

## УСЛОВИЯ СЕЛЕКТИВНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ТИОКАРБАМОИЛИРОВАННЫМ ПОЛИСИЛСЕСКВИОКСАНОМ

*Щербинин П.А.<sup>1)</sup>, Мельник Е.А.<sup>1),2)</sup>, Холмогорова А.С.<sup>1)</sup>, Неудачина Л.К.<sup>1)</sup> Осипова  
В.А.<sup>3)</sup>*

- 1) Уральский федеральный университет имени первого президента России Б. Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия  
 2) УНИИМ-филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева», Екатеринбург  
 3) Институт органического синтеза УрО РАН, Екатеринбург, Россия  
 Pasha.sherbinin99@gmail.com, [ea-melnik@mail.ru](mailto:ea-melnik@mail.ru), osipova.sva@gmail.com

**Аннотация.** Данная работа направлена на изучение сорбционных свойств впервые синтезированного поли(N-тиокарбамоил-3-(2-аминоэтил)аминопропилсилсесквиоксана) (ТКАЭАПСС) по отношению к ионам благородных металлов в условиях конкурентной сорбции. Исследование проводили в статическом и динамическом вариантах с использованием многокомпонентных растворов с различными значениями pH. Полученные результаты указывают на высокое сродство исследуемого полисилсесквиоксана к ионам Pt<sup>4+</sup>, Au<sup>3+</sup>, Ag<sup>+</sup> и Pd<sup>2+</sup> в многокомпонентных растворах, в отличие от ионов неблагородных металлов. В статических условиях наиболее полное извлечение Au<sup>3+</sup> наблюдается при pH=2,5–7, Pt<sup>4+</sup> – при pH=4, Pd<sup>2+</sup> – при pH<4. Ag<sup>+</sup> практически количественно извлекается во всем исследуемом интервале pH, что позволяет селективно извлечь данный ион из многокомпонентных систем. Ионы серебра (I) количественно сорбируются на ТКАЭАПСС в присутствии посторонних ионов при динамическом варианте сорбции, что в дальнейшем позволит разработать методики по селективному извлечению данного типа ионов из систем сложного состава.

**Ключевые слова:** конкурентная сорбция, модифицированный полисилсесквиоксан, тиомочевина, платина (IV), палладий (II), серебро (I), золото (III).

## THE CONDITIONS FOR SELECTIVE EXTRACTION OF PRECIOUS METAL IONS BY THIOCARBAMOYLATED POLYSILSESQUOXANE

*Shcherbinin P.<sup>1)</sup>, Melnik E.<sup>1),2)</sup>, Kholmogorova A.S.<sup>1)</sup>, Neudachina L.K.<sup>1)</sup>, Osipova V.<sup>3)</sup>*

- 1) Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia

2) UNIIM - Affiliated branch of the D.I. Mendeleev Institute for Metrology,  
Ekaterinburg, Russia

3) Institute of Organic Synthesis, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,  
Ekaterinburg, Russia

**Abstract.** This work is devoted to the study of the sorption properties of the firstly synthesized the poly(N-thiocarbamoyl-3-(2-aminoethyl) aminopropylsilsesquioxane) with respect to precious metal ions in the conditions of competitive sorption. The study was carried out in static and dynamic versions using the multicomponent solutions with different pH values. The results obtained indicate a high affinity of the studied polysilsesquioxane for  $\text{Pt}^{4+}$ ,  $\text{Au}^{3+}$ ,  $\text{Ag}^+$ , and  $\text{Pd}^{2+}$  ions in the multicomponent solutions, in contrast to base metal ions. In static conditions the most complete extraction of  $\text{Au}^{3+}$  is observed at  $\text{pH} = 2.5\text{--}7$ ,  $\text{Pt}^{4+}$  at  $\text{pH} = 4$ ,  $\text{Pd}^{2+}$  at  $\text{pH} < 4$ .  $\text{Ag}^+$  is practically quantitatively extracted in the entire investigated pH range, which makes it possible to selectively separate this ion from the multicomponent systems. Silver (I) ions are quantitatively sorbed on TCAEAPPSS in the presence of foreign ions in the dynamic version of sorption, which in the future will allow the development of methods for the selective extraction of this type of ions from systems of complex composition.

**Key words** competitive sorption, modified polysiloxane, thiourea, platinum (IV), palladium (II), silver (I), gold (III).

В настоящее время спрос на благородные металлы (БМ) стремительно растет, в связи с этим открываются их новые месторождения, а риск попадания токсичных ионов БМ в окружающую среду увеличивается. В то же время растут объемы отходов аффинажного производства и электротехники. Поэтому особо актуальным становится исследование сорбционного извлечения аналитов из реальных систем с целью добычи БМ и мониторинга окружающей среды.

Целью настоящей работы являлось определение условий разделения ионов БМ в условиях конкурентной сорбции на ТКАЭППСС, синтезированном в Институте органического синтеза УрО РАН.

В настоящей работе исследована сорбция ионов БМ на ТКАЭППСС, который был синтезирован «золь-гель» методом. Структура полученного сорбента представлена на рисунке 1.

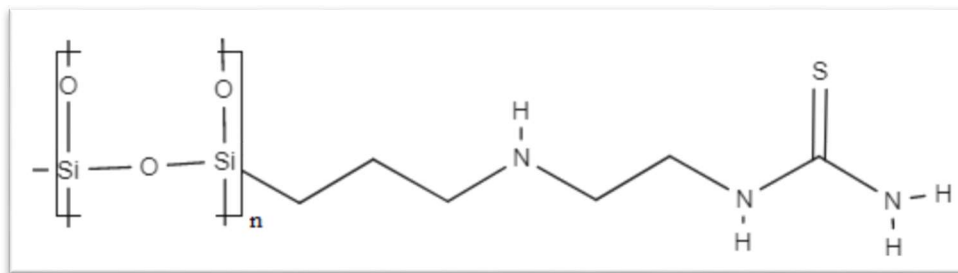


Рисунок 1 – Строение поверхностных групп ТКАЭАППС

Результаты элементного анализа полисилсесквиоксана на содержание С, Н, N и S позволили рассчитать концентрацию привитых тиомочевинных групп, которая составила 3,47 ммоль/г. «Золь-гель» метод позволил получить полисилсесквиоксан, степень модифицирования которого в несколько раз превышает аналогичные значения других тиокарбамоилированных сорбентов [1].

Изучение сорбции ионов БМ проводили из растворов как с аммиачно-ацетатной буферной системой, так и без нее. Приготовленные растворы содержали ионы переходных и щелочноземельных металлов. Полученные зависимости количества извлекаемого компонента от значений рН сорбционного раствора можно наблюдать на рисунке 2.

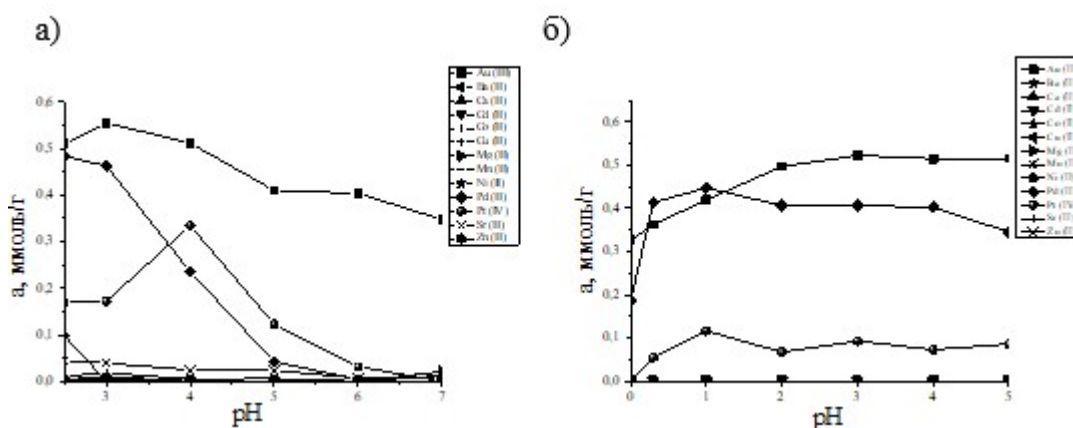


Рисунок 2 – Влияние рН раствора на сорбцию ионов металлов ТКАЭАППС: из аммиачно-ацетатных растворов (а), без буферной системы (б).  $g_{\text{сорбента}}=0,0100$  г;  $d_{\text{зерна}} < 0,071$  мм;  $C_{\text{Me}^{z+}}=10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>

Представленные экспериментальные данные свидетельствуют о преимущественной сорбции ионов БМ по сравнению с остальными ионами раствора.  $\text{Pd}^{2+}$  преимущественно извлекаются в сильноокислой среде ( $\text{pH} < 4$ ),  $\text{Pt}^{4+}$  при  $\text{pH}=4$ , в то время как  $\text{Au}^{3+}$  практически количественно извлекаются во всем исследуемом интервале рН.

Наибольшая степень извлечения наблюдается для  $\text{Au}^{3+}$ , она достигает значения 0,55 ммоль/г при  $\text{pH}=2,5$ . Сорбция ионов благородных металлов близка к нулю и не превышает 0,05 ммоль/г.

В отличие от рисунка 2б, введение в сорбционный раствор аммиачно-ацетатной буферной системы оказывает значительное влияние на сорбцию ионов благородных металлов (рисунок 2а): в растворах без буферной системы сорбционная емкость ТКАЭАППС по ионам БМ в интервале значений рН от 3 до 5 постоянна и гораздо выше, чем в случае использования буферных растворов. Такое влияние может быть вызвано конкурирующими реакциями комплексообразования ионов металлов с компонентами раствора.

Тиокарбамоилированные полисилсесквиоксаны ранее изучены в работах [2, 3]. Авторы [**Ошибка! Закладка не определена.**] проводили сорбцию ионов переходных металлов, в том числе  $Pt^{4+}$  и  $Pd^{2+}$  на аминопропилполисилсесквиоксане, модифицированном тиомочевинными группами (ПСХМТ).

Наличие у ТКАЭАППСС этиламинового мостика между группами тиомочевины и пропиловым участком влияет на селективные свойства сорбента. Атом азота этиламинового участка способен к образованию химических связей с ионами металлов как по обменному, так и по донорно-акцепторному механизму. Введение дополнительного донорного атома в функциональные группы полисилсесквиоксана позволяет увеличить число координационных связей и способствует образованию хелатных комплексов с ионами металлов, которые характеризуются высокими значениями констант устойчивости, что будет способствовать сорбционному извлечению ионов.

По сравнению с емкостями сорбентов из работ [**Ошибка! Закладка не определена., Ошибка! Закладка не определена.**] (ПСХМТ: 0,3 ммоль/г для  $Pd^{2+}$  и 0,15 ммоль/г для  $Pt^{4+}$ ), исследуемый нами материал имеет большую сорбционную емкость по отношению к ионам БМ: 0,33 ммоль/г для  $Pt^{4+}$  и 0,45 ммоль/г для  $Pd^{2+}$ . За счет введения в структуру сорбционного материала этиламинового участка удалось полуторакратно увеличить сорбцию ионов палладия (II).

В статическом режиме изучение сорбционных свойств синтезированного полисилсесквиоксана по отношению к  $Ag^+$  проводили с использованием аммиачно-ацетатного буферного раствора, содержащего следующие ионы металлов:  $Ag^+$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  и  $Ni^{2+}$ . Полученные зависимости сорбции ионов металлов от значения рН сорбционного раствора на ТКАЭАППСС представлены на рисунке 3.

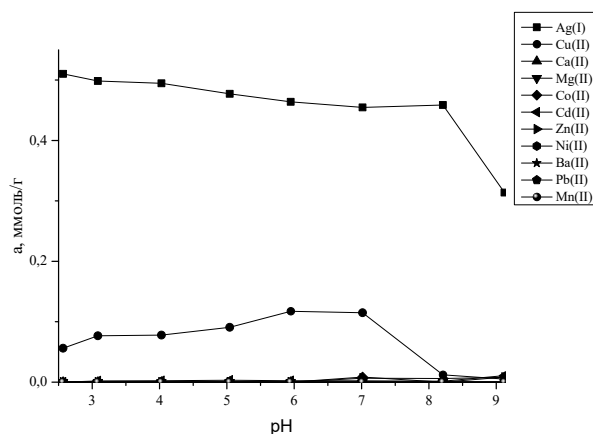


Рисунок 3 – Зависимость сорбции ионов металлов на ТКАЭАППСС от pH раствора: аммиачно-ацетатная буферная система;  $g_{\text{сорбента}}=0,0100$  г;  $d_{\text{зерна}}<0,071$  мм;  $C_{\text{Me}^{z+}}=10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>

$\text{Ag}^+$  извлекается во всем интервале значений pH, однако наибольший интерес представляет собой сорбция данного иона при  $\text{pH}<4$ , поскольку в этой области наблюдается наибольшее извлечение ионов металла. При значении  $\text{pH}>7$  наблюдается снижение сорбции  $\text{Cu}^{2+}$ , что связано с образованием устойчивых комплексов данных ионов с аммиаком.

С целью оценки мешающего действия  $\text{Cu}^{2+}$  и выбора значений pH, отвечающего наиболее полному извлечению  $\text{Ag}^+$ , проведен повторный эксперимент, в котором концентрации ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Ag}^+$  были увеличены в 2 и 4 раза соответственно.

С увеличением концентрации  $\text{Ag}^+$  увеличилась и сорбция данного иона на ТКАЭАППСС. Влияние  $\text{Cu}^{2+}$  на сорбцию  $\text{Ag}^+$  незначительно: ионы  $\text{Ag}^+$  сорбируются практически количественно, из чего следует вывод о большей избирательности ТКАЭАППСС по отношению к  $\text{Ag}^+$ , чем к  $\text{Cu}^{2+}$  и другим ионам металлов в растворе. Был выбран диапазон  $\text{pH}=1-2$  для проведения динамического варианта сорбции, поскольку в данной области pH наблюдалось наибольшее извлечение  $\text{Ag}^+$ .

Динамический вариант проведения сорбции устраняет необходимость разделения фаз после сорбции, что позволяет полностью автоматизировать весь процесс [4]. Также данный вариант позволяет установить обменные характеристики сорбционного материала, которые помогут определить применимость сорбента. На основании представленных выше результатов проведено сорбционное извлечение  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Au}^{3+}$  в динамическом режиме сорбции из модельного раствора при  $\text{pH}=1-2$  (для  $\text{Ag}^+$ ) и 6 (для  $\text{Au}^{3+}$ ) со скоростью пропускания раствора 2 см<sup>3</sup>/мин. Полученные выходные кривые сорбции ионов металлов представлены на рисунке 4.

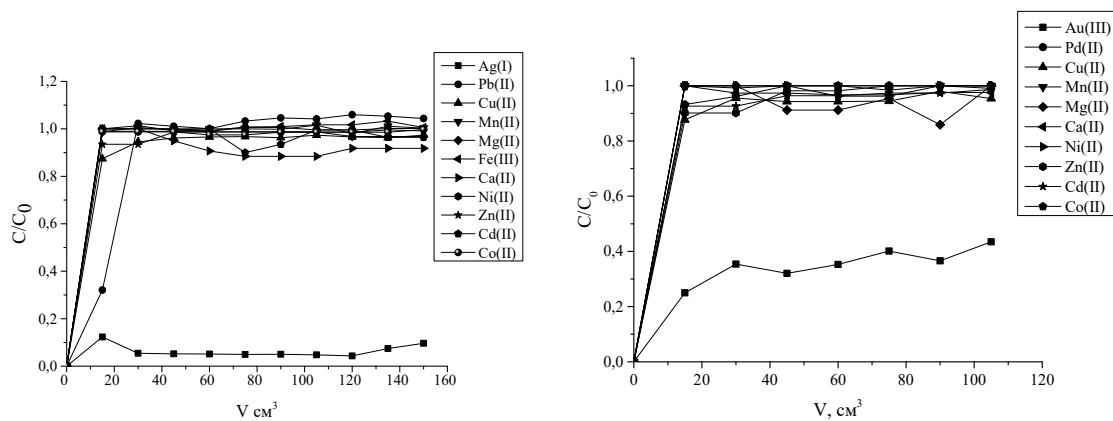


Рисунок 4 – Динамические выходные кривые сорбции ионов металлов из многокомпонентных растворов. а) Сорбция  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{pH}=1,6$  ( $\text{HNO}_3$ ); б) Сорбция  $\text{Au}^{3+}$ ,  $\text{pH}=6,0$  (аммиачно-ацетатный буферный раствор). ( $C_{\text{Me}^{z+}}=10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>;  $g_{\text{сорбента}}=0,1000$  г;  $0,071 < d_{\text{зерна}} < 0,1$  мм)

Сорбция  $\text{Ag}^+$  продолжается даже при пропускании 150 см<sup>3</sup> раствора, в отличие от других ионов металлов, что доказывает большой сорбционной емкости по отношению к  $\text{Ag}^+$ .

При сорбции золота (III) прорыв иона наблюдается уже в первой порции раствора, что не позволяет говорить о количественном извлечении ионов, это может быть вызвано тем, что равновесие между  $\text{Au}^{3+}$ –сорбент не успевает установиться и часть ионов не извлекается материалом. Увеличение извлечения можно повысить за счет понижения скорости пропускания раствора, что в последствии позволит более полно извлекать данный тип ионов из многокомпонентных растворов.

Суммарная степень десорбции  $\text{Ag}$  (I) после пропускания трех растворов элюентов (тиомочевинные растворы) достигает 90 %. Данное значение не является показателем эффективного извлечения компонента, т. к. оно составляет менее 98 %. В работе [5] удалось добиться количественной десорбции (99 %) при помощи раствора, содержащего 0,5 моль/дм<sup>3</sup> тиомочевины и 2,0 моль/дм<sup>3</sup>  $\text{HCl}$ , замена кислоты на соляную или увеличение концентрации серной кислоты в растворах для десорбции возможно позволит повысить степень извлечения серебра с поверхности ТКАЭАППСС. Выходные кривые позволяют говорить об избирательной сорбции  $\text{Ag}^+$  из многокомпонентной системы, что является основой для разработки методик по селективному концентрированию данного иона из растворов сложного состава.

Десорбция  $\text{Au}^{3+}$  аналогичными растворами тиомочевины и серной кислоты не превысила 11%, это может свидетельствовать о прочном связывании ионов с поверхностными группами сорбента, решением данной проблемы может

послужить изменению условий проведения десорбции (температура, концентрация тиомочевины).

Результаты экспериментов свидетельствуют о высоком сродстве ТКАЭАППСС к ионам  $Pt^{4+}$ ,  $Au^{3+}$ ,  $Ag^+$  и  $Pd^{2+}$  при сорбции из многокомпонентных растворов. Анализ полученных данных позволяет судить о том, что при использовании ТКАЭАППСС можно отделять ионы платиноидов от  $Au^{3+}$  и  $Ag^+$ , а также селективно извлекать  $Ag^+$  из многокомпонентных растворов позволяет динамический вариант концентрирования, даже в присутствии ионов меди (II).

#### **Библиографический список**

1) Birinci E., Gulfen M., Aydin A. O. Separation and recovery of palladium (II) from base metal ions by melamine–formaldehyde–thiourea (MFT) chelating resin // Hydrometallurgy. – 2009. – V. 95, № 1–2. – P. 15–21.

2) Неудачина Л. К., Голуб А. Я., Холмогорова А. С. Сорбционное извлечение палладия (II) модифицированными полисилоксанами // Журнал прикладной химии. – 2014. – Т. 87, № 7. – С. 920–927.

3) Неудачина Л. К., Голуб А. Я., Ялтук Ю. Г. и др. Сорбционные материалы на основе модифицированных полисилоксанов // Неорганические материалы. – 2011. – Т. 47, № 4. – С. 492–498.

4) Золотов Ю. А., Цизин Г. И., Моросанова Е. И. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов для целей химического анализа // Успехи химии. – 2005. – Т. 74. – № 1. – С. 41–66.

5) Asem A. Adsorption of silver(I) and gold(III) on resins derived from bithiourea and application to retrieval of silver ions from processed photo films // Hydrometallurgy. – 2005. – V. 80. – P. 98-106.