричных компонентов. Концентрирование необходимо еще и потому, что при анализе техногенного сырья матричный состав образца сильно варьируется в зависимости от технологии первичной переработки. В связи с этим каждый раз возможно получение раствора с разным качественным и количественным составом, что затрудняет использование метода внешней градуировки при МС-ИСП-детектировании ПМ.

В последние десятилетия наиболее часто используют динамическое сорбционное концентрирование [1], т. к. это высокоэффективный, технологичный, достаточно простой в исполнении, экологически безопасный и недорогой способ. Кроме того, динамический вариант является экспрессным, обеспечивает возможность извлекать ПМ из растворов различных объемов и позволяет избегать больших потерь определяемых компонентов [2]. Важно, что стадия сорбционного концентрирования позволяет получать жидкий концентрат унифицированного состава.

Широкий круг функциональных групп и склонность ПМ к образованию прочных комплексов и/или ионных пар с такими донорными атомами, как азот, сера и кислород, обеспечивает реализацию различных механизмов извлечения ПМ, среди которых выделяют три основных варианта [3]: сорбция гидрофобных ионных ассоциатов или комплексных соединений на неполярной поверхности сорбента (обращенно-фазовые системы); ионный обмен и комплексообразование (часто данные процессы происходят одновременно).

Обращенно-фазовые сорбционные системы для концентрирования платиновых металлов. Платиновые металлы обычно извлекают на поверхность сорбентов из солянокислых растворов (чаще всего 0.1–3 М HCl), поскольку в данной среде ПМ существуют в виде сорбционно-активных хлоро- и аквахлорокомплексов [4]. Хлорокомплексы ПМ образуют устойчивые ионные пары (ассоциаты) или комплексные соединения с протонированными атомами азота различных азотосодержащих реагентов, обладающих помимо ионообменных или донорных функциональных групп еще и гидрофобными заместителями (алифатическими или ароматическими) [4]. Степень гидрофобности соединений зависит от состава и строения используемых реагентов. Сорбция получаемых гидрофобных соединений обусловлена их распределением между водной фазой и неполярным сорбентом. Соединения ПМ могут быть десорбированы при снижении полярности растворителя с использованием спиртов или кетонов. Применение таких систем для концентрирования ПМ позволяет осуществлять сорбцию и десорбцию в динамическом режиме при высоких скоростях, многократно использовать сорбент, а также автоматизировать весь цикл определения ПМ за счет создания проточно-инжекционных систем он-лайн ввода аналита в прибор.

В растворах с высокой концентрацией соляной кислоты наиболее стабильны сорбенты с развитой пространственной (трехмерной) структурой, полимерную основу которых составляет сверхсшитая гидрофобная матрица на основе различных сополимеров стирола и дивинилбензола [5]. Сверхсшитые полистирольные материалы давно известны на мировом рынке сорбентов и находят широкое применение в промышленных сорбционных технологиях. Они используются для концентрирования следовых количеств различных алифатических и ароматических органических веществ (полициклические ароматические углеводороды, фенолы и полифенолы, некоторые стероиды и др.) в экологическом, фармацевтическом и биохимическом анализе, а в последнее время и в ВЭЖХ [6, 7]. Варьирование степени сшивки и условий синтеза данных полимерных материалов приводит к варьированию в широких пределах размеров внутренних полостей и электронодонорной активности ароматических фрагментов полимерной сетки [8, 9]. Эти особенности делают перспективным использование данной группы сорбентов для концентрирования ПМ в виде нейтральных ассоциатов или комплексов с различными алифатическими или ароматическими реагентами.

В работе [10] приведен ряд требований к реагентам, используемым в подобных системах: 1) высокая скорость образования гидрофобного соединения с ПМ; 2) быстрая и количественная сорбция ионных ассоциатов на поверхности сорбента; 3) быстрая и количественная десорбция с сорбента в мягких условиях; 4) высокая селективность к ПМ в присутствии других элементов.

Известно [11, 12], что применение четвертичных аммонийных солей для образования ионных ассоциатов только за счет электростатических взаимодействий неэффективно для извлечения всей группы ПМ. Представляется целесообразным использовать азотсодержащие реагенты (амины) с первичными, вторичными или третичными группами, способные реагировать с ПМ по смешанному механизму: образовывать комплексы за счет неподеленной пары электронов атома азота, а также ионные пары за счет протонирования атома азота в кислой среде.

Таблица 1. Основные характеристики изученных сорбентов

Сорбент	Размер частиц, мкм	$S_{уд}$, м^2/г	Степень сшивки матрицы, %
Диасорб C_{16}	60–100	300	–
Amberlite XAD-2	250–850	300	55
Merrifield resin	160–210	–	6–60
Purolite MN-200	75–125	860	100
HP-500/6	10–50	1200	500
HP-300/6	10–50	1200	300
HP-100/6	10–50	1100	100
Стиросорб-2	30–40	1500	200
Стиросорб-514	10–50	1000	200
Стиросорб-584	10–50	1300	200

Нами изучен широкий круг сорбционных систем, состоящих из сверхсшитых полистиролов различного строения и аминных реагентов различной химической природы. Характеристики изученных сорбентов представлены в табл. 1.

На первых этапах исследований в качестве классического обращенно-фазового сорбента использовали модифицированный силикагель Диасорб C_{16} [13]. При использовании в качестве реагента трибутиламина (**ТБА**) установлено, что Диасорб C_{16} количественно сорбирует только Pd (на 98%), при этом Rh и Ir практически не сорбируются. Для десорбции использовали “кислый спирт” (1 М раствор HCl в этиловом спирте), при этом Pd десорбируется только на 77%. Неудовлетворительные данные по извлечению родия и иридия в подобной сорбционной системе могут быть связаны с тем, что матрица силикагеля сама по себе полярна, и даже введение таких групп, как C_{16}, не позволяет в полной мере реализовать гидрофобные взаимодействия получаемых ионных ассоциатов с поверхностью сорбента.

С целью повышения степени сорбции соединений ПМ с ТБА варьировали гидрофобность сорбента. Исследовали извлечение металлов на различных полистиролах: Merrifield resin, Amberlite XAD-2 и Purolite MN-200 [13, 14]. В указанном ряду сорбентов сила гидрофобных взаимодействий с поверхностью увеличивается. Худшие показатели имеет сорбент Merrifield resin, представляющий собой *n*-(хлорметил)полистирольную смолу. На сорбенте Purolite MN-200 достигается количественное извлечение только Pd и Pt в присутствии ТБА. Максимальное извлечение Ru на этом сорбенте составило 40%, Ir – 20%, Rh практически не извлекается.

В работе [15] высказано предположение, что в системе сверхсшитый полистирол–высокомолекулярный амин–$MeCl_x^{n-}$ образующиеся ионные ассоциаты извлекаются не только по обращенно-фазовому механизму в виде гидрофобных соединений. Возможно, что для извлечения таких “трудных” с точки зрения их химии элементов, как Ru, Rh и Ir, необходимо, чтобы в сорбционной системе существовали дополнительные химические или специфические взаимодействия с поверхностью сорбента. В работе [15] систематически изучена сорбция ПМ на нейтральных сверхсшитых полистиролах марок HP и Стиросорб в присутствии ТБА и нескольких ароматических аминов – N-метилбензиламина (**МБА**), N,N-диметилбензиламина (**ДМБА**), N,N-дибензилметиламин (**ДБМА**). Изученные сорбенты были впервые использованы для концентрирования ПМ. Они характеризуются различными физико-химическими параметрами (табл. 1). Это связано с применением разных схем синтеза сополимеров, что может привести к различию их сорбционных свойств [16, 17]. Помимо этого, стирольные фрагменты полимерной матрицы сорбента можно рассматривать как электронодонорный реагент. Установлено, что самая высокая степень сорбции ПМ достигается на сорбенте Стиросорб-514: Pd и Pt сорбируются количественно, Ru – воспроизводимо на 60%. Эффективность сорбции ПМ на этом сорбенте практически одинакова при использовании ТБА и ДБМА. При использовании МБА и ДМБА платиновые металлы практически не извлекаются. Высказано предположение [15], что наблюдаемое различие в эффективности сорбции ионных ассоциатов Ru, Pd и Pt на полистиролах разных марок связано с тем, что исследованные сорбенты значительно различаются степенью сшивки полимерной сетки и структурой порового пространства. Приближение степени сшивки к ~200% в случае полистиролов марки Стиросорб приводит к увеличению степени сорбции Ru, Pd и Pt. Вероятной причиной возрастания степени сорбции ПМ является наличие в таких сорбентах бóльшего количества доступных пор для образующихся ионных ассо-

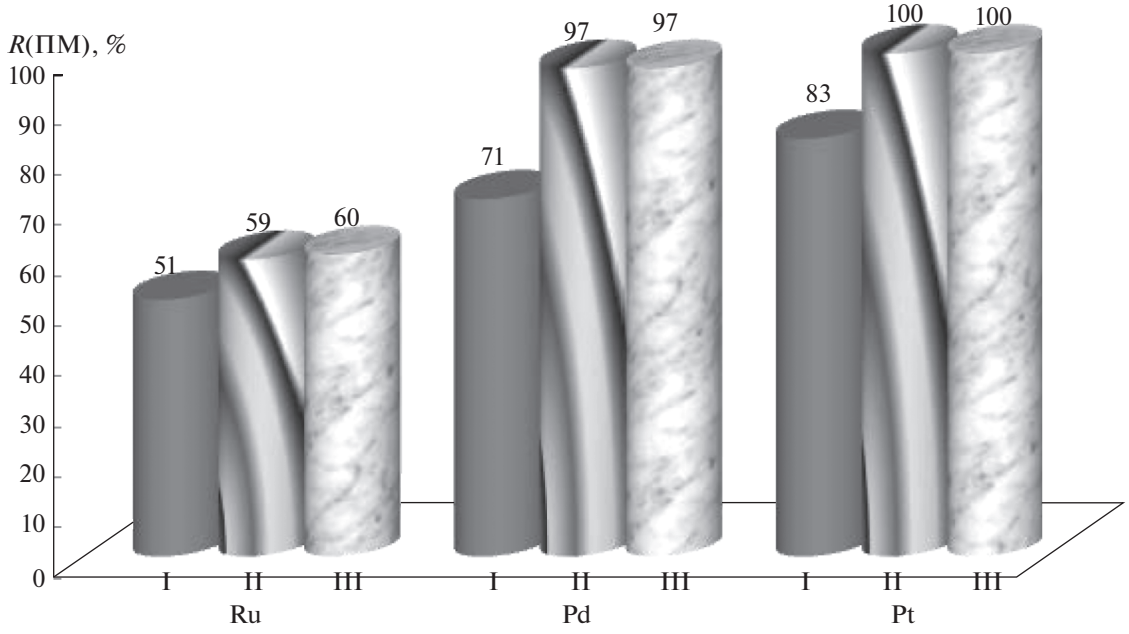

Рис. 1. Зависимость степени извлечения платиновых металлов от скорости подачи раствора на стадии десорбции в сорбционной системе ДБМА–Стиросорб-514. Скорость подачи раствора, мл/мин: I – 1, II – 0.5, III – 0.3; $c_{ДБМА}$ = 0.02 М; c_{HCl} = 1 М; c_{Ru} = 10 мкг/л; $c_{ПМ}$ = 25 мкг/л; десорбирующий раствор: 1 М HCl в этаноле; n = 3, P = 0.95.

циатов. Способность бензильных радикалов амина вступать в π–π-взаимодействия со стирольными фрагментами полимерной матрицы в сочетании с благоприятными стерическими факторами, вероятно, объясняет особенности сорбции самих реагентов: в составе ДБМА имеются два бензильных радикала, в то время как у МБА и ДМБА – по одному, поэтому ДБМА проявляет более высокое сродство к полимеру. Таким образом, в предложенных нами [15] сорбционных системах Стиросорб-514–ТБА и Стиросорб-514–ДБМА удается одновременно сорбировать Ru, Pd и Pt. Степень сорбции не зависит от природы амина. При любых комбинациях полистирол–аминный реагент Rh не извлекается, степень сорбции Ir не превышает 5–10%, как и в случае с ТБА. Таким образом, использование ароматических аминов также не приводит к увеличению степени сорбции Rh и Ir.

Преимуществом обратимого сорбционного концентрирования является возможность получения жидкого концентрата ПМ после десорбции. Чтобы реализовать это преимущество, необходимо подобрать состав раствора, позволяющего количественно десорбировать соединения ПМ. Ранее показано [13, 14], что наиболее подходящим десорбирующим раствором в сорбционной системе на основе сверхсшитого полистирола Purolite MN-200 является 1 М раствор HCl в этаноле. Этанол обладает меньшей диэлектрической проницаемостью по сравнению с водой, а соляная кислота необходима для повышения растворимости ионных ассоциатов ПМ в спиртовой среде. Данный десорбирующий раствор использовали для извлечения ПМ в сорбционных системах на основе полистирола Стиросорб-514 и ТБА или ДБМА. Десорбцию проводили в противотоке при скорости подачи раствора 1 мл/мин [18]. В этих условиях количественно десорбируются Pd и Pt в сорбционной системе Стиросорб-514–ТБА. Также весь сорбированный рутений (60%) количественно и воспроизводимо десорбируется. В сорбционной системе Стиросорб-514–ДБМА десорбция проходит неколичественно. Возможно, скорость пропускания раствора на стадии десорбции достаточно велика. Установлено, что после снижения скорости прохождения десорбирующего раствора через колонку до 0.3 мл/мин Pd и Pt десорбируются количественно (рис. 1). Рутений также извлекается количественно – степень сорбции 60%; весь сорбированный рутений десорбируется количественно. Таким образом, при скорости подачи раствора на стадии десорбции 0.3 мл/мин сорбционные системы Стиросорб-514–ТБА и Стиросорб-514–ДБМА эквивалентны по своим характеристикам и позволяют одновременно извлекать Ru, Pd и Pt.

Причиной низкой степени сорбции хлорокомплексов Ru, Rh и Ir в присутвии ТБА и ароматических аминов, вероятно, являются стерические затруднения, возникающие при образовании ассоциата в кислой среде. Образующиеся заряженные ионные ассоциаты состава $(MCl_6)^{n-} \cdot (n - x)RH^+$ не могут быть количественно сорбированы на гидрофобной поверхности сверхсшитого полистиро-

ла. В связи с этим исследовали сорбенты с собственными атомами азота.

Сорбенты с привитыми атомами азота для концентрирования платиновых металлов. Азотсодержащие сорбенты (N-типа) представляют собой группу наиболее широко используемых сорбентов для концентрирования не только платиновых, но и многих других металлов. Функциональные группы сорбентов N-типа содержат атомы азота как в составе полимерной цепочки (гетероцепные сорбенты), так и в составе привитых алифатических и ароматических радикалов. Наличие аминных групп обусловливает возможность сорбции как за счет образования ионных пар, так и за счет образования комплексов ПМ с атомами азота [5].

Изучены сорбционные системы на основе сорбентов марки Strata с собственными атомами азота: StrataX с пирролидоновой группой и StrataX-AW с этилендиаминовой группой [19]. В качестве ион-парных реагентов использовали трибутиламин и конформационно-подвижный 4-(*н*-октил)диэтилентриамин (**ОДЭТА**). На степень сорбции ПМ влияет природа как сорбента, так и реагента. Нами показано, что в системе StrataX–ТБА иридий извлекается только на 20%. Однако применение ОДЭТА позволило увеличить степень сорбции иридия до 70%. На сорбенте StrataX-AW сорбция иридия становится количественной при использовании как ТБА, так и ОДЭТА. На сорбентах марки Strata сорбция Rh и Pt также увеличивается, а степень сорбции Ru не изменяется по сравнению со сверхсшитыми полистиролами.

Вероятно, на сорбентах с собственными атомами азота гидрофобные взаимодействия ионного ассоциата с незаряженной поверхностью сорбента не являются основными. Столь заметное увеличение степени сорбции иридия независимо от природы амина можно объяснить участием функциональных групп сорбентов в удерживании аналита, а именно: заряженный ионный ассоциат хлорокомплекса иридия с амином взаимодействует с протонированным атомом азота на поверхности сорбента. Очевидно, это взаимодействие является довольно существенным, поскольку десорбция Pd, Ir и Pt "кислым спиртом" затруднена.

Для десорбции иридия применяли водные растворы перхлората натрия, роданида калия, нитрита натрия, формиата натрия, оксалата калия, ацетата натрия, арсената натрия, тетрабората натрия в концентрации 0.05 М. Для десорбции Pd и Pt использовали эти же растворы солей, а также "кислый спирт" и солянокислый водный раствор тиомочевины. Количественная десорбция иридия достигается при использовании растворов тетрабората или арсената натрия. Увеличение степени извлечения иридия, по-видимому, можно объяснить следующим образом: константа основности привитой аминогруппы сорбента StrataX-AW составляет $K_b \sim 10^{-5}$. Применение элюентов со слабоосновными свойствами позволяет депротонировать атом азота сорбента и десорбировать хлорокомплексы иридия. В то же время комплексы Pd и Pt не удается десорбировать ни "кислым спиртом", ни раствором тиомочевины, ни реагентами с основными свойствами. Вероятно, при сорбции Pd и Pt на сорбентах Strata атом азота сорбента входит во внутреннюю координационную сферу металла с образованием устойчивых внутрисферных комплексов. В работе [19] предложена схема динамического сорбционного концентрирования Ru, Rh и Ir из солянокислых растворов с использованием сорбента StrataX-AW. Таким образом, использование сорбентов с привитыми азотсодержащими группами не привело к извлечению всей группы ПМ.

Пробоподготовка горной породы при определении платиновых металлов. При изучении эффективности сорбции ПМ в системе Стиросорб-514–ТБА установлено [20], что состав раствора, из которого проводится сорбция, влияет на степень извлечения элементов. Если извлечение проводить из модельного раствора, то в указанной системе извлечение Pd и Pt составляет 100%. В качестве модельного раствора использовали раствор медного сплава СОМБ-6 с концентрацией Ru 10 мкг/л и других ПМ 25 мкг/л. Рутений в этих условиях извлекается на 60%. В то же время при определении рутения в этой же сорбционной системе в реальном образце горной породы после ее сплавления в сульфидно-никелевый штейн и растворения последнего в "царской водке" установлено, что рутений из такого раствора извлекается количественно. Вероятно, в данном случае в растворе образуется извлекаемая форма хлорокомплекса рутения. Известно, что при определении ПМ в горных породах наиболее распространены два способа подготовки пробы – сплавление в штейн и кислотное разложение. Для проверки высказанного предположения о влиянии пробоподготовки на сорбционное поведение аналитов изучали зависимость степени извлечения всех ПМ от способа пробоподготовки [21]. Стандартный образец горной породы GPt-6 растворяли в смеси кислот и из полученного раствора извлекали ПМ в сорбционной системе Стиросорб-514–ТБА. Оказалось, что степень извлечения Ru, Pd и Pt из растворов, полученных после кислотного разложения горных пород, снижается на 20–40% по сравнению с растворами, полученными после растворения штейна (табл. 2). Весьма интересным является факт значительного увеличения степени извлечения иридия. Степень извлечения иридия из растворов после кислотного разложения GPt-6 возрастает в 1.5–2 раза по сравнению с модельным раствором и составляет 25–30%. Таким образом, при анализе растворов горных пород, получен-

Таблица 2. Влияние способа пробоподготовки перидотита GPt-6 на результаты (нг/г) определения платиновых металлов в твердом образце (приведены степени извлечения после стадии сорбции и десорбции, Стиросорб-514–ТБА–1 М HCl в этаноле, $n = 10$, $P = 0.95$)

ПМ	c_{min}	Аттестовано	Найдено	
			NiS	кислотное разложение
Ru	0.3	13 ± 1	14 ± 3	7 ± 2
Rh	–	22 ± 3	–	–
Pd	3.3	568 ± 50	570 ± 40	455 ± 25
Ir	0.3	28 ± 7	–	6 ± 2
Pt	1.4	440 ± 40	400 ± 30	390 ± 30

ных путем кислотного разложения твердого образца, степень извлечения рутения не изменяется, а иридия повышается. Очевидно, что способ получения раствора и его состав существенным образом влияют на эффективность извлечения ПМ. Подробно исследовали влияние основных породообразующих элементов (Na, Ca, Mg, Al и Fe) на эффективность сорбционного извлечения ПМ [21]. Установлено, что влияние индивидуальных элементов на степень сорбции всех ПМ, за исключением иридия, незначительно. При этом десорбция этих элементов 1 М раствором HCl в этаноле снижается. Примечательно аномальное (до 90%) возрастание степени сорбции иридия из раствора, содержащего 5 г/л железа(III). Высказано предположение, что это может быть связано с образованием новых смешанных внешнесферных комплексов иридия, которые количественно сорбируются на сверхсшитом полистироле. Таким образом, установлено [21], что сочетание процедуры сплавления горной породы в NiS-штейн и добавления в конечный раствор для сорбции ионов железа(III) в концентрации 2 г/л приводит к 100%-ной сорбции четырех ПМ в сорбционной системе Стиросорб-514–ТБА. При этом только Ru, Pd и Pt количественно десорбируются 1 М раствором HCl в этаноле.

Выбор условий масс-спектрометрического определения платиновых металлов в полученных концентратах. *Анализ спиртовых растворов платиновых металлов.* Выбранные сорбционные системы использовали для определения ПМ в ультраосновных горных породах методом МС-ИСП. Существенным недостатком этого метода является значительный матричный эффект, когда на величину аналитического сигнала влияют основные компоненты анализируемого раствора. Наибольшее влияние оказывает высокая концентрация кислоты и минеральных солей, а также присутствие органических соединений [22]. Выше отмечено, что в результате сорбционного концентрирования получаются спиртовые растворы, которые нельзя непосредственно вводить в масс-спектрометр в режиме непрерывного ввода пробы, поэтому изучали возможность ввода небольших объемов растворов в 96%-ном этиловом спирте. Для этого использовали сочетание масс-спектрометра и проточно-инжекционной системы, состоящей из ручного инжектора, дозирующих петель и программируемого ВЭЖХ-насоса. При таком способе ввода пробы изменяется профиль аналитического сигнала. При стационарном вводе пробы используется вариант программы ChemStation, результатом является средний сигнал за время регистрации конкретного изотопа. При введении ограниченного объема пробы в стационарный поток носителя сигнал имеет колоколообразную форму (рис. 2). В этом случае используется другой вариант программы (Time Resolution), в котором аналитическим сигналом считается площадь профилей, представленных на рис. 2. В этом режиме концентрации элементов определяют методом внешней градуировки при аналогичном введении растворов сравнения и вычислении концентраций. Подробно система описана в работе [23].

Введение спиртовых растворов существенно снижает чувствительность определения элементов, поэтому для устранения влияния матрицы использовали два приема: градуировочные растворы ПМ также готовили в 96%-ном этиловом спирте; для расчета концентраций использовали метод внутреннего стандарта (**ВС**) [23]. Концентрации рассчитывали как отношение площади пика определяемого элемента к площади пика ВС S_{Me}/S_{In}, где Me – ПМ, In – ВС (рис. 2). Пределы обнаружения ПМ при их определении в режиме нестационарных сигналов составили 15 (Ru), 1 (Rh), 10 (Pd), 2 (Ir), 7 (Pt) нг/л.

Спектральные помехи и выбор изотопов платиновых металлов. Еще одним ограничением метода МС-ИСП является наличие спектральных помех, которые определяются близостью (или совпадением) масс изотопа аналита и массы ионов, образующихся с участием компонентов матрицы. Все возможные спектральные наложения полиатомных и двухзарядных ионов на массы ПМ представлены в табл. 3.

Для учета влияния компонентов матрицы анализировали этанольные концентраты ПМ на содержание Ni, Cu, Zn, Co, Sr, Mo, Cd, Ta, Zr, Hf и Hg после извлечения ПМ из растворов горных пород. Анализ спиртовых концентратов показал, что в этих растворах присутствует только никель в концентрации ~100 мкг/л; содержание остальных элементов не превышает 0.5 мкг/л. Дополнительно изучали вклад полиатомных частиц $^{62}Ni^{37}Cl^{+}$ и $^{64}Ni^{35}Cl^{+}$ в интенсивность сигнала на массе изотопа ^{99}Ru, поскольку это единственный изотоп ру-

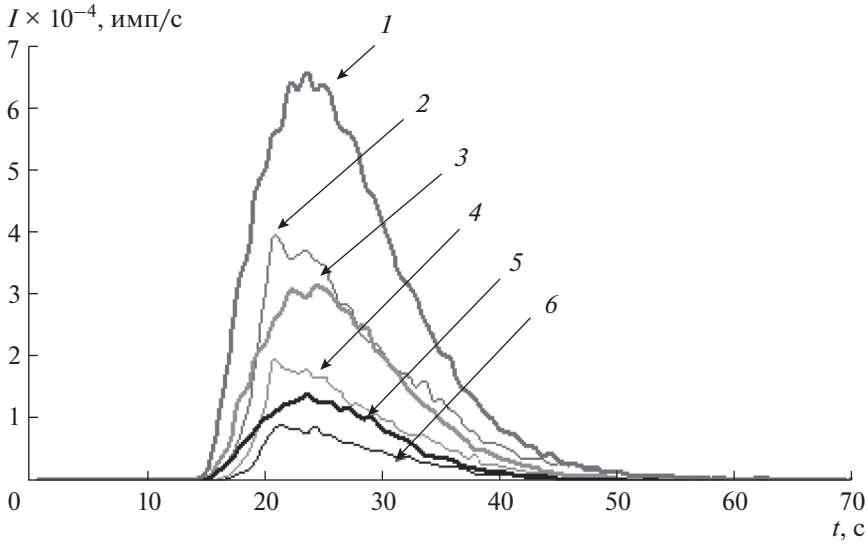

Рис. 2. Форма и положение пиков In, Rh и Ir в различных растворителях. Объем дозирующей петли 50 мкл; скорость подачи пробы 1 мл/мин; $c_{\text{ПМ и In}}$ = 5 мкг/л; *1* – In, вода; *2* – In; *3* – Ir, вода; *4* – Ir, спирт; *5* – Rh, вода; *6* – Rh.

тения, свободный от интерференций ионов других ПМ. Установлено [20], что при концентрации никеля до 2000 мкг/л сигналы от ионов $^{64}Ni^{35}Cl^{+}$ и $^{62}Ni^{37}Cl^{+}$ не дают заметного вклада в сигнал ^{99}Ru. Вклад такого содержания никеля соответствует уровню сигнала рутения в “холостом” растворе (0.02 мкг/л). Столь слабый вклад никеля, возможно, связан с тем, что интерферирующие поли-

Таблица 3. Спектральные помехи при определении платиновых металлов методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой

Изотопы ПМ	Мешающие ионы	
	основные	возможные
^{99}Ru	$^{64}Zn^{35}Cl^{+}$, $^{64}Ni^{35}Cl^{+}$, $^{59}Co^{40}Ar^{+}$, $^{98}Mo^{1}H^{+}$	$^{62}Ni^{37}Cl^{+}$, $^{198}Pt^{2+}$, $^{198}Hg^{2+}$,
^{100}Ru	$^{100}Mo^{+}$, $^{99}Ru^{1}H^{+}$, $^{60}Ni^{40}Ar^{+}$, $^{65}Cu^{35}Cl^{+}$	$^{84}Sr^{16}O^{+}$, $^{200}Hg^{2+}$, $^{63}Cu^{37}Cl^{+}$,
^{101}Ru	$^{66}Zn^{35}Cl^{+}$, $^{100}Mo^{1}H^{+}$, $^{100}Ru^{1}H^{+}$	$^{85}Rb^{16}O^{+}$, $^{84}Sr^{16}O^{1}H^{+}$, $^{61}Ni^{40}Ar^{+}$, $^{64}Ni^{37}Cl^{+}$, $^{64}Zn^{37}Cl^{+}$, $^{202}Hg^{2+}$
^{102}Ru	$^{86}Sr^{16}O^{+}$, $^{101}Ru^{1}H^{+}$, $^{62}Ni^{40}Ar^{+}$	$^{102}Pd^{+}$, $^{204}Pb^{2+}$, $^{65}Cu^{37}Cl^{+}$, $^{65}Zn^{37}Cl^{+}$
^{103}Rh	$^{102}Ru^{1}H^{+}$, $^{63}Cu^{40}Ar^{+}$, $^{86}Sr^{16}O^{1}H^{+}$, $^{87}Sr^{16}O^{+}$	$^{87}Rb^{16}O^{+}$, $^{206}Pb^{2+}$, $^{66}Zn^{37}Cl^{+}$
^{104}Ru	$^{103}Rh^{1}H^{+}$, $^{88}Sr^{16}O^{+}$, $^{64}Ni^{40}Ar^{+}$	$^{104}Pd^{+}$, $^{208}Pb^{2+}$, $^{67}Zn^{37}Cl^{+}$, $^{69}Ga^{35}Cl^{+}$
^{105}Pd	$^{65}Cu^{40}Ar^{+}$, $^{88}Sr^{16}O^{1}H^{+}$, $^{68}Zn^{37}Cl^{+}$	$^{89}Y^{16}O^{+}$, $^{70}Ge^{35}Cl^{+}$, $^{104}Ru^{1}H^{+}$, $^{104}Pd^{1}H^{+}$
^{106}Pd	$^{106}Cd^{+}$, $^{66}Zn^{40}Ar^{+}$, $^{90}Zr^{16}O^{+}$, $^{105}Pd^{1}H^{+}$	$^{89}Y^{16}O^{1}H^{+}$, $^{69}Ga^{37}Cl^{+}$, $^{71}Ga^{35}Cl^{+}$
^{108}Pd	$^{108}Cd^{+}$, $^{68}Zn^{40}Ar^{+}$, $^{92}Zr^{16}O^{+}$, $^{92}Mo^{16}O^{+}$	$^{107}Ag^{1}H^{+}$, $^{71}Ga^{37}Cl^{+}$, $^{73}Ge^{35}Cl^{+}$
^{110}Pd	$^{94}Zr^{16}O^{+}$, $^{94}Mo^{16}O^{+}$, $^{110}Cd^{+}$	$^{109}Ag^{1}H^{+}$, $^{70}Zn^{40}Ar^{+}$, $^{70}Ge^{40}Ar^{+}$, $^{73}Ge^{37}Cl^{+}$, $^{75}As^{35}Cl^{+}$
^{191}Ir	$^{175}Lu^{16}O^{+}$	$^{190}Os^{1}H^{+}$
^{193}Ir	$^{177}Hf^{16}O^{+}$	$^{192}Os^{1}H^{+}$, $^{192}Pt^{1}H^{+}$
^{194}Pt	$^{178}Hf^{16}O^{+}$, $^{193}Ir^{1}H^{+}$	–
^{195}Pt	$^{179}Hf^{16}O^{+}$, $^{178}Hf^{16}O^{1}H^{+}$	$^{194}Pt^{1}H^{+}$
^{196}Pt	$^{180}Hf^{16}O^{+}$, $^{195}Pt^{1}H^{+}$	$^{196}Hg^{+}$, $^{180}W^{16}O^{+}$
^{198}Pt	–	$^{198}Hg^{+}$, $^{182}W^{16}O^{+}$
^{197}Au	$^{180}Hf^{16}O^{1}H^{+}$	$^{181}Ta^{16}O^{+}$

атомные ионы образованы малораспространенными изотопами никеля (^{62}Ni – 3.59%, ^{64}Ni – 0.91%). Дальнейшие измерения аналитического сигнала проводили на массах ^{99}Ru, ^{103}Rh, ^{108}Pd, ^{193}Ir, ^{195}Pt, ^{197}Au, поскольку при этом компоненты спиртового концентрата не влияют на аналитический сигнал.

* * *

Таким образом, обсуждены проблемы, возникающие при динамическом сорбционном концентрировании ПМ на сорбентах различной природы. Приведены результаты сорбционного концентрирования Ru, Rh, Pd, Ir и Pt на сверхсшитых полистиролах различных марок, а также на сорбентах с привитыми атомами азота марки StrataX. Показано, что на эффективность сорбции влияют природа сорбента и его физико-химические свойства, в частности, размер пор и степень сшивки. Исследована сорбция ПМ на сверхсшитых полистиролах в присутствии алифатических и ароматических аминов. Изучена возможность десорбции комплексов Ru, Rh, Pd, Ir и Pt десорбирующими агентами различной природы и полярности. Изучено влияние основных породообразующих элементов – Na, Ca, Mg, Al, Fe на эффективность сорбционного концентрирования хлорокомплексов Ru, Pd, Ir и Pt в сорбционной системе Стиросорб-514–ТБА. Найдено, что сочетание процедуры сплавления горной породы в NiS-штейн и добавления в конечный раствор для сорбции ионов железа(III) в концентрации 2 г/л приводит к 100%-ной сорбции четырех ПМ в данной сорбционной системе. Предложен проточно-инжекционный способ ввода высокосолевых и органических растворов в масс-спектрометр. Исследованы возможные спектральные и неспектральные влияния и выбраны условия определения содержаний Ru, Rh, Pd, Ir и Pt в полученных концентратах методом МС-ИСП.

Исследования выполнены при частичной финансовой поддержке в рамках программ Президиума РАН 2010–2015 гг. "Создание и совершенствование методов химического анализа и исследования структуры веществ и материалов" и 2015–2017 гг. "Химический анализ и исследование структуры веществ: фундаментальные основы и новые методы" и грантов РФФИ № 12-03-00804 и № 16-03-00428.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Золотов Ю.А., Цизин Г.И., Моросанова Е.И., Дмитриенко С.Г.* Сорбционное концентрирование микрокомпонентов для целей химического анализа // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 1. С. 41.
2. *Мохоедова О.Б., Мясоедова Г.В., Кубракова И.В.* Сорбционное концентрирование в комбинированных методах определения благородных металлов // Журн. аналит. Химии. 2007. Т. 62. № 7. С.679. (*Mokhodoeva O.B., Myasoedova G.V., Kubrakova I.V.* Preconcentration of noble metals with the POLYORGS 4 complexing sorbent under the action of microwave irradiation // J. Analyt. Chem. 2007. V. 62. №. 7. P. 607.)
3. *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. V. 65. P. 205.
4. *Золотов Ю.А., Варшал Г.М., Иванов В.М.* Аналитическая химия металлов платиновой группы. М.: Едиториал УРСС, 2003. С. 592.
5. *Mladenova E., Karadjova I., Tsalev D.L.* Solid-phase extraction in the determination of gold, palladium and platinum // J. Sep. Sci. 2012. V. 35. P. 1249.
6. *Сычев К.Н., Даванков В.А.* Материалы и методы пробоподготовки в хроматографии: твердофазное концентрирование и адсорбционная очистка // Сорбционные и хроматографические процессы. 2004. Т. 4. С. 5.
7. *Davankov V.A., Tsyurupa M.P.* Hypercrosslinked polymeric networks and adsorbing materials, synthesis, structure, properties and application. USA: Elsevier, 2010. P. 648.
8. *Tsuyrupa M.P., Davankov V.A.* Hypercrosslinked polymers: basic principle of preparing the new class of polymeric materials // React. Funct. Polym. 2002. V. 53. P. 193.
9. *Tsyurupa M.P., Blinnikova Z.K., Borisov Y.A., Ilyin M.M., Klimova T.P., Mitsen K.V., Davankov V.A.* Physicochemical and adsorption properties of hypercross-linked polystyrene with ultimate cross-linking density // J. Sep. Sci. 2014. V. 37. № 7. P. 803.
10. *Bogacheva L.V., Kovalev I.A., Tikhomirova T.I., Formanovsky A.A., Tsysin G.I., Zolotov Yu.A.* Sorption of palladium on hydrophobic polymers in the presence of alkylamines // Sep. Purif. Technol. 2002. V. 29. P. 33.
11. *Vlašánkova R., Otruba V., Bendl J., Fišera M., Kanický V.* Preconcentration of platinum group metals on modified silicagel and their determination by the inductively coupled plasma atomic emission spectrometry and by the inductively coupled plasma mass spectrometry in airborne particulates // Talanta. 1999. V. 48. P. 839.
12. *Yamini Y., Chaloosi M., Ebrahimzadeh H.* Separation and preconcentration of palladium(II) on octadecylsilica membrane disks // Microchim. Acta. 2002. V. 140. P. 195.
13. *Федюнина Н.Н., Осипов К.Б., Статкус М.А., Серегина И.Ф., Цизин Г.И., Большов М.А.* Влияние природы сорбента на обратимое концентрирование платиновых металлов с последующим определением методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой / Материалы Всероссийской научной школы по аналитической спектроскопии. Краснодар, 2012. С. 271.
14. *Федюнина Н.Н., Осипов К.Б., Статкус М.А., Серегина И.Ф., Цизин Г.И., Большов М.А.* Влияние природы сорбента на обратимое концентрирование платиновых металлов с последующим определением методом масс-спектрометрии с индуктивно

связанной плазмой // Аналитика и контроль. 2012. Т. 16. № 3. С. 260.

15. *Dubenskiy A.S., Seregina I.F., Blinnikova Z.K., Tsyurupa M.P., Pavlova L.A., Davankov V.A., Bolshov M.A.* Investigation of the new sorption preconcentration systems for determination of noble metals in rocks by inductively coupled plasma–mass spectrometry // Talanta. 2016. V. 153. P. 240.

16. *Tsyurupa M.P., Borisov Yu.A., Blinnikova Z.K., Platonova N.P., Ul'yanov A.V., Buryak A.K., Davankov V.A.* On the origin of absorbance band around 1700 cm^{-1} in FTIR spectra of hypercrosslinked polystyrene // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2014. V. 50. № 1. P. 59.

17. *Tsyurupa M.P., Blinnikova Z.K., Proskurina N.A., Pastukhov A.V., Pavlova L.A., Davankov V.A.* Hypercrosslinked polystyrene: the first nanoporous polymeric material // Nanotechnology in Russia. 2009. V. 4. № 9–10. P. 665.

18. *Dubenskiy A.S., Iakurnova E.D., Seregina I.F., Bolshov M.A.* Heterocyclic amines – new ion-pair reagents for simultaneous reversible sorption of noble metals' chlorocomplexes on the hypercrosslinked polystyrene sorbent / XIXth Euroanalysis 2017. Stockholm, Sweden. 28 August–1 September 2017. Poster № 240.

19. *Fedyunina N.N., Seregina I.F., Ossipov K., Dubenskiy A.S., Tsysin G.I., Bolshov M.A.* Specificity of platinum group metals dynamic sorption preconcentration on reversed-phase sorbents // Anal. Chim. Acta. 2013. V. 798. P. 109.

20. *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 // Заводск. лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 1. С. 21.

21. *Дубенский А.С., Швед А.М., Серегина И.Ф., Даванков В.А., Большов М.А.* Исследование влияния породообразующих элементов на эффективность сорбционного концентрирования благородных металлов на сверхсшитом полистирольном сорбенте при анализе горных пород методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой // Заводск. лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 10. С. 5.

22. *Ossipov K., Seregina I.F., Bolshov M.A.* Inductively coupled plasma mass spectrometry in the analysis of biological samples and pharmaceutical drugs // Russ. Chem. Rev. 2016. V. 85. № 4. P. 335.

23. *Fedyunina N.N., Ossipov K.B., Seregina I.F., Bolshov M.A., Statkus M.A., Tsysin G.I.* Determination of rare earth elements in rock samples by inductively coupled plasma mass-spectrometry after sorption preconcentration using Pol-DETATA sorbent // Talanta. 2012. V. 102. P. 128.