

Preconcentration and Determination of Precious Metals using Silica Gel Chemically Modified with Products of Interaction of *o*- or *p*-Aminothiophenols with γ -(Triethoxysilane)propylisocyanate

A.K. Trofimchuk^{*†}, V.N. Losev[‡], V.V. Parfenova[‡], E.V. Elzuf'ev[‡], N.V. Gudyma[§]

[†] Taras Shevchenko National university of Kyiv, 64, Volodymyrska Str, 01033, Kyiv, Ukraine; *e-mail: aktrof27@gmail.com

[‡] Scientific research engineering centre "Kristall" Siberian Federal University, Svobodnyi pr.79, 660041, Krasnoyarsk, Russian Federation

[§] F.D. Ovcharenko institute of Biocolloid Chemistry NAS of Ukraine, Vernadsky Ave. 42, 03142, Kyiv, Ukraine

Received: September 23, 2019; Accepted: March 07, 2020

DOI: 10.17721/moca.2020.xx-xx

The synthesis of new complexing adsorbents with thiophenol (MPhS) and aminobenzthiazolpropyl (ABTS) groups grafted onto the surface of silica gels are considered. The extraction of precious metals (Au(III), Ag(I), Pd(II), Pt(II,IV), Rh(III), Ir(IV), Ru(IV), Os(IV)) from solutions of hydrochloric acid by MPhS and ABTS adsorbents. Contact time, acidity, temperature (25–95 °C), and the presence of a labilization agent tin(II) chloride is examined. It is shown that the adsorption properties of MPhS for precious metals are better than ABTS. It was proved by luminescence spectroscopy that gold, silver and platinum in the surface complexes with sulfur-containing groups are in lower oxidation states; and by the EPR method it was proved that ruthenium and osmium in surface complexes are in oxidation state +3. The formation of luminescent Ag(I), Au(I) and Pt(II) complexes on the surface of the MPhS, colored Ru(III) complexes on the surface of MPhS and ABTS, and mixed-ligand complexes of Pt(II) with surface aminobenzthiazole groups and Michler's thioketone were used for developing methods of their adsorption-luminescent, adsorption-photometric and test determination.

Keywords: silica gels, complexing adsorbents, precious metals, adsorption-photometric determination

Концентрирование и определение благородных металлов с использованием силикагеля, химически модифицированного продуктами взаимодействия *o*- или *p*-аминотиофенолов с γ -(триэтоксисилан)пропилизоцианатом

A.K. Трофимчук^{*†}, В.Н. Лосев[‡], В.В.Парфёнова[‡], Е.В. Елсуфьев[‡], Н.В.Гудыма[§]

[†] Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Украина, 01033, Киев, ул. Владимирская, 64, *e-mail: aktrof27@gmail.com

[‡] Научно-исследовательский инженерный центр «Кристалл» Сибирского федерального университета, Российская Федерация, 660041, Красноярск, пр.Свободный, 79

[§] Институт биокolloидной химии им. Ф.Д. Овчаренка НАН Украины, 03142, Киев, бульв. В.И. Вернадского

Поступила: 23 сентября 2019 г; Принята: 07 марта 2020 г

DOI: 10.17721/moca.2020.xx-xx

*Рассмотрен синтез новых комплексообразующих сорбентов с привитыми к поверхности силикагеля тиофенолпропильными (МФС) и аминобензтиазолпропильными (АБТС) группами, образующимися в результате взаимодействия ковалентно связанных с поверхностью SiO₂ пропилизоцианатных групп с *p*- и *o*- тиофенолом соответственно. Исследована сорбция благородных металлов (Au(III), Ag(I), Pd(II), Pt(II,IV), Rh(III), Ir(IV), Ru(IV), Os(IV)) из растворов хлороводородной кислоты на сорбентах МФС и АБТС в зависимости от времени контакта фаз, кислотности среды, температуры в диапазоне 25–95 °С, наличия лабилизирующего агента – хлорида олова(II). Показано, что сорбент МФС характеризуется лучшими сорбционными характеристиками по отношению к благородным металлам по сравнению с сорбентом АБТС. Методом люминесцентной спектроскопии показано, что золото, серебро и платина в поверхностных комплексах с серосодержащими группами находятся в низших степенях окисления, а методом ЭПР показано нахождение рутения и осмия в поверхностных комплексах в степени окисления +3. Образование люминесцирующих комплексов Ag(I), Au(I), Pt(II) на поверхности МФС и окрашенных комплексов Ru(III) на поверхности МФС и АБТС и разнолигандных комплексов Pt(II) с поверхностными аминобензтиазольными группами и тиокетоном Михлера использованы при разработке методик их сорбционно-люминесцентного, сорбционно-фотометрического и тест-определения.*

Ключевые слова: силикагели, комплексообразующие сорбенты, благородные металлы, сорбционно-фотометрическое определение

Несмотря на высокую чувствительность современных спектроскопических методов анализа в ряде случаев этого бывает недостаточно для их определения в техногенных и природных объектах. Повышение чувствительности и селективности определения элементов достигается применением различных методов их концентрирования, среди которых следует особо выделить сорбционное концентрирование. Этот метод наиболее простой, не требует применения сложного оборудования и позволяет осуществлять концентрирование элементов из больших объёмов растворов на относительно небольшой массе сорбента.

Для сорбционного концентрирования благородных металлов и их отделения от сопутствующих элементов наибольший интерес представляют силикагели, химически модифицированные (ХМС) серосодержащими функциональными группами.

Серосодержащие органические реагенты, в отличие от азотсодержащих групп, менее чувствительны к солевоому, и в первую очередь, к анионному составу растворов, и взаимодействуют с узким кругом ионов металлов. Платиновые металлы в кислых растворах образуют с серосодержащими группами значительно более прочные комплексы, чем цветные и другие сопутствующие металлы. Ионы цветных металлов, склонные к образованию нерастворимых сульфидов, взаимодействуют с серосодержащими группами в слабокислых, нейтральных или слабощелочных растворах, что позволяет проводить отделение от них платиновых металлов. Несмотря на некоторые отличия, связанные со строением серосодержащих реагентов, отмечается, что реагенты, содержащие тиольную серу, более избирательны, чем реагенты, содержащие тионную и сульфидную серу, которые в свою очередь, более избирательны по сравнению с реагентами, содержащими сульфоксидные группы [1-3]. Таким образом, химическое модифицирование поверхности силикагеля арилтиольными группами позволит создать высокоселективные сорбенты по отношению к благородным металлам.

Целью данной работы является синтез новых сорбентов с ковалентно связанными с поверхностью силикагелей тиофенолпропильными (МФС) и аминобензотиазолпропильными (АБТС) группами, исследование закономерностей сорбционного концентрирования данными сорбентами благородных металлов и их последующего определения в фазе сорбента фотометрическим и люминесцентным методом.

Экспериментальная часть

Исходные вещества. Исходные растворы Pd(II), Pt(II), Pt(IV), Rh(III), Ir(IV), Ru(III) с концентрацией 1 мг/мл готовили растворением в 2 М HCl точных навесок коммерческих препаратов PdCl₂, K₂[PtCl₄], Na₂[PtCl₆], H₃[RhCl₆], H₂[IrCl₆], K₂[Ru(H₂O)Cl₅], K₂[OsCl₆] квалификации «ч»

производства ОАО «Аурат» (Москва, Россия). Растворы Ru(IV) получали непосредственно перед проведением эксперимента окислением Ru(III) перекисью водорода в 6 М HCl.

Исходный раствор Au(III) с концентрацией 5 мг/мл готовили растворением точной навески металлического золота марки ЗЛА-1 (99.99%) в смеси концентрированных кислот HCl:HNO₃ (3:1) при нагревании с последующим переводением в хлоридную форму.

Для приготовления исходного раствора Ag(I) с концентрацией 0.5 мг/мл в 6 М HCl растворяли точную навеску металлического серебра (0.1000 г) марки Ср 999 в 3 мл концентрированной азотной кислоты. Раствор переносили в колбу емкостью 200 мл и доводили до метки 6 М HCl. Растворы с меньшими концентрациями Ag(I) получали разбавлением исходного раствора хлороводородной кислотой соответствующих концентраций. Разбавленные растворы Ag(I) в серебра с концентрацией до 100 мкг/мл в 1 М HCl устойчивы в течение месяца, до 10 мкг/мл в 0.1 М HCl – в течение 5 дней.

В работе использовали концентрированные HCl и HNO₃ квалификации «ос.ч.». Раствор хлорида олова(II) (1 М) готовили растворением точной навески препарата SnCl₂·2H₂O «ч.д.а.» в 1 М HCl. Растворы 1·10⁻⁵-5·10⁻⁴ М тиокетона Михлера готовили растворением навески препарата квалификации «ч» в 50 %-ном растворе этилового спирта в воде. В качестве основы для синтеза сорбентов использовали силикагель для хроматографии Silicagel 60 фирмы Merck (фракция – 0.1-0.16 мм, удельная поверхность – 270 м²/г, средний диаметр пор ~12 нм).

В качестве модификаторов поверхности кремнезёма использовали γ-(триэтоксисилан) пропилизацианат, 2-аминотиофенол и 4-аминотиофенол фирмы Aldrich.

Приборы и оборудование. ИК-спектры сорбентов регистрировали в диапазоне 400–4000 см⁻¹, с разрешением 4 см⁻¹ на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 6700 (Thermo Scientific, США) с приставкой SmartOrbit. Концентрацию функциональных групп, химически закрепленных на поверхности силикагеля, определяли элементным анализом на CHNS-анализаторе Flash EA 1112 фирмы Thermo Finnigan (Италия). Сорбцию благородных металлов при различных температурах проводили в термостатированных пробирках, укрепленных в ячейках механического встряхивателя WU-4 и соединённых с помощью резинового шланга с термостатом UTU-2 (Horyzont, Польша). Определение содержания металлов в водной фазе проводили атомно-эмиссионным методом с индуктивно связанной плазмой на спектрометре iCAP 6500 Duo (Thermo Scientific, США). Спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) регистрировали на ЭПР спектрометре

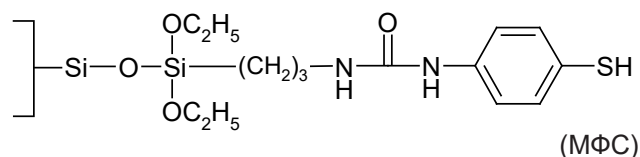
Alexsys 580 (Bruker, Германия). Спектры возбуждения люминесценции, люминесценции и интенсивность люминесценции регистрировали на спектрофлуориметре СДЛ-2 (ЛОМО, Россия) с кюветным отделением, позволяющим работать при температуре жидкого азота (77 К). Спектры диффузного отражения в диапазоне 380–720 нм регистрировали на спектрофотокориметре «Пульсар» (Химавтоматика, Россия). Спектры приведены в координатах функции: Гуревича-Кубелки-Мунка: $F(R)=(1-R)^2/2R$, где R – коэффициент диффузного отражения.

Методики синтеза химически модифицированного силикагеля. В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником и механической мешалкой, вносили 250 см³ абсолютного толуола, приливали 12.5 см³ γ-(триэтоксисилан)пропилизоцианата (соединение А) и 5.4 см³ о- или п-аминотиофенола (соединение Б) (мольное соотношение А:Б=1:1.1) и перемешивали в течение 30 мин. К полученному продукту реакции в растворе прибавляли при перемешивании 50 г, предварительно прокалённого при 400 °С, силикагеля. Синтез проводили при температуре кипения толуола в течение 8 часов. Полученный модифицированный силикагель переносили в аппарат Сокслета, промывали абсолютным толуолом в течение 12 часов, отделяли от толуольного раствора фильтрованием, переносили в круглодонную колбу и высушивали в вакууме водоструйного насоса при температуре 70-80 °С. Процесс химического модифицирования не сопровождается окрашиванием поверхности исходного силикагеля.

Обсуждение результатов

Взаимодействие п- и о-аминотиофенолов с изоцианатом происходит по различному механизму. При взаимодействии п-аминотиофенола с γ-(триэтоксисилан)пропилизоцианатом происходит образование γ-(триэтоксисилан)-пропилмочевин-

N-тиофенола, который взаимодействует с поверхностью SiO₂ с образованием сорбента с ковалентно связанными тиофенольными группами:



Взаимодействие о-аминотиофенола с γ-(триэтоксисилан)-пропилизоцианатом происходит с образованием производного аминотиазола, который взаимодействует с поверхностью силикагеля с образованием сорбента с привитыми аминобензтиазолпропильными группами (АБТС) согласно схеме.

Подтверждением образования тиофенольных и аминобензтиазольных групп на поверхности силикагеля является следующее:

1. В ИК-спектрах МФС наблюдается полоса поглощения в области 2575 см⁻¹, характерная для валентных колебаний SH-групп, которая отсутствует в спектрах АБТС.

2. При обработке АБТС раствором нитрата серебра не выделяются ионы водорода, что характерно при наличии SH-групп.

3. Обработка МФС раствором азотной кислоты сопровождается появлением красного окрашивания, что характерно для меркаптогрупп [4]. Поверхность АБТС, обработанная таким же образом, остаётся бесцветной.

4. Прохождение кобальт-аминной реакции на поверхности АБТС характерной для аминотиазола [4], подтверждается интенсивным фиолетовым окрашиванием сорбента. В данных условиях поверхность МФС остаётся бесцветной.

Концентрация привитых к поверхности силикагеля функциональных групп по данным элементного анализа составила 0.10 ммоль/г для МФС и 0.09 ммоль/г для АБТС.

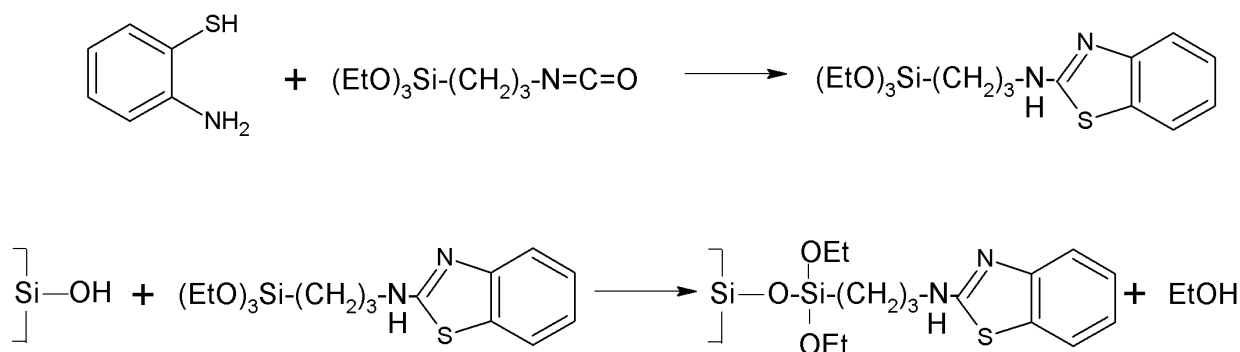


Схема образования аминобензтиазольных групп на поверхности силикагеля.

Сорбция благородных металлов сорбентами МФС и АБТС. Сорбент МФС при 25 °С количественно (степень извлечения $\geq 99\%$) извлекает Au(III) из 0.5-4 М HCl и Pd(II) из 1-4 М HCl (рис. 1) со временем установления сорбционного равновесия, не превышающем 5 мин (рис. 2).

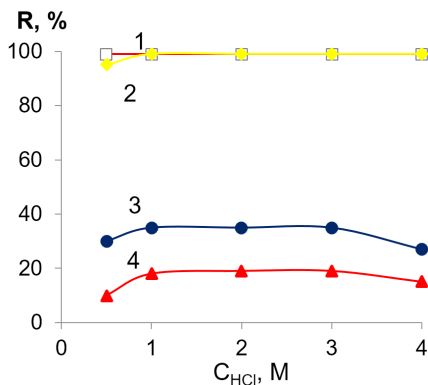


Рис. 1. Зависимости степени извлечения Au(III) (1), Pd(II) (2), Pt(II) (3), Pt(IV) (4) сорбентом МФС от концентрации HCl при 25 °С ($C_M = 2.5$ мкг/мл; $V = 10$ мл; 0.1 г сорбента; время контакта фаз 10 мин).

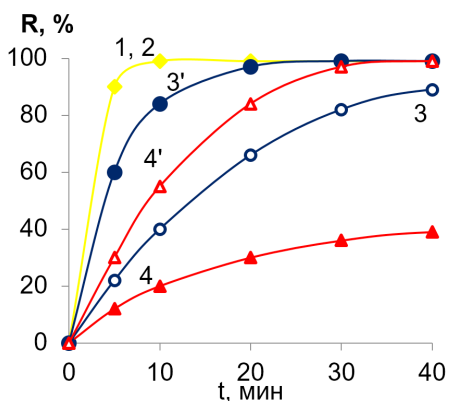


Рис. 2. Зависимости степени извлечения Au(III) (1), Pd(II) (2), Pt(II) (3,3'), Pt(IV) (4,4') сорбентом МФС от времени контакта фаз ($C_M = 2.5$ мкг/мл; $V = 10$ мл; 0.1 г сорбента; $T, ^\circ\text{C}$: 25 (1-4), 95 (3',4')).

При 0.5 М HCl степень извлечения Pd(II) составляет 95%. Максимальная степень извлечения Pt(II) и Pt(IV) при комнатной температуре и времени контакта фаз равном 5 мин наблюдается в диапазоне 1-3 М HCl и составляет порядка 40% для Pt(II) и 20% для Pt(IV). Увеличение температуры до 95 °С приводит к увеличению степени извлечения Pt(II) и Pt(IV) и уменьшению времени контакта фаз необходимого для достижения их количественного извлечения (рис.2). При 95 °С количественное извлечение Pt(II) из 0.5-4 М HCl достигается при времени контакта фаз равном 10 мин, а Pt(IV) – из 0.5-2 М HCl при времени контакта фаз, не превышающем 30 мин (рис.2). Увеличение концентрации HCl приводит к снижению степени извлечения Pt(IV) до 92% при

3 М HCl и 85% при 4 М HCl. Максимальная степень извлечения Ag(I) при комнатной температуре и времени контакта фаз равном 30 мин достигается из 0.5 М HCl и снижается практически до нуля при увеличении концентрации HCl до 4 М.

При комнатной температуре количественное извлечение Au(III) и Pd(II) сорбентом АБТС достигается из 0.5-1 М HCl (рис.3) при времени контакта фаз равном 30 и 15 мин соответственно (рис.4).

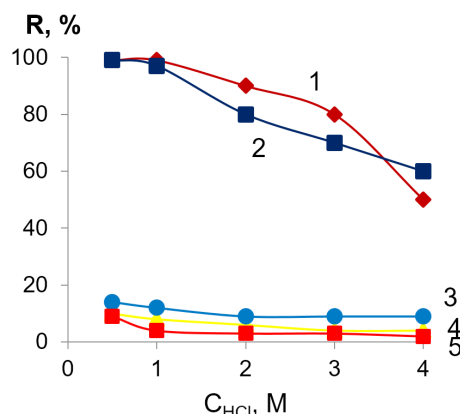


Рис. 3. Зависимости степени извлечения Au(III) (1), Pd(II) (2), Pt(II) (3), Pt(IV) (4), Ag(I) (5) сорбентом АБТС от концентрации HCl ($C_M = 2.5$ мкг/мл; $V = 10$ мл; 0.1 г сорбента; $T, ^\circ\text{C}$: 25; время контакта фаз 10 мин).

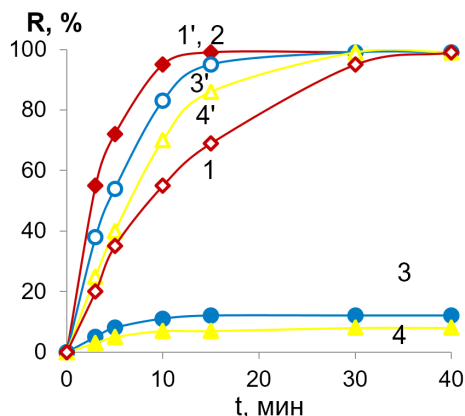


Рис. 4. Зависимости степени извлечения Au(III) (1,1'), Pd(II) (2), Pt(II) (3,3'), Pt(IV) (4,4') сорбентом АБТС от времени контакта фаз ($C_M = 2.5$ мкг/мл; $V = 10$ мл; $T, ^\circ\text{C}$: 95 (1-4), 25 (1',3',4'); 0.1 г сорбента).

При 25 °С степень извлечения Pt(II), Pt(IV) и Ag(I) не превышает 10% в диапазоне 0.5-4 М HCl (рис.3). Повышение температуры до 95 °С приводит к увеличению степени извлечения Pt(II) и Pt(IV) сорбентом АБТС и уменьшению времени необходимого для достижения их количественного извлечения (рис.4). При 95 °С время установления сорбционного равновесия при извлечении Pt(II) 0.5-1 М HCl составляет 20 мин и Pt(IV) - 30 мин

(рис. 4). Увеличение температуры с 25 °С до 95 °С приводит к сокращению времени установления сорбционного при извлечении Au(III) с 30 до 10 мин. Увеличение концентрации HCl до 4 М приводит к значительному снижению степени извлечения Au(III), Pd(II), Pt(II) и Pt(IV) сорбентом АБТС (рис. 3).

В реакциях замещения лигандов кинетически инертных хлоридных комплексов платиновых металлов в качестве лабилизирующего агента наиболее широко используют хлорид олова(II). Так на примере оловохлоридных комплексов платины показано, что в процессе взаимодействия с хлоридом олова(II) происходит восстановление Pt(IV) и образование кинетически лабильных в реакциях замещения лигандов оловохлоридных комплексов Pt(II) состава $[Pt(SnCl_3)_5]^{3-}$ и $[PtCl_2(SnCl_3)_2]^{2-}$ [5]. В присутствии 0.025 М SnCl₂ и температуре 95 °С Pt(IV) количественно (степень извлечения ≥ 98 %) извлекается сорбентами МФС и АБТС из 0.5–4 М HCl с временем установления сорбционного равновесия равном 5 мин.

Кинетически инертные хлоридные комплексы Rh(III), Ir(IV), Ru(IV) и Os(IV) при комнатной температуре сорбентом МФС практически не извлекаются из 0.5–4 М HCl даже при времени контакта фаз равном 60 мин. Повышение температуры до 95 °С приводит к значительному увеличению степени извлечения, однако при времени контакта фаз равном 30 мин не достигается их количественное извлечение (рис. 5а). В присутствии 0.025 М SnCl₂ сорбент МФС количественно извлекает Rh(III), Ru(IV) из 0.5-4 М HCl (рис. 5б) при 95 °С и времени установления сорбционного равновесия, не превышающем 10 минут. Максимальная степень извлечения Ir(IV) из 1 М HCl составляет 74% и Os(IV) из 0.5–4 М

HCl - 95-99% при времени контакта фаз 30 мин (рис. 5б). Повышение концентрации хлорида олова(II) с 0.025 М до 0.1 М приводит к достижению количественного извлечения Rh(III), Ir(IV), Ru(IV) и Os(IV) при 95 °С в диапазоне 0.5-4 М HCl при времени контакта фаз не превышающем 10 мин.

При температуре 25 °С сорбент АБТС, как и сорбент МФС, не извлекает Rh(III), Ir(IV), Ru(IV) и Os(IV) из растворов из 0.5–4 М HCl. Степень извлечения при 95 °С и времени контакта фаз равном 30 мин приведена на рис. 6а. Как видно из рисунка при 95 °С не достигается количественное извлечение Rh(III), Ir(IV), Ru(IV) и Os(IV) из растворов из 0.5–4 М HCl. Добавление 0.025 М SnCl₂ приводит к количественному извлечению при 95 °С только Rh(III) сорбентом АБТС из 1–4 М HCl с временем установления сорбционного равновесия равном 5 мин. Максимальная степень извлечения Ir(IV), Ru(IV) и Os(IV) в зависимости от концентрации HCl в присутствии 0.025 М SnCl₂ и времени контакта фаз равном 30 мин приведена на рис. 6б. Следует отметить, что увеличение времени контакта фаз до 60 мин не приводит к достижению количественного извлечения Ir(IV), Ru(IV) и Os(IV).

Как и в случае использования сорбента МФС увеличение концентрации SnCl₂ до 0.1 М и приводит к увеличению степени извлечения Ir(IV), Ru(IV) и Os(IV) сорбентом АБТС из 0.5-4 М HCl до 98-99% при времени установления сорбционного равновесия, не превышающем 30 мин.

Степень извлечения Ag(I) из 0.5-4 М HCl сорбентами МФС и АБТС незначительна (рис. 3), однако, его количественное извлечение сорбентами МФС и АБТС достигается из 0.5–3 М HNO₃.

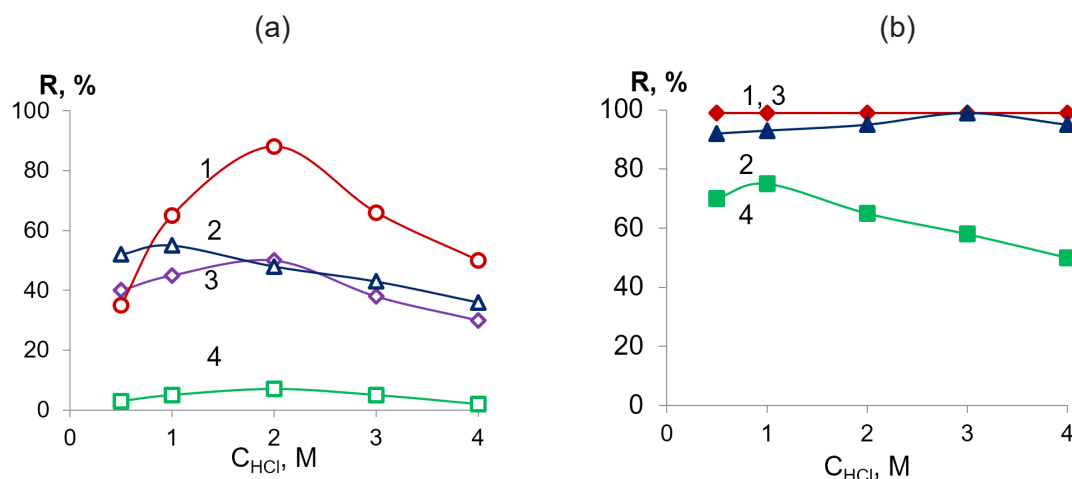


Рис. 5. Зависимости степени извлечения Ru(IV) (1), Os(IV) (2), Rh(III) (3), Ir(IV) (4), сорбентом МФС от концентрации HCl без (а) и в присутствии (б) SnCl₂ (C_м=2.5 мкг/мл; V = 10 мл; C(SnCl₂) = 0.025 М (б); 0.1 г сорбента; время контакта фаз 30 мин; T = 95 °С).

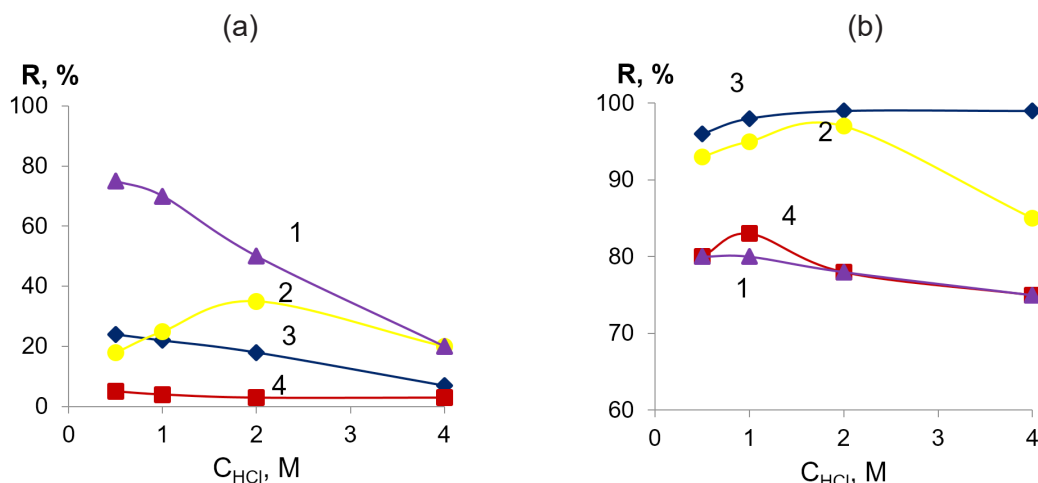


Рис. 6. Зависимости степени извлечения Os(IV) (1), Ru(IV) (2), Rh(III) (3), Ir(IV) (4) сорбентом АБТС от концентрации HCl без (а) и в присутствии (б) SnCl₂ ($C_M = 2.5$ мкг/мл; $V = 10$ мл; $C(\text{SnCl}_2) = 0.025$ М (б); 0.1 г сорбента; время контакта фаз 30 мин; $T = 95$ °С (а,б)).

Полученные данные свидетельствуют о более низкой комплексообразующей способности аминокбензотриазолпропильных групп сорбента АБТС, по сравнению с меркаптофенильными группами сорбента МФС, особенно сильно проявляющейся при сорбции благородных металлов из 2-4 М HCl.

Сорбционная емкость, определенная из горизонтальных участков изотерм сорбции благородных металлов сорбентами МФС, АБТС и мольное отношение количества сорбированного иона металла к количеству функциональных групп сорбентов (Me:L) приведены в табл. 1.

Таблица 1. Сорбционная емкость (q_e , ммоль/г) МФС, АБТС по отношению к ионам благородных металлов и мольное отношение количеств металла к количеству функциональных групп сорбентов.

Металл	МФС		АБТС	
	q_e , ммоль/г	Me:L	q_e , ммоль/г	Me:L
Au(III)	0.024	1:4	0.022	1:4.5
Pd(II)	0.11	1:1	0.10	1:1
Ag(I)*	0.10	1:1	0.10	1:1
Pt(II)	0.10	1:1	0.11	1:1
Pt(IV)	0.06	1:1.7	0.05	1:2
Rh(III)	0.07	1:1.4	0.07	1:1.4
Ir(IV)	0.04	1:25	0.03	1:3.5
Ru(IV)	0.05	1:2	0.05	1:2
Os(IV)	0.05	1:2	0.05	1:2

*по данным сорбции серебра из растворов 0.5 М HNO₃.

Как видно из таблицы, на поверхности сорбентов образуются координационно-ненасыщенные (по привитому лиганду) комплексные соединения благородных металлов. Соотношение концентрации сорбированного металла к поверхностной концентрации привитого лиганда не всегда отражает истинный состав образующегося

комплекса. Одной из причин этого является то, что комплексообразование на поверхности серосодержащих сорбентов сопровождается окислительно-восстановительными процессами, ведущими к образованию окисленных форм лигандов и понижению степени окисления металла в поверхностном комплексе. Так при взаимодействии Au(III) с меркаптопропильными группами, закрепленными на поверхности силикагеля, происходит его восстановление до Au(I), при этом две группы участвуют в образовании комплексного соединения, а две группы окисляются до дипропилдисульфидных.

Сорбция цветных металлов сорбентами МФС и АБТС из растворов хлороводородной кислоты. Для определения возможности отделения ионов благородных металлов от цветных исследовано сорбционное извлечение ионов цветных металлов сорбентами МФС и АБТС от pH и концентрации HCl.

Как видно из рис. 7, в 1-4 М HCl сорбция цветных металлов сорбентами МФС и АБТС отсутствует, а максимальная степень их извлечения наблюдается в диапазоне pH 3-8. Полученные закономерности позволяют отделить благородные металлы от преобладающих количеств цветных и других сопутствующих металлов осуществлением их сорбции из 1-4 М HCl.

Спектроскопические свойства образующихся поверхностных комплексных соединений. Для определения степени окисления золота, серебра и платины в комплексах, образующихся на поверхности сорбентов МФС и АБТС, изучены их спектрально-люминесцентные характеристики. Эти элементы в комплексах с серосодержащими лигандами находятся в низших степенях окисления: +1 - Au, Ag и +2 - Pt и обладают интенсивной люминесценцией при низких температурах [6, 7]. Образование люминесцирующих при

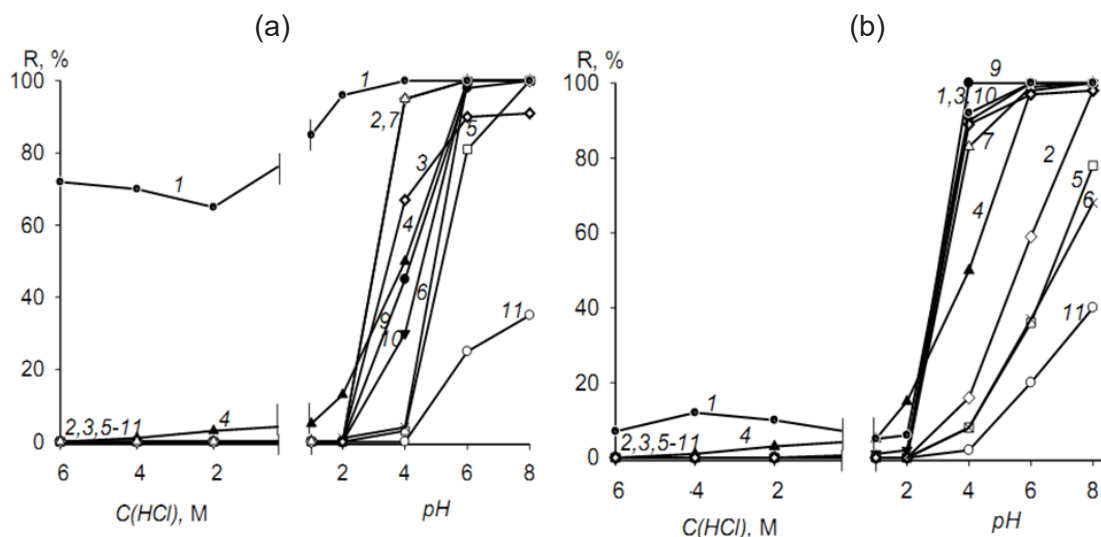


Рис. 7. Зависимости степени извлечения сорбентами МФС (а) и АБТС (б) Cu(II) (1), Cd(II) (2), Fe(III) (3), Zn(II) (4), Ni(II) (5), Co(II) (6), Pb(II) (7), Fe(II) (8), Al(III) (9), Cr(III) (10), Mn(II) (11) от концентрации HCl и pH ($V = 10$ мл; 0.1 г сорбента; $T = 25$ °C; $t = 30$ мин).

77К оранжево–красным светом комплексов Pt(II), Au(I) и Ag(I) с ковалентно связанными с поверхностью SiO₂ серосодержащими лигандами описано в работах [8]. Люминесценция возникает в результате электронных переходов между уровнями иона металла - комплексобразователя (dd*- фосфоресценция) и проявляется при температуре жидкого азота (77К). Данный тип свечения относится к так называемой «собственной люминесценции» [9].

В процессе сорбции Pt(IV), Au(III) и Ag(I) на поверхности сорбента МФС образуются комплексные соединения, люминесцирующие оранжево–красным светом при 77К при их облучении УФ–светом. Спектры возбуждения люминесценции и люминесценции расположены в области 250-500 и 550-750 нм соответственно. Максимумы спектров люминесценции поверх-

ностных комплексов расположены при 645 нм (Pt), 580нм (Au) и 610 нм (Ag) (рис. 8). Возникновение люминесценции свидетельствует о восстановлении Pt(IV) до Pt(II) и Au(III) до Au(I) и их нахождении в поверхностных комплексах в низших степенях окисления.

В спектрах ЭПР (рис. 9) сорбентов МФС и АБТС после сорбции Ru(IV) наблюдаются выраженные сигналы с аксиальной анизотропией ($g_{\perp} = 2.14-2.60$ и $g_{\parallel} = 1.99-2.05$), характерные для комплексов Ru(III) с серосодержащими группами, закрепленными на поверхности силикагеля [10]. Наличие сигналов в спектрах ЭПР свидетельствует о нахождении рутения в поверхностных комплексах в степени окисления +3. Таким образом, при комплексообразовании Ru(IV) с функциональными группами сорбентов МФС и АБТС происходит его восстановление до Ru(III).

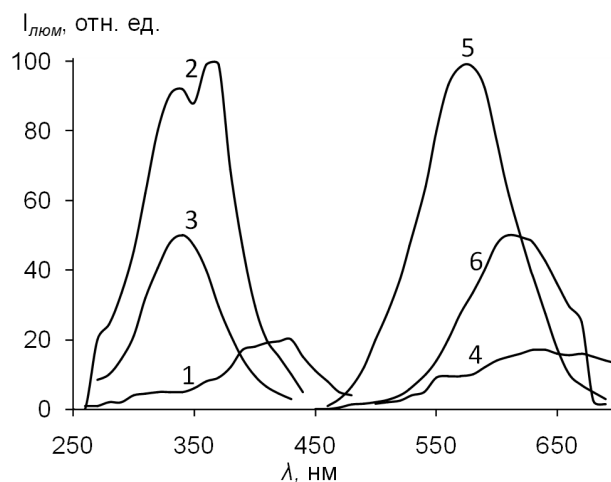


Рис. 8. Спектры возбуждения люминесценции (1-3) и люминесценции (4-6) комплексов Pt(II) (1,4), Au(I) (2,5) и Ag(I) (3,6) на поверхности сорбента МФС ($C_M = 100$ мкг; 0.1 г сорбента, 77К).

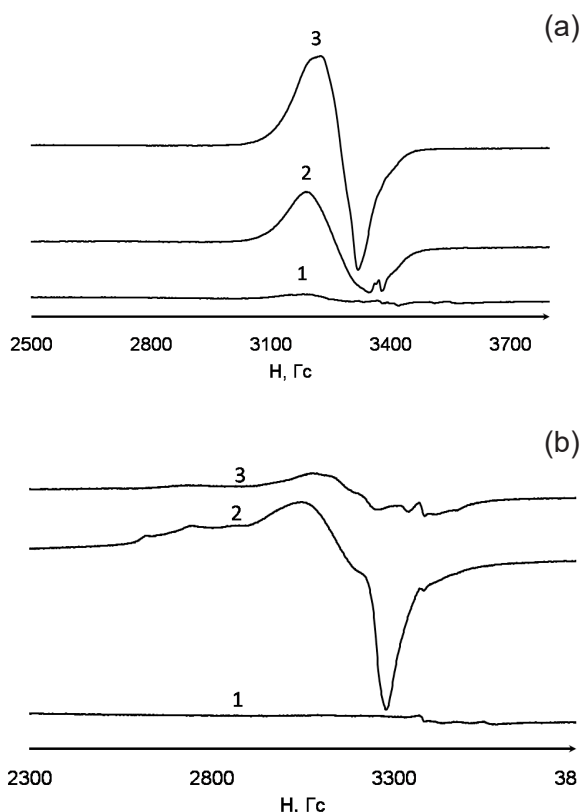


Рис. 9. Спектры ЭПР комплексов рутения, образующихся на поверхности сорбентов МФС (а), АБТС (б) в процессе сорбции из 1 М НСl в присутствии SnCl₂ (1,2) и в отсутствие SnCl₂ (3) (C_{Ru}=100 мкг/0.2 г; время выдерживания образцов после сорбции, ч: 0 (1,3), 24 (2)).

При образовании координационно-ненасыщенных (по привитому лиганду) комплексов металлов на поверхности сорбентов возможна координация других «внешних» лигандов из растворов с образованием разнолигандных поверхностных комплексных соединений. Как следует из таблицы 1, при сопоставлении количества сорбированного благородного металла и количества закреплённых функциональных групп на поверхности сорбентов МФС и АБТС образуются координационно-ненасыщенные соединения. При этом процесс комплексообразования сопровождается восстановлением металлов до низших степеней окисления. При получении на поверхности разнолигандных соединений в качестве внешнего лиганда выбран тиокетон Михлера (ТКМ), являющийся избирательным реагентом и образующим интенсивно окрашенные в красный цвет комплексы с Ag(I), Au(I), Pd(II), Pt(II) [11].

Платина не образует люминесцирующих или окрашенных комплексов с функциональными группами сорбента АБТС. При обработке сорбента АБТС с сорбированной платиной $1 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-4}$ М

растворами тиокетона Михлера поверхность сорбента окрашивается в интенсивный красный цвет, характерный для комплексов Pt(II) с тиокетоном Михлера. Максимум спектра диффузного отражения поверхностного комплекса расположен при 550 нм (рис. 10). Возрастание интенсивности окраски сорбента при увеличении концентрации платины на его поверхности использовано при разработке методики её сорбционно-фотометрического определения.

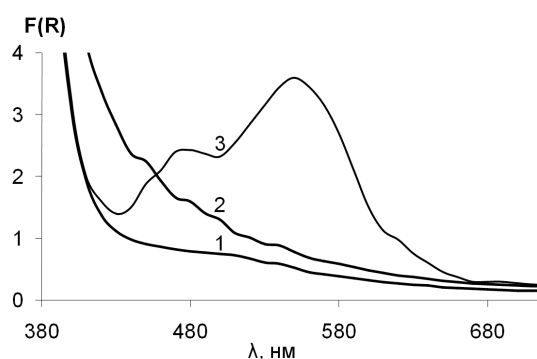


Рис. 10. СДО сорбента АБТС (C_{Pt}, мкг/0.1 г: 0 (1), 25 (2,3), после обработки $3 \cdot 10^{-5}$ М ТКМ (3)).

Низкотемпературное сорбционно-люминесцентное определение серебра, золота и платины с использованием сорбента МФС. Образование интенсивно люминесцирующих комплексов Pt(II), Au(I) и Ag(I) на поверхности сорбента МФС использовано при разработке методик их низкотемпературного сорбционно-люминесцентного определения.

Построение градуировочных графиков для определения серебра, золота и платины с использованием сорбента МФС. В ряд пробирок вместимостью 20 мл с притёртыми пробками вносили от 1 до 100 мкг Ag(I) в виде раствора в 0.5 М HNO₃, от 1 до 100 мкг Au(III) или Pt(IV) в виде раствора в 1 М HCl. Добавляли 1 М HCl до 10 мл и вносили 0.1 г сорбента МФС. Пробирки закрывали пробками и перемешивали в течение 10 минут в случае сорбции Ag(I) и Au(III). В случае сорбции Pt(IV) сорбцию проводили при 95 °С и перемешивании в течение 40 мин. После сорбции растворы декантировали, сорбенты промывали 10 мл 1 М HCl. После отделения раствора сорбент помещали в стальную кювету, удаляли избытки раствора фильтровальной бумагой, охлаждали до 77 К и измеряли интенсивность его люминесценции при 610 нм, 580 нм и 645 нм при определении серебра, золота и платины, соответственно. Уравнения градуировочных зависимостей и метрологические характеристики методик приведены в таблице 2.

Таблица 2. Метрологические характеристики методик сорбционно-люминесцентного определения, золота, платины и серебра с использованием сорбента МФС (n=5, P=0.95).

Металл	C _{HCl} , М	Время, мин	λ, нм	Градуировочный график	r ²	Предел обнаружения, мкг/0.1г	Линейности, мкг/0.1г	S _r *
Au(III)	1-4	10	580	$I_{\text{люм}} = 8.63 \cdot C_{\text{Au}}$	0.99	1.0	4-60	0.07
Pt(IV)	0.5-1	40	645	$I_{\text{люм}} = 1.52 \cdot C_{\text{Pt}}$	0.98	0.3	1-50	0.07
Ag(I)	0.5-3 HNO ₃	10	610	$I_{\text{люм}} = 3.87 \cdot C_{\text{Ag}}$	0.98	2.0	8-80	0.06

* при определении содержаний металлов в 20 раз превышающих предел обнаружения.

Низкотемпературному сорбционно-люминесцентному определению благородных металлов с использованием сорбента МФС не мешают 10⁵-кратные избытки Al(III), 10⁴ кратные – Fe(III), Co(II), Ni(II), Zn(II), Mn(II), солевой фон до 150 г/л по NaCl. Определению золота, серебра и платины в кратных количествах мешает Pd(II), образующий интенсивно окрашенные соединения с функциональными группами сорбентов.

Разработанные методики определения золота использованы при его определении в стандартных образцах состава руды золотосодержащей СОП ЗСР-1-99 и концентрата золотосодержащего СОП ЗСК-1-99 ЗАО «Золотодобывающая компания «Полюс» (Красноярск, Россия).

Методика определения золота. Навеску руды массой 5 г или концентрата массой 1 г вскрывали по методике [12]. Раствор после вскрытия переводили в колбу объёмом 100 мл, доводили до метки 2 М HCl. Аликвоту 10 мл раствора после вскрытия руды или 2 мл раствора после вскрытия концентрата переносили в пробирку с притёртой пробкой вместимостью 20 мл, доводили до объёма 10 мл 2 М HCl, вносили 0.1 г сорбента МФС, пробирку плотно закрывали пробкой и перемешивали 10 мин. Раствор декантировали, сорбент промывали 10 мл 2 М HCl для удаления адсорбированных ионов цветных металлов, помещали в стальную кювету, удаляли избыток воды фильтровальной бумагой, охлаждали до 77К и измеряли интенсивность люминесценции сорбента МФС при 580 нм.

Содержание золота находили по градуировочному графику, построенному в аналогичных условиях. Результаты определения золота приведены в таблице 3, из которой следует, что данная методика позволяет получать правильные и воспроизводимые результаты.

Разработанную методику сорбционно-люминесцентного определения платины с использованием сорбента МФС использовали при определении содержаний платины в алюмоплатиновых (№ 37, № 67) и алюмо-платинорениевом (№ 1378-8) катализаторах.

Таблица 3. Результаты сорбционно-люминесцентного определения Au(III) в стандартных образцах с использованием сорбента МФС (n=5, P=0.95).

Образец	Найдено, г/г	
	Предложенный метод	Аттестованное значение
Руда золото-содержащая (СОП ЗСР-1-99)	3.2±0.3	3.3±0.3
Концентрат золотосодержащий (СОП ЗСК-3-99)	100±5	103±6

Методика определения платины в катализаторах. Образец катализатора навеской 0.5000 г растворяли в кварцевом автоклаве в 6 М HCl в присутствии MnO₂, как описано в работе [13]. Раствор после вскрытия в автоклаве переносили в колбу объёмом 100 мл, доводили до метки дистиллированной водой. Аликвоту (2 мл) полученного раствора помещали в пробирку вместимостью 20 мл с притёртой пробкой, доводили 1 М HCl до объёма 10 мл, вносили 0.1 г сорбента, плотно закрывали пробкой и интенсивно перемешивали при 95 °С в течение 40 мин. Сорбент после сорбции платины отделяли от раствора декантацией, промывали 10 мл 2 М HCl, помещали в стальную кювету, удаляли избыток раствора фильтровальной бумагой, охлаждали до 77К и измеряли интенсивность люминесценции при 645 нм. Содержание платины находили по градуировочному графику, построенному в аналогичных условиях

Результаты определения платины приведены в таблице 4. Правильность полученных результатов подтверждена независимым методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой.

Сорбционно-фотометрическое определение платины в виде разнолигандного комплекса аминобензтиазольными группами, ковалентно закреплёнными на поверхности силикагеля, и тиокетона Михлера.

Построение градуировочного графика для определения платины с использованием сорбента АБТС и тиокетона Михлера. В термостатированные пробирки с притёртыми пробками, установленные в ячейках механического встряхивателя, вносили от 0.5 до 25 мкг Pt(IV) в виде раствора в 1 М HCl. Доводили до общего объёма 10 мл добавлением 1 М HCl, вносили 0.1 г сорбента. Пробирки закрывали пробками и интенсивно перемешивали в течение 30 мин при 95 °С. Растворы декантировали. Промывали 10 мл дистиллированной воды. К сорбенту приливали 10 мл $3 \cdot 10^{-5}$ М раствора ТКМ в 50 %-ном этаноле и перемешивали в течение 1 мин. Раствор декантировали, сорбент промывали 10 мл 50 %-ного этанола для удаления избытка ТКМ, переносили во фторопластовую кювету, удалили избыток раствора этилового спирта фильтровальной бумагой и измеряли коэффициент диффузного отражения при 550 нм. Коэффициент диффузного отражения необходимо измерять сразу после сливания раствора ТКМ, т.к. окраска сорбента остается постоянной в течение 20 мин, а затем начинает ослабевать. Предел обнаружения платины, рассчитанный по 3s-критерию, равен 0.1 мкг/0.1 г сорбента, линейность градуировочного графика сохраняется до 25 мкг платины на 0.1 г сорбента. Относительное стандартное отклонение при определении более 1 мкг платины не превышает 0.07. Сорбционно-фотометрическому определению платины в виде поверхностного разнолигандного комплекса не мешают 10^5 -кратный избыток Al(III), 10^4 -кратные избытки Fe(III), Co(II), Ni(II), Zn(II), Mn(II) и солевой фон до 150 г/л NaCl.

Разработанную методику сорбционно-фотометрического определения платины с использованием сорбента АБТС и ТКМ использовали при определении содержания платины в алюмоплатинорениевых катализаторах.

Методика определения платины в катализаторе. Образец катализатора (0.5000 г)

растворяли в кварцевом автоклаве в 6 М HCl в присутствии MnO_2 , как описано в работе [13]. Раствор после вскрытия в автоклаве переносили в колбу объёмом 100 мл, доводили до метки дистиллированной водой. Аликвоту (2 мл) полученного раствора помещали в пробирку с притёртой пробкой, доводили 1 М HCl до объёма 10 мл, вносили 0.1 г сорбента АБТС, пробирку плотно закрывали пробкой и интенсивно перемешивали при 95 °С в течение 30 мин. Сорбент после сорбции платины отделяли от растворов декантацией, промывали 10 мл дистиллированной воды. К сорбенту АБТС приливали 10 мл $5 \cdot 10^{-5}$ М раствора ТКМ в 50 %-ном этиловом спирте и перемешивали в течение 1 мин. Сорбент отделяли от раствора декантацией, промывали 10 мл 50 %-ного этанола, удалили избыток раствора этилового спирта фильтровальной бумагой, помещали во фторопластовую кювету и измеряли коэффициент диффузного отражения при 550 нм. Содержание платины находили по градуировочному графику, построенному в аналогичных условиях.

Результаты определения платины приведены в таблице 4. Правильность полученных результатов подтверждена независимым методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой.

Как видно из таблицы 4, методики сорбционно-люминесцентного и сорбционно-фотометрического определения платины позволяют получать правильные и воспроизводимые результаты.

Сорбционно-фотометрическое и тест-определение Ru(IV) с использованием сорбентов МФС и АБТС. В процессе сорбции Ru(IV) из растворов хлороводородной кислоты в присутствии $SnCl_2$ при 95 °С на поверхности сорбентов развивается оранжевая окраска за счёт образования поверхностных разнолигандных комплексов Ru(II) с координированными серо-содержащими группами и оловохлоридными лигандами. Возрастание интенсивности окраски сорбентов при увеличении содержания рутения на его поверхности использовано при разработке методик сорбционно-фотометрического и тест-определения рутения в фазе сорбентов.

Таблица 4. Результаты сорбционно-люминесцентного и сорбционно-фотометрического определения платины в алюмоплатиновых катализаторах (n=5, P=0.95).

Метод определения	Сорбент	Найдено Pt, % масс.		
		Кат. №37	Кат. №67	Кат. №1378-8
Сорбционно-люминесцентный	МФС	0.50±0.02	0.13±0.01	0.34±0.01
Сорбционно-фотометрический	АБТС	0.51±0.03	0.14±0.01	0.35±0.02
АЭС-ИСП	-	0.50±0.01	0.13±0.01	0.33±0.01

Построение градуировочных графиков. В термостатированные пробирки, укрепленные в ячейке механического встряхивателя, вводили 0.5–100 мкг Ru(IV) в виде раствора в 1 М HCl, добавляли 1.0 мл 1 М SnCl₂ в 1 М HCl, доводили 1 М HCl до общего объема 10 мл, вносили 0.1 г сорбента МФС или АБТС. Пробирки интенсивно перемешивали при 95 °С в течение времени, указанного в таблице 5. Раствор декантировали, сорбент переносили во фторопластовую кювету, удалили избыток раствора фильтровальной бумагой и измеряли коэффициент диффузного отражения при оптимальной длине волны для данного сорбента (таблица 5). Градуировочный график строили в координатах функция Гуревича-Кубелки-Мунка, $F(R)$ – содержание рутения, C_{Ru} , мкг/0.1 г сорбента. Оптимальные условия сорбционного концентрирования, сорбционно-фотометрического и тест-определения рутения приведены в таблице 5.

Для определения мешающего влияния создавались бинарные системы, содержащие 1 мкг Ru(IV) и возрастающие количества сопутствующих ионов благородных, цветных и других металлов. Сорбционно-фотометрическому определению 1 мкг рутения не мешают в кратных количествах: Co(II), Ni(II), Zn(II), Al(III), Fe(III), Ca(II) Mg(II), Na(I), K(I) - 10⁴, Cu(II) – 10³; Ir(IV), Os(IV) (10), Pt(IV) (5), Au(III), Pd(II), Ag(I) (1).

Разработанные методики использованы при определении Ru(IV) в модельных растворах (таблица 6), участке резисторов интегральных микросхем и рутенате висмута (таблица 7).

Методика определения рутения в модельных растворах. Модельный раствор объемом 9.0 мл переносили в термостатируемую пробирку, укрепленную в ячейке механического встряхивателя, добавляли 1.0 мл 1 М SnCl₂ в 1 М HCl, на термостате выставляли температуру, равную 95 °С, вносили 0.1 г сорбента МФС или АБТС, пробирку плотно закрывали пробкой и встряхивали в течение 10 (МФС) или 30 мин (АБТС). Раствор декантировали, сорбент переносили во фторопластовую кювету, удаляли избыток раствора фильтровальной бумагой и измеряли коэффициент диффузного отражения при

460 нм для сорбента МФС или при 430 для сорбента АБТС. Содержание рутения в растворах находили по градуировочным графикам, построенным в аналогичных условиях. Результаты определения приведены в таблице 6.

Поскольку сорбционно-фотометрическому определению рутения с использованием сорбентов МФС и АБТС мешают другие платиновые металлы, в первую очередь, палладий, то для определения рутения выбраны образцы, не содержащие другие платиновые металлы, а именно участок резисторов интегральных микросхем и рутенат висмута, содержание рутения в которых отличается. Для определения рутения в участке резисторов интегральных микросхем, содержащем рутений в меньшем количестве, использовали сорбент МФС, а для определения рутения в рутенате висмута использовали сорбент АБТС, методика определения рутения с использованием сорбента АБТС характеризуется более широким диапазоном определяемых содержаний и позволяет определять высокие содержания рутения.

Навеску образца участка интегральных микросхем (0.1 г) смешивали с пятикратным избытком пероксидом бария и спекали при температуре 850 °С. Спек выщелачивали разбавленной (1:1) хлороводородной кислотой и осаждали барий добавлением серной кислоты. Осадок сульфата бария отфильтровывали, раствор переносили в стеклоглеродный стакан вместимостью 110 мл и выпаривали до влажных солей. Соли растворяли 5 мл 4 М HCl, переносили в колбу вместимостью 100 мл и доводили до метки 1 М HCl. Аликвоту раствора (1 мл) вводили в термостатируемую пробирку, добавляли 1 мл 1 М SnCl₂ и 1 М HCl до объема 10 мл. Пробирку закрывали пробкой и далее поступали, как описано выше при определении рутения в модельных растворах.

Навеску рутената висмута (0.1 г) растворяли в 5 мл 4 М HCl при нагревании, раствор переносили в колбу на 250 мл и доводили до метки 1 М HCl. Аликвоту раствора (0.5 мл) помещали в термостатируемую пробирку и далее поступали, как описано выше.

Результаты определения приведены в таблице 7.

Таблица 5. Условия концентрирования и сорбционно-фотометрического определения Ru(IV) в растворах HCl методом спектроскопии диффузного отражения (1 М HCl; C(SnCl₂) = 0.1 М; T = 95 °С; n = 5, P = 0.95).

Сорбент	Время, мин	λ , нм	Градуировочный график	r^2	Предел обнаружения, мкг/0.1 г	Линейность мкг/0.1 г	S_r^*
МФС	10	460	$\Delta F(R) = 1.39 \cdot C_{Ru}$	0.99	0.2	1-20	0.07
АБТС	30	430	$\Delta F(R) = 0.12 \cdot C_{Ru}$	0.99	0.1	0.5-100	0.05

* при определении содержания рутения, в 20 раз превышающих предел обнаружения.

Таблица 6. Результаты сорбционно-фотометрического определения Ru(IV) в модельных растворах в присутствии Co(II), Ni(II), Zn(II), Al(III), Ca(II), Na(I), Cu(II) (Ru: M = 1 : 102, Cu: M = 1 : 10) с использованием сорбентов МФС и АБТС (n=5, P=0.95).

Сорбент	Введено, мкг	Найдено, мкг
МФС	1.00	0.97±0.09
АБТС		1.05±0.07
МФС	20.0	20.7±0.7
АБТС		19.8±0.5

Образование интенсивно окрашенных разнолигандных комплексов Ru(III) с функциональными серосодержащими группами, закрепленными на поверхности силикагеля, и оловохлоридными лигандами использовано при разработке тест-метода определения рутения в варианте цветowych шкал. Цветовые шкалы сорбентов после сорбции

Ru(IV) в присутствии хлорида олова(II) приведены на рисунке 11.

Методика тест-определения рутения. Для получения цветовой шкалы в ряд термостатированных пробирок с притертыми пробками и укрепленными в ячейках механического встряхивателя вводили раствор, содержащий Ru(IV) в 1 М HCl в концентрациях, покрывающих диапазон линейности градуировочного графика, добавляли 1 мл 1 М SnCl₂ в 1 М HCl, добавляли 1 М HCl до объема 10 мл, нагревали до 95 °С, вносили 0.1 г сорбента МФС или АБТС, пробирки закрывали пробками и встряхивали в течение 10 или 30 мин соответственно.

Растворы отделяли от сорбентов декантацией, удалили избыток раствора фильтровальной бумагой, сорбенты переносили последовательно с увеличением содержания рутения в соответствующие ячейки.

Таблица 7. Результаты сорбционно-фотометрического определения Ru(IV) в реальных объектах с использованием сорбентов МФС и АБТС (n=5, P=0.95).

Образец	Найдено, %, масс.		
	Сорбционно-фотометрический метод		Аттестационные данные*
	Сорбент МФС	Сорбент АБТС	
Резисторы микросхем	6.2±0.4	5.8±0.4	6.0
Bi ₂ Ru ₂ O ₇	27.6±0.6	27.4±0.6	27.5

*данные АО «Научно-производственное предприятие «Радиосвязь» (Красноярск, Россия).



Рис. 11. Фотографии цветowych шкал на поверхности МФС (а) и АБТС (б) после сорбции Ru(IV) из растворов HCl (C(SnCl₂)=0.1 М; 1 М HCl; V=10 мл; 0.1 г сорбента; T=95 °С; время контакта фаз, мин; 10 (а), 60 (б).

Выводы

При взаимодействии п-аминотиофенола с пропилизотиоцианатом, закрепленным на поверхности силикагеля, образуются поверхностные тиофенольные группы, а при взаимодействии о-аминотиофенола - аминобензотиазолпропильные группы, обладающие различной сорбционной способностью по отношению к ионам благородных металлов. Сорбент МФС характеризуется лучшими сорбционными характеристиками по отношению к благородным металлам по сравнению с сорбентом АБТС.

Сорбция кинетически лабильных в реакциях замещения лигандов хлоридных комплексов Au(III), Ag(I), Pd(II), Pt(II) сорбентами МФС и АБТС происходит в более мягких условиях по сравнению с сорбцией кинетически инертных хлоридных комплексов Pt(IV), Rh(III), Ir(IV), Ru(IV) и Os(IV), что позволяет проводить их разделение.

На основании сопоставления количества сорбированного металла и поверхностной концентрации привитых групп сделано заключение об образовании на поверхности сорбентов координационно-ненасыщенных (по привитому лиганду) соединений, что обеспечивает возможность координации внешнего лиганда – тиокетона Михлера или оловохлоридных лигандов из растворов.

Разработанные методики сорбционно-люминесцентного, сорбционно-фотометрического и тест-определения благородных металлов характеризуются низкими пределами обнаружения и высокой воспроизводимостью. Правильность полученных результатов подтверждена анализом стандартных образцов состава и сопоставлением с результатами, полученными независимыми методами анализа.

Литература

1. Vanifatova N.G., Seryakova I.V., Zolotov Yu.A. *Ekstraktsiya metallov neytralnyimi serosoderzhaschimi soedineniyami*. Nauka, Moscow, 1980. P. 100. (in Russ).
2. Ohto K., Furugou H., Yoshinaga T., Morisada S., Kawakita H., Inoue K. Precious metal extraction with thiol and dithioether derivatives of a trident molecule. *Solvent Extraction Research and Development*. **2017**, 24(2), 77–88.
3. Torgov V.O. Sulphurous Extraction Agents for the Separation of Noble and Non-Ferrous Metals. *Isotopenpraxis Isotopes in Environmental and Health Studies*. **1984**, 20(9), 352-359.
4. Veibel C. *The identification of organic compounds. 4-th ed. (1-st engl.ed.)* RuMoRGB. Copenhagen, 1954.
5. Brackenbury K.F.G., Jones L., Nel I., Koch K.R., Wyrley-Birch J.M. Tin(II) chloride in the analytical chemistry of the platinum metals: From the “purple of cassius” to polyurethane foams. *Polyhedron*. **1987**, 6(1), 71-78.
6. Stillman M.J., Zelazowski A.J., Szymanska J., Gasyra Z. Luminescence metallothioneins: vision properties of copper, silver, gold and platinum complexes of MT. *Inorg. Chimica Acta*. **1989**, 161, 275-279.
7. Bevilacqua J.M., Eisenberg R. Synthesis and characterization of luminescent squareplanarplatinum(II) complexes containing dithiolate or dithiocarbamate ligands. *Inorg. Chem.* **1994**, 33(13), 2913-2923.
8. Golovina A.P., Runov V.K., Zorov N.B. Chemical luminescence analysis of inorganic substances. *Structure and Bonding*. **1981**, 47, 53.
9. Losev V.N., Elsuf'ev E.V., Trofimchuk A.K., Legenchuk A.V. Low-temperature sorption-luminescence determination of platinum using silica chemically modified with dithiocarbamate groups. *J. Anal. Chem.* **2012**, 67(9), 772-777.
10. Losev V.N., Metelitsa S.I., Elsufev E.V., Trofimchuk A.K. Sorption-luminescence determination of gold, silver, and platinum with the use of silica gel chemically modified with n-(1,3,4-thiodiazole-2-thiol)-n-propylurea groups. *J. Analyt. Chem.* **2009**, 64(9), 903-909.
11. Losev V.N., Kudrina Yu.V., Trofimchuk A.K., Komozin P.N. Sorption of ruthenium(III) and ruthenium(IV) on silica gels chemically modified with mercapto and disulfide groups. *Russian J. Inorg. Chem.* **2005**, 50(4), 577-581.
12. Losev V.N., Maznyak N.V. Analysis of copper and copper ores and concentrates for Ag, Au, Pd, and Pt by sorption atomic absorption method. *Industrial Laboratory*. **1999**, 65(6), 356-358.
13. Losev V.N., Bujko E.V., Elsuf'ev E.V., Belousov O.V., Trofimchuk A.K. Determination of platinum and rhenium in catalyst on Al oxide basis with use of earth silicon and chemical modified N-allyl-N-propylthiocarbamide. *Zavodskaya Laboratoriya. Diagnostika Materialov*. **2005**, 71(2), 16-18.
14. Gur'eva R.F., Savvin S.B. Spectrophotometric Methods for Determining Noble Metals. *J. Analyt. Chem.* **2002**, 57(11), 980–996.