

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

На правах рукописи

ХОЛМОГорова Анастасия Сергеевна

**СОРБЦИОННО-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
ПАЛЛАДИЯ (II), ПЛАТИНЫ (IV) И СЕРЕБРА (I) С ПРИМЕНЕНИЕМ
ДИТИООКСАМИДИРОВАННОГО ПОЛИСИЛОКСАНА**

02.00.02 – Аналитическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель
кандидат химических наук, доцент
Неудачина Людмила Константиновна

Екатеринбург – 2016

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	12
1.1 Сорбционный метод как способ концентрирования благородных металлов	12
1.2 Комплексообразующие свойства палладия (II), платины (IV) и серебра (I).....	14
1.3 Сорбционное выделение и концентрирование благородных металлов с использованием сорбентов с серу- и азотсодержащими функциональными группами	17
1.4 Перспективы использования кремнийорганических сорбентов	26
1.5 Особенности применения рубеоноводородной кислоты в качестве модификатора для получения сорбционных материалов.....	30
1.6 Постановка задачи исследования.....	36
ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	39
2.1 Синтез и идентификация дитиооксамидированных полисилоксанов	39
2.2 Методики приготовления растворов	44
2.3 Используемая аппаратура	45
2.4 Методика спектрофотометрического определения ионов металлов	46
2.5 Методика атомно-абсорбционного определения ионов металлов.....	47
2.6 Методика атомно-эмиссионного определения ионов металлов.....	47
2.7 Методика проведения сорбционных экспериментов в статических условиях	48
2.8 Методика проведения сорбционных экспериментов в динамических условиях	49
ГЛАВА 3 СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИСИЛОКСАНОВ	50
3.1 Влияние природы буферного раствора на сорбцию ионов металлов дитиооксамидированным полисилоксаном из индивидуальных растворов.....	50
3.2 Влияние pH раствора на сорбцию ионов металлов дитиооксамидированным полисилоксаном из многокомпонентных систем.....	65
3.3 Влияние концентрации привитых групп на селективные свойства дитиооксамидированного полисилоксана	73
3.4 Исследование кинетики сорбции ионов металлов на дитиооксамидированном полисилоксане из многокомпонентных растворов	79

3.5 Построение изотерм сорбции ионов металлов на модифицированных полисилоксанах.....	83
3.6 Изучение структуры дитиооксамидных комплексов с ионами металлов в фазе сорбента методом ИК-спектроскопии.....	94
3.7 Особенности сорбции платины (IV) на дитиооксамидированном полисилоксане. Исследование поверхности полисилоксанов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.....	98
3.8 Изучение десорбции ионов металлов с поверхности сорбентов в статических условиях.....	102
ГЛАВА 4 ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ДИТИООКСАМИДИРОВАННЫХ ПОЛИСИЛОКСАНОВ В ДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ.....	105
4.1 Влияние кислотности среды на сорбцию металлов в динамическом режиме.....	105
4.2 Извлечение благородных металлов из индивидуальных растворов в динамических условиях.....	107
4.3 Изучение конкурентной сорбции ионов металлов в динамическом режиме.....	116
4.4 Изучение регенерационных свойств поверхности дитиооксамидированного полисилоксана в динамических условиях.....	122
ГЛАВА 5 ПРИМЕНЕНИЕ ДИТИООКСАМИДИРОВАННОГО ПОЛИСИЛОКСАНА В ПРАКТИКЕ АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ.....	124
5.1 Разработка способа извлечения палладия (II) с применением дитиооксамидированного полисилоксана.....	124
5.2 Разработка сорбционно-спектроскопической методики определения палладия (II) в водных растворах.....	128
5.2.1 Исследование сорбции платиновых металлов из солянокислых растворов.....	128
5.2.2 Выбор способа определения палладия (II).....	131
5.2.3 Исследование влияния скорости пропускания раствора на степень извлечения палладия (II) в динамических условиях.....	136
5.2.4 Результаты определения палладия (II) в водных растворах.....	138
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	140
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	143
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	145

ПРИЛОЖЕНИЕ А – ИК-спектры диффузного отражения дитиооксамидированных полисилоксанов с различными концентрациями привитых групп	171
ПРИЛОЖЕНИЕ Б – ИК-спектры диффузного отражения дитиооксамидированных полисилоксанов после сорбции ионов металлов	172
ПРИЛОЖЕНИЕ В – Методика измерений массовой концентрации палладия в водных растворах сорбционно-атомно-абсорбционным методом	173

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Наличие у благородных металлов: палладия, платины и серебра комплекса уникальных свойств определило их важное место в различных областях промышленности. В связи с этим в настоящее время все больше усилий предпринимается для развития технологии извлечения данных металлов из минерального сырья и промышленных отходов.

Сложности, связанные с относительно низкими концентрациями металлов в этих объектах на фоне сопутствующих макрокомпонентов, обуславливают целесообразность применения сорбционного метода концентрирования. Для концентрирования следовых количеств благородных металлов применяют комплексообразующие сорбенты, поскольку они позволяют не только быстро и полно извлекать ценные составляющие, но и отделять их от матричных компонентов.

Перспективным классом комплексообразующих сорбентов являются материалы на полисилоксановой матрице. Они отличаются высокой химической и термической устойчивостью, не подвержены набуханию и обладают высокой скоростью установления равновесия. Кроме того, способ их синтеза – "золь-гель" метод – характеризуется рядом преимуществ: это простой одностадийный процесс, который позволяет иммобилизовать на поверхности одновременно несколько функциональных групп. При этом обменная емкость синтезируемых данным способом сорбентов вполне сопоставима с емкостью органических полимеров.

Классический подход к синтезу сорбционных материалов для селективного извлечения серебра (I), платины (IV) и палладия (II) основан на введении азот- и серусодержащих реагентов в структуру полимерной матрицы. Одним из таких реагентов является дитиооксамид (рубеноводородная кислота). Закрепление групп рубеноводородной кислоты на поверхности полисилоксана придает модифицированному сорбенту комплексообразующие свойства и создает возможности для образования хелатных циклов с участием иона металла и тиольных и аминогрупп, что должно приводить к высоким значениям коэффициентов разделения.

Работа выполнялась при финансовой поддержке Правительства Свердловской области и РФФИ (грант № 13-03-96086 p_урал_a и грант № 16-03-00292 мол_a) и стипендии Губернатора Свердловской области.

Степень научной разработанности темы

Сорбционному концентрированию серебра (I), платины (IV) и палладия (II) посвящено немалое количество оригинальных публикаций. Несмотря на широкий спектр предлагаемых сорбентов, одной из главных проблем является создание селективных материалов, использование которых позволило бы эффективно выделять благородные металлы из сложных систем.

Кроме того, по причине близости физико-химических свойств выделение индивидуальных ионов благородных металлов по-прежнему является трудной аналитической задачей.

Закрепление групп рубановодородной кислоты на поверхности сорбентов с целью улучшения их избирательных свойств исследовалось в ограниченном количестве публикаций. В абсолютном большинстве этих исследований сорбция благородных металлов проводилась из однокомпонентных растворов. Крайне мало работ, посвященных изучению конкурентной сорбции. Отсутствует информация о свойствах дитиооксидированных сорбентов на полисилоксановой матрице. Необходимо отметить, что исследования сорбции благородных металлов на модифицированных полисилоксанах также ранее практически не проводились.

Цель работы заключалась в комплексном исследовании сорбционных свойств функционализированных полисилоксанов с привитыми группами рубановодородной кислоты по отношению к переходным и щелочноземельным металлам и установление условий селективной сорбции для разработки сорбционно-спектроскопических методик определения благородных металлов.

Для достижения поставленной цели решался ряд **задач**:

1. Выявление закономерностей влияния различных факторов (кислотности среды, природы буферного раствора, концентрации привитых групп), определяющих возможность применения дитиооксидированных полисилоксанов (ДТОАП) в статических условиях для разделения и концентрирования серебра (I), платины (IV), палладия (II), меди (II), никеля (II), кобальта (II), марганца (II), кадмия (II),

свинца (II), цинка (II), кальция (II) и магния (II) при индивидуальном и совместном присутствии в растворе.

2. Определение времени достижения сорбционного равновесия и исследование влияния равновесной концентрации комплексообразователя на возможность селективного извлечения следовых количеств серебра (I), платины (IV), палладия (II) на ДТОАП.

3. Разработка способа извлечения палладия (II) в статических условиях с применением дитиооксамидированного полисилоксана.

4. Разработка вариантов концентрирования серебра (I), платины (IV) и палладия (II) из индивидуальных растворов в динамических условиях на дитиооксамидированных полисилоксанах с различной степенью модифицирования.

5. Выявление условий селективного извлечения ионов благородных металлов в динамических условиях в зависимости от степени модифицирования дитиооксамидированного полисилоксана и кислотности среды.

6. Исследование путей регенерации дитиооксамидированных полисилоксанов после сорбционного концентрирования ионов металлов в статических и динамических условиях.

7. Разработка методики сорбционно-атомно-абсорбционного определения палладия (II) в водных растворах с применением дитиооксамидированного полисилоксана.

Научная новизна

1. Впервые определены интервалы кислотности среды, отвечающие наибольшей степени извлечения серебра (I), палладия (II), платины (IV), меди (II), кобальта (II), никеля (II), цинка (II), марганца (II), кадмия (II), магния (II), кальция (II) и свинца (II) при сорбции из индивидуальных растворов на дитиооксамидированных полисилоксанах. Установлено увеличение сорбции ионов металлов с повышением концентрации привитых групп на поверхности сорбента.

2. Определены условия селективного количественного выделения ионов палладия (II) и серебра (I) из растворов сложного состава при конкурентной сорбции в присутствии ионов неблагородных металлов.

3. Рассчитаны значения сорбционной емкости дитиооксамидированных полисилоксанов по ионам серебра (I), платины (IV) и палладия (II). Установлено время достижения сорбционного равновесия для ионов благородных металлов.

4. Доказано, что извлечение ионов благородных металлов на дитиооксамидированных полисилоксанах происходит за счет образования связей с атомами азота и серы функциональных групп. Впервые с применением метода РФЭ-спектроскопии установлено, что в процессе сорбции платина (IV) восстанавливается до платины (II).

5. Разработан способ селективного концентрирования палладия (II) из многокомпонентных систем с применением ДТОАП со степенью модифицирования 0.3. Оформлена заявка на выдачу патента на изобретение: "Способ извлечения палладия с помощью полисилоксана" (регистрационный номер 2016110278 от 21.03.2016 г.).

6. Выявлены закономерности влияния степени дитиооксамидирования полисилоксана на значения динамической обменной емкости до проскока и полной динамической обменной емкости ДТОАП по ионам серебра (I), платины (IV) и палладия (II).

7. Показано, что применение динамического варианта сорбции позволяет селективно извлекать серебро (I) на дитиооксамидированном полисилоксане и разделять палладий (II) и платину (IV) при сорбции из многокомпонентных систем.

8. Разработана и аттестована методика сорбционно-атомно-абсорбционного определения массовой концентрации палладия (II) в водных растворах. Свидетельство об аттестации № 251.0092/01.00258/2016 от 27.06.2016 г. выдано Федеральным государственным унитарным предприятием "Уральский научно-исследовательский институт метрологии".

Теоретическая и практическая значимость работы

Комплексное исследование сорбционных свойств дитиооксамидированных полисилоксанов позволило установить, что данные сорбенты селективно извлекают ионы благородных металлов из растворов сложного состава. Полученные результаты могут использоваться для разработки методик определения серебра (I) и палладия (II) в реальных объектах с предварительным концентрированием на

дитиооксамидированном полисилоксане и последующем их определении различными физико-химическими методами.

Разработан способ селективного концентрирования палладия (II) из многокомпонентных систем на дитиооксамидированном полисилоксане. Оформлена заявка на изобретение: "Способ извлечения палладия с помощью полисилоксана", регистрационный номер 2016110278 от 21.03.2016 г.

Разработана и аттестована методика сорбционно-атомно-абсорбционного определения массовой концентрации палладия (II) в водных растворах в динамических условиях с применением дитиооксамидированного полисилоксана. Диапазон определяемых концентраций палладия составляет 0.01–1.0 мг/дм³. ФГУП "УНИИМ" выдано свидетельство об аттестации методики измерений № М.251.0092/01.00258/2016 от 27.06.2016 г.

Методология и методы исследования

Структура и комплексообразующие свойства дитиооксамидированных полисилоксанов исследованы физико-химическими методами: элементным анализом, ИК-Фурье-спектроскопией и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией. Термогравиметрическим методом исследована термическая устойчивость синтезированных сорбентов. Удельную поверхность дитиооксамидированных полисилоксанов определяли методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота.

Содержание ионов металлов в водных растворах определяли методами комплексонометрического титрования, атомно-абсорбционной спектроскопии и атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой.

Исследование селективных свойств и определение статической обменной емкости дитиооксамидированных полисилоксанов проводили методом ограниченного объема.

Положения, выносимые на защиту:

1. Обоснование выбора кислотности среды и природы буферного раствора при концентрировании и разделении серебра (I), платины (IV), палладия (II), меди (II), никеля (II), кобальта (II), марганца (II), кадмия (II), свинца (II), цинка (II), кальция (II), магния (II) из индивидуальных и многокомпонентных растворов в статических

условиях дитиооксамидированными полисилоксанами с различным содержанием привитых групп.

2. Результаты исследования механизма и кинетики сорбции металлов из многокомпонентных систем на модифицированных полисилоксанах.

3. Обоснование условий селективного извлечения палладия (II) дитиооксамидированным полисилоксаном из многокомпонентных растворов в статических условиях. Способ извлечения палладия (II) из водных растворов с помощью модифицированного полисилоксана.

4. Закономерности сорбции исследуемых металлов на дитиооксамидированных полисилоксанах с различным содержанием привитых групп в динамических условиях при индивидуальном и совместном присутствии в растворе.

5. Аттестованная методика сорбционно-атомно-абсорбционного определения массовой концентрации палладия (II) в водных растворах с предварительным концентрированием на дитиооксамидированном полисилоксане.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность полученных в диссертации результатов подтверждается использованием современных аттестованных методов измерений. Определение содержания металлов в растворах до и после сорбции осуществлялось с применением современного спектроскопического оборудования. Рассчитанные параметры сорбции характеризуются хорошей воспроизводимостью, а полученные закономерности извлечения ионов металлов хорошо согласуются с литературными данными. Правильность результатов определения содержания ионов металлов в анализируемых растворах обоснована использованием Государственных стандартных образцов.

Основные результаты диссертационной работы доложены на IV Всероссийском симпозиуме "Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии" (Краснодар, 2014 г.), IV и V Международных конференциях "Техническая химия. От теории к практике" (Пермь, 2014 и 2016 гг.), II Международной научно-технической конференции магистрантов, аспирантов и молодых ученых "Химия в федеральных университетах" (Екатеринбург, 2014 г.), Всероссийской конференции "Теория и практика хроматографии" (Самара, 2015 г.), Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии (Краснодар, 2015 г.), VI Региональной конференции "Органические реагенты в практике химического анализа объектов окружающей

среды" (Пермь, 2015 г.), VI Всероссийской молодежной научно-технической конференции "Наукоемкие химические технологии" (Москва, 2015 г.), III International conference of promising and upcoming young scientists "Chemistry in the Federal Universities" (Екатеринбург, 2015 г.), XX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 2016 г.), IV Всероссийской научной конференции "Теоретические и экспериментальные исследования процессов синтеза, модификации и переработки полимеров" (Уфа, 2016 г.), XXI Международной Чернявской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов (Верхняя Пышма, 2016 г.).

ФГУП "УНИИМ" выдано свидетельство об аттестации методики измерений массовой концентрации палладия (II) в водных растворах атомно-абсорбционным методом с предварительным концентрированием на дитиооксимирированном полисилоксане.

Личный вклад автора заключался в поиске и анализе литературных данных по теме диссертационной работы, проведении экспериментальных исследований, обработке и обсуждении полученных результатов, подготовке публикаций.

Публикации

По результатам диссертационной работы опубликовано 14 научных работ, из них 2 статьи в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК, 4 работы в сборниках трудов и материалов и 8 тезисов докладов всероссийских и международных конференций.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения и списка литературы из 258 библиографических ссылок. Текст работы изложен на 190 страницах, включает 41 рисунок, 39 таблиц и 3 приложения.

ГЛАВА 1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Сорбционный метод как способ концентрирования благородных металлов

Прошедший XX век ознаменовался развитием и достижением значительных успехов в научной сфере: развитие производства катализаторов, нефтеперерабатывающей и атомной промышленности, полупроводниковой, микропроцессорной и ракетной техники [1, 2]. Все перечисленные достижения стали осуществимы благодаря внедрению благородных металлов и соединений на их основе в сферу промышленного использования.

Кроме того, существенный вклад они внесли в развитие медицины: серебро нашло применение в качестве активного компонента дезинфицирующих средств [3], а координационные соединения платины и палладия (например, *цис*-диаминдихлорплатина (II)) обладают антиканцерогенными свойствами, в результате чего стало возможным получение лекарственных препаратов на их основе для лечения злокачественных образований [4].

В последние годы в свете бурного развития нефтехимической и автомобильной промышленности потребление драгоценных металлов неуклонно растет, в то время как источники их в земной коре становятся менее доступными [5]. С целью сокращения разрыва между спросом и предложением на благородные металлы, в настоящее время все больше усилий предпринимается для развития технологии извлечения ценных компонентов из промышленных отходов и вторичного сырья, к которым относятся отработанные катализаторы, электронные устройства, фиксажные растворы и многое другое [6–9].

Вместе с тем одной из важных с экологической точки зрения проблем является выброс и накопление серебра, платины и палладия в окружающей среде. Высокие концентрации серебра в окружающей среде могут привести к серьезному ущербу в наземных и водных экосистемах [10, 11]. Накапливаясь в человеческих органах, оно оказывает негативное воздействие на организм [12–16]. Попадая в организм, платина и палладий могут вызывать очень сильную аллергическую реакцию. Платиновые металлы, находящиеся в автомобильных каталитических конвертерах, из-за истирания каталитической поверхности выбрасываются в атмосферу и загрязняют

дороги и прилегающие зоны. Эти частицы имеют размер порядка 1–2 мкм и могут глубоко проникать в легкие человека и оказывать токсическое действие [17].

В связи с вышеперечисленным в настоящее время важной задачей является контроль за выбросом даже следовых количеств благородных металлов в окружающую среду.

Применение спектроскопических методов обнаружения малых концентраций благородных металлов в объектах окружающей среды, в промышленных, геологических и биологических образцах во многих случаях невозможно. Многочисленные помехи, связанные с ограниченной чувствительностью и невысокой селективностью в результате наложения сигналов матричных компонентов анализируемой пробы на базовые линии, ограничивают прямое применение, например, АЭС-ИСП (атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой) для определения содержания металлов в сложных материалах [18–20].

Сложности анализа, связанные с относительно низкими концентрациями металлов и влиянием сопутствующих компонентов в различных объектах, обуславливают целесообразность применения предварительной стадии концентрирования и отделения аналита от макрокомпонентов пробы.

С начала 60-х годов XX столетия задачи концентрирования малых количеств элементов из руд и вторичного сырья: радиодеталей, отходов электротехнической и электронной промышленности, блоков управления военной техникой, катализаторов и др. на фоне сопутствующих компонентов решались с помощью электролитического осаждения [21], метода жидкостной экстракции [22–27], осаждения [28, 29] и соосаждения [30], а также твердофазной экстракции (ТФЭ) [31, 32].

Прочное положение в химической технологии получения драгоценных металлов занял метод твердофазной экстракции (сорбции), основанный на распределении гидрофобных координационных соединений металлов между жидкой и твердой фазами [33].

Сорбционный метод получил широкое применение в промышленной деятельности особенно в последние два десятилетия. Обладая рядом преимуществ, он позволяет достаточно полно извлекать ценные составляющие из растворов сложного солевого состава, которые образуются при переработке минерального сырья: концентратов, руд, сплавов и др. [2]. Кроме того, данный метод концентрирования

является относительно нетрудоемким и при этом обеспечивает достаточно высокие коэффициенты концентрирования вещества [34, 35].

В отличие от жидкостной экстракции сорбция не требует использования больших количеств дорогостоящих растворителей и растворов экстрагентов. Кроме того, отличительной особенностью данного метода является возможность многократного использования сорбционного материала для осуществления нескольких циклов концентрирования, а также легкость в разделении фаз [36]. Широкому распространению сорбции также способствовало то обстоятельство, что концентрирование реализуется обычно при комнатной температуре и существует возможность полностью автоматизировать весь цикл анализа, включая стадию пробоподготовки [37].

Еще одним важным достоинством сорбционного метода является наличие большого количества сорбционных материалов с широкими возможностями для осуществления функционализации. Модифицирование поверхности матрицы давно исследуется для решения проблемы селективного извлечения металлов из многокомпонентных растворов [38–40]. На сегодняшний день метод сорбционного концентрирования нашел широкое применение для извлечения следовых количеств благородных металлов и устранения мешающего влияния компонентов матричного раствора.

Таким образом, сорбционный метод концентрирования с применением твердых носителей является эффективным и перспективным методом извлечения благородных металлов, таких как серебро, платина и палладий.

1.2 Комплексообразующие свойства палладия (II), платины (IV) и серебра (I)

При разработке аналитических методов определения благородных металлов необходимо учитывать особенности строения и химии координационных соединений этих элементов. Следует отметить, что палладий (II), платина (IV) и серебро (I) обладают разными степенями окисления, зарядами и также комплексообразующими свойствами, а поэтому существенно различается их состояние в сорбционных растворах.

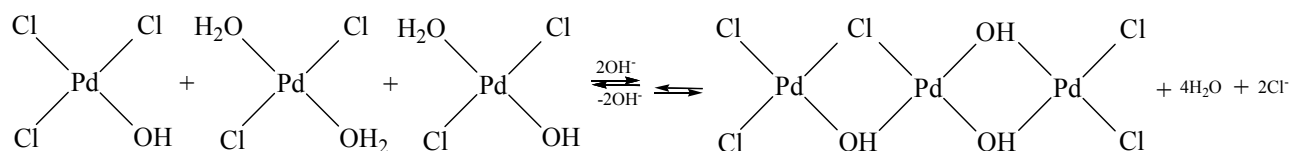
Исследуемые металлы образуют устойчивые координационные соединения с широким рядом лигандов, причем особенностью большинства соединений

платиновых металлов является их кинетическая инертность. Во многих случаях для селективного извлечения того или иного компонента необходимо перевести его в химически активную форму, либо, как в случае платиновых металлов, варьируя условия, можно повысить избирательность сорбции путем перевода иона в инертную форму.

Химия координационных соединений платиновых металлов весьма разнообразна по сравнению с комплексами серебра (I). Платина и палладий могут находиться в растворе в различных степенях окисления, в виде различных комплексных соединений или продуктов гидролиза; их соединения могут быть мооядерными или присутствовать в виде димеров, тримеров и т.д. [41].

Металлы платиновой группы и серебро в результате растворения, например, отработанных катализаторов, сплавов или порошков чаще всего находятся в анализируемом растворе в виде хлоридных комплексов [1, 9]. По этой причине необходимо более подробно рассмотреть особенности строения и термодинамические характеристики данных координационных соединений.

В кислой среде палладий и платина могут проявлять степени окисления +2 и +4. При концентрации хлорид-ионов более 1 моль/дм³ платина (II) и палладий (II) находятся в растворе в виде $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ и $[\text{PdCl}_4]^{2-}$. При подщелачивании хлоридные комплексы палладия (II) в водных растворах легко аквагируются и гидролизуются, в отличие от $[\text{PtCl}_4]^{2-}$. Хлоридные комплексы платины (II) обладают кинетической инертностью, в результате чего труднее вступают в реакции внутрисферного замещения лиганда [42]. В работах [43–45] указано, что в среде близкой к нейтральной палладий (II) существует в растворе в виде полиядерных комплексов; ниже приведен пример образования такого соединения:



Значения общих констант устойчивости $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ и $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ лежат в интервалах $1.3 \cdot 10^{11}$ – $1.7 \cdot 10^{12}$ [46–49] и $1.7 \cdot 10^{12}$ – $3.97 \cdot 10^{16}$ [50], соответственно.

Сведения о термодинамических характеристиках хлорокомплексов платины и палладия в степени окисления +4 ограничены. В работе [51] упоминается, что в

растворах с высокой концентрацией хлорид-ионов (>1.0 моль/дм³) платина (IV) образует очень устойчивые и кинетически инертные комплексы состава $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, общая константа устойчивости $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ по некоторым данным достигает значения $7.9 \cdot 10^{33}$ [52], в отличие от $[\text{PdCl}_6]^{2-}$.

Соединения палладия (IV) очень неустойчивы: в водной среде происходит внутримолекулярное окисление хлорокомплексов металла и восстановление палладия (IV) до палладия (II) с выделением хлора. Для стабилизации $[\text{PdCl}_6]^{2-}$ в раствор добавляют сильный окислитель, например хлор [42]. Значение константы устойчивости данного комплекса в литературе не приводится.

Серебро (I) в водных растворах существуют в виде Ag^+ , в присутствии хлорид-ионов оно образует малорастворимую соль состава AgCl , произведение растворимости которой достигает значения $1.78 \cdot 10^{-10}$. Но при высоких концентрациях хлорид-ионов (>0.1 моль/дм³) в растворе начинает образовываться комплексный анион $[\text{AgCl}_2]^-$, а при их содержании более 1.5 моль/дм³ преобладает комплекс $[\text{AgCl}_4]^{3-}$, константа устойчивости которого составляет $2 \cdot 10^5$ [53].

В щелочной среде благородные металлы прочно связываются с молекулами аммиака с образованием аммиачных комплексов высокой устойчивости, об этом свидетельствуют соответствующие значения констант: для $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ оно составляет порядка $2 \cdot 10^{35}$ [54]. Как и в случае хлорокомплексов, аммиакаты палладия (IV) неустойчивы и в водных растворах восстанавливаются до $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Авторам [54] удалось рассчитать значение константы устойчивости последнего соединения, которое составило около $1 \cdot 10^{30}$.

Сведения об аммиачных комплексах платины (IV) крайне ограничены. Указано лишь, что аммиакаты платины (IV) получают реакцией внутрисферного замещения лигандов на аммиак [55].

Аммиакаты серебра (I) изучены более подробно, по сравнению с комплексами платиновых металлов; известны значения общей и ступенчатых констант образования комплексных соединений. Для $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ значение достигает $1.6 \cdot 10^7$ [53, 56].

Необходимо отметить, что устойчивость комплексов серебра (I) значительно ниже, чем платины (II, IV) и палладия (II). Это указывает на то, что платиновые металлы будут сильнее удерживаться в сорбционном растворе за счет образования координационных соединений, однако необходимо учитывать, что по сравнению с

платиной (II, IV) комплексы палладия (II) являются кинетически активными и могут вступать в реакции замещения лигандов. Приведенные литературные данные позволяют в ряде случаев предсказать поведение ионов благородных металлов в сорбционных системах.

Далее рассмотрим различные сорбционные материалы, применяемые для извлечения исследуемой группы металлов.

1.3 Сорбционное выделение и концентрирование благородных металлов с использованием сорбентов с серу- и азотсодержащими функциональными группами

Сорбционному извлечению и концентрированию палладия (II), платины (IV) и серебра (I) посвящено множество оригинальных исследований.

К примеру, для извлечения и концентрирования благородных металлов в некоторых работах [57–61] предложено использование сорбентов природного происхождения, к которым относят угли, различные виды водорослей, цеолиты, фруктовые косточки и т. д. Данная группа сорбционных материалов привлекает внимание ученых доступностью, низкой себестоимостью и легкостью их утилизации. Но по ряду причин, среди которых необходимо отметить низкую избирательность в извлечении конкретного металла, захват маточного раствора и сложности в установлении механизма сорбционного процесса, эти сорбенты малоприменимы.

Описанные недостатки природных сорбентов устраняются модифицированием поверхности твердых носителей различными по природе и составу функциональными группами. Выбор модифицирующего реагента определяется принадлежностью исследуемых ионов металлов к той или иной группе элементов. Серебро (I), платина (IV) и палладий (II), вследствие положения соответствующих элементов в нижней части периодической системы, имеют большой радиус и легко поляризуются, что, согласно теории Пирсона [62], указывает на их принадлежность к мягким кислотам. По этой причине для извлечения драгоценных металлов в большинстве случаев применяются сорбенты, модифицированные азот- и/или серусодержащими функциональными группами, что обусловлено их высоким сродством к мягким (S-лигандам) и несколько более жестким (N-лигандам) основаниям Льюиса.

В первую очередь рассмотрим более подробно азотсодержащие сорбционные материалы, применяемые для концентрирования благородных металлов.

По сравнению с палладием (II) и платиной (IV) количество работ, посвященных изучению сорбции серебра (I) на азотсодержащих сорбентах, крайне мало. Некоторые представители данной группы сорбционных материалов, применяемые для концентрирования платиновых металлов, приведены в таблице 1.1.

Анализ приведенных в таблице 1.1 литературных данных показывает, что азотсодержащие сорбционные материалы чаще применяются для извлечения металлов в кислой среде [63–74]. Это говорит о том, что в данных случаях сорбция идет по механизму ионного обмена: в кислых средах атом азота легко протонируется, что определяет его возможности к обмену. Безусловно, положительной стороной ионообменных материалов является высокая скорость установления равновесия, что позволяет использовать их в динамическом варианте сорбции, как, например, в случае силикагеля, модифицированного дипиридином и аминопропильными группами [66, 67]. Однако в большинстве представленных работ (таблица 1.1) сорбция платиновых металлов осуществлялась из их индивидуальных растворов [64, 72–74], а оптимальный интервал кислотности среды был выбран авторами на основании количественного извлечения металла; о возможности применения того или ионного сорбента для избирательного извлечения благородного металла упоминается лишь в нескольких работах. Только в работах [31, 63, 65] указано, что селективное извлечение палладия (II) из многокомпонентных растворов достигается в процессе сорбции на смоле Amberlite XAD-16, силикагеле, модифицированном азогидразонными фрагментами и полисилоксане, модифицированном макроциклическим полиэфиром. Или, как в случае [68], применение активированного угля, модифицированного этил-3-(2-аминоэтиламино)-2-хлорбут-2-еновой кислотой, позволяет осуществлять групповое извлечение платины (IV) и палладия (II) на фоне сопутствующих переходных металлов. Но нет упоминаний о возможности разделения платиноидов и выделения их в чистом виде.

Таблица 1.1 – Основные сорбционные характеристики азотсодержащих сорбентов, применяемых для извлечения палладия (II) и платины (IV)

Сорбент	Сорбционная емкость, ммоль/г		Условия концентрирования	Источник
	Pd (II)	Pt (IV)		
1	2	3	4	5
Силикагель, модифицированный диметилглиоксимом	0.038	Нет данных	Цитратный буферный раствор, количественное извлечение при pH 3.0–5.0	[63]
Силикагель, модифицированный азогидразонными фрагментами	Нет данных	Нет данных	Pd (II): pH 1.0–7.0 Pt (IV): pH 2.0–3.5 Сорбционное равновесие устанавливается в течение 10 минут.	[64]
Полисилоксан, модифицированный макроциклическим полиэфиром дис-ди(аминоциклогексил)-18-краун-6	0.783	Нет данных	0.1 М HNO ₃	[65]
Силикагель, модифицированный аминопропильными группами	1.362	Нет данных	Цитратный и фосфатный буферные растворы pH 5.0–7.0.	[66]
Силикагель, модифицированный дипиридином	>0.733	Нет данных	Фосфатный буферный раствор pH 6.0–8.0.	[67]
Активированный уголь, модифицированный этил-3-(2-аминоэтиламино)-2-хлорбут-2-еновой кислотой	0.864	0.645	В интервале pH 1.0–6.0 наблюдается количественная сорбция благородных металлов.	[68]
Танин, модифицированный тетраэтиленпентаминными группами	1.76	1.48	0.5 М HCl. Время контакта фаз 30 минут для Pd (II) и 60 минут для Pt (IV).	[69, 70]

Продолжение табл. 1.1

1	2	3	4	5
Amberlite XAD-16 Сополимер стирола и дивинилбензола, модифицированный аминоксусной кислотой	0.334	Нет данных	Предел обнаружения металла в анализируемом растворе 0.051 мг/дм ³ .	[31]
Amberlite IRC 718 Сополимер стирола и дивинилбензола, модифицированный группами иминодиуксусной кислоты	0.549	0.340	Солянокислый раствор pH 1.0.	[71]
Purolite A-830 Полидивинилбензол, модифицированный диметиламинными группами	3.35	Нет данных	Сорбция из солянокислых и азотнокислых растворов. Модельный раствор.	[72]
Хитозан, модифицированный L-лизином	1.028	0.663	Солянокислый раствор pH 1.0 для Pt (IV) и pH 2.0 для Pd (II). Время контакта фаз 50 минут. Скорость пропускания раствора 1 см ³ /мин.	[73]
Хитозан, модифицированный этилендиаминными группами	1.30	0.87	Солянокислый раствор pH 2.0. Время контакта фаз 40 минут для Pd (II) и 20 минут для Pt (IV).	[74]

Кроме того, в процессе ионного обмена на сорбцию оказывает большое влияние химическая форма иона металла, это объясняет относительно невысокое значение сорбционной емкости по платине (IV) и палладию (II) азотсодержащих сорбентов (таблица 1.1) по сравнению с комплексообразующими сорбционными материалами (таблица 1.2).

Таким образом, несмотря на то, что данная группа сорбентов обладает высокой кинетикой, и они применимы для динамического варианта сорбции, из-за низкой селективности и невысокой сорбционной емкости по ионам благородных металлов N-содержащие сорбенты применяются не часто.

С целью повышения избирательности сорбции и увеличения сорбционной емкости сорбента на поверхности твердой матрицы закрепляют группы, способные образовывать координационные соединения с ионами металлов. Так, для улучшения селективных свойств поверхность твердых носителей модифицируют группами, содержащими донорные атомы азота и серы. Введение дополнительно S-лигандов в структуру N-содержащих сорбентов приводит к получению сорбционных материалов с несколькими центрами сорбции, в результате чего сорбция может осуществляться как по механизму ионного обмена, так и с образованием координационных связей между функциональными группами и ионами металлов [75].

Известно, что S- и N-лиганды более прочно связывают драгоценные, чем другие переходные металлы, по причине того, что с точки зрения пространственной структуры 4d- и 5d-орбитали серебра (I), платины (IV) и палладия (II) лучше перекрываются с электронными орбиталями лигандов, чем с 3d-орбиталями [76]. Это, в свою очередь, ведет к образованию устойчивых комплексов с функциональными группами, что благоприятно сказывается на селективности данных сорбентов в отношении благородных металлов.

В таблице 1.2 приведены результаты исследований сорбционных свойств комплексообразующих сорбентов с N- и S-донорными атомами, применяемых для извлечения серебра (I), платины (IV) и палладия (II).

Сравнительный анализ таблиц 1.1 и 1.2 показывает, что направленная модификация поверхности твердых носителей S- и N-содержащими функциональными группами приводит к улучшению сорбционных свойств сорбентов по отношению к благородным металлам по сравнению с N-содержащими.

Таблица 1.2 – Основные сорбционные характеристики азот- и серусодержащих сорбентов, применяемых для извлечения палладия (II), платины (IV) и серебра (I)

Сорбент	Сорбционная емкость, ммоль/г			Условия концентрирования	Источник
	Pd (II)	Pt (IV)	Ag (I)		
1	2	3	4	5	6
Силикагель, модифицированный цистеином	0.81	0.75	Нет данных	Сорбционное равновесие устанавливается в течение 10 минут для Pt (IV) и в течение 5 минут для Pd (II). pH 0.1–2.0 М HCl.	[77]
Силикагель, модифицированный дифенил-кетонмоноотиосемикарбазоном	0.73	Нет данных	Нет данных	Ацетатный буферный раствор pH 4.0–5.0.	[78]
Силикагель, модифицированный 2-меркаптобензотиазолом	0.169	0.033	Нет данных	Кислотность раствора 6 М HCl–pH 5.0.	[79]
Силикагель, модифицированный дипропилдисульфидными группами	0.40	Нет данных	Нет данных	Кислотность раствора 4 М HCl–pH 4.0.	[80]
Силикагель, модифицированный тиофен-2-карбальдегидными группами	0.046	Нет данных	Нет данных	Ацетатный буферный раствор pH 2.0–8.0. Время установления сорбционного равновесия 1 минута.	[81]
Силикагель, модифицированный тиомочевинной	Нет данных	0.394	Нет данных	pH 2.8 . Скорость пропускания раствора 5 см ³ /мин.	[82]

Продолжение табл. 1.2

1	2	3	4	5	6
Силикагель, модифицированный 2-[(2-(триэтоксисилил)этил)тио]анилином	0.64	Нет данных	Нет данных	0.1–5.0 М HCl.	[83]
Силикагель, модифицированный [(2-(триэтоксисилил)этил)тио]бензолом	0.36	Нет данных	Нет данных		
Кремнезем, модифицированный тиольными группами	Нет данных	1.19	Нет данных	Солянокислый раствор pH 2.0. Время установления равновесия 48 часов.	[84]
Хитозан, модифицированный 2-меркаптобензимидазолом	0.180	Нет данных	Нет данных	pH 2.0–3.0.	[85]
Хитозан, модифицированный дитиоокарбаматом	Нет данных	Нет данных	3.60	pH 2.0–9.0.	[86]
Хитозан, модифицированный группами тиомочевины	2.54	Нет данных	Нет данных	Солянокислый раствор pH 2.2.	[87]
	3.2	1.8	Нет данных	Солянокислый раствор pH 2.0.	[88]
Меламинформальдегидная смола с тиомочевинными группами	0.144	Нет данных	0.56	Солянокислый раствор pH 4.0.	[89, 90]
Целлюлоза, модифицированная 2-меркаптобензотиазолом	0.047	Нет данных	Нет данных	pH 5.0. Время установления равновесия 100 минут.	[91]

Продолжение табл. 1.2

1	2	3	4	5	6
Глутаровый альдегид модифицированный 3-амино-1,2,4- триазол-5-тиольными и тиомочевинными группами	Нет данных	Нет данных	3.60	pH 6.7.	[92]
Дивинилбензольная смола с амино- и тиокарбаматными группами	Нет данных	Нет данных	1.33	pH 4.0–7.0.	[93]
Дивинилбензольная смола с функциональными группами триазола			1.44		
Дивинилбензольная смола с тиольными и аминогруппами			2.86		
Purolite S920 Стирол-дивинилбензольная смола с тиомочевинными группами	2.60	2.35	Нет данных	pH 0.5–2.5 М HCl. Время установления сорбционного равновесия 10– 15 часов.	[94]
Amberlite XAD-1180 Сополимер стирола и дивинилбензола, модифицированный 2-меркаптобензотиазолом	0.469	Нет данных	Нет данных	Солянокислый раствор pH 4.0. Скорость пропускания раствора 6 см ³ /мин.	[95]

С целью улучшения сорбционных свойств хитозана по отношению к ионам платиновых металлов в работах [87, 88] была осуществлена целенаправленная химическая модификация поверхности сорбента комплексообразующими реагентами. Проведенные сорбционные эксперименты показали, что введение тиомочевинных групп в структуру хитозана приводит к увеличению сорбционной емкости сорбента до 1.8 и 3.2 ммоль/г по платине (IV) и палладию (II), соответственно, по сравнению с немодифицированным хитозаном: 1.17 и 2.44 ммоль/г.

Введение тиомочевинных фрагментов в структуру полимерной матрицы позволяет получить сорбенты, способные извлекать платину (IV) в количестве более 2 ммоль на 1 грамм сорбента [94, 88], а палладий (II) и серебро (I) – более 3 ммоль при сорбции из модельных растворов [92–86]. Кроме повышения сорбционной емкости модифицирование поверхности серу- и азотсодержащими группами благоприятно сказывается на селективных свойствах сорбционных материалов. К примеру, в работе [94] установлено, что смола Purolite S920 с тиомочевинными фрагментами пригодна для избирательного извлечения ионов платины (IV) из растворов сложного состава. Введение в раствор таких металлов, как титан (III), свинец (II), никель (II), сурьма (V), железо (III), медь (II) или олово (II), в количестве, на порядок превышающем содержание платины (IV), не оказывают мешающего влияния на сорбцию последних.

Закрепление на поверхности силикагеля дифенилкетонмоноотиосемикарбазона позволяет получить сорбент для селективного концентрирования палладия (II) из раствора на фоне сопутствующих алюминия (III), хрома (III), железа (II и III), кобальта (II), цинка (II) и меди (II) [78]. Для извлечения палладия (II) на фоне избыточного количества меди (II) и цинка (II) авторами [89] предложен сорбент на основе меламинаформальдегидной смолы с привитыми тиомочевинными группами. Подкисление анализируемого раствора до pH 6.7 способствует количественному извлечению серебра (I) из бинарных растворов; присутствующие в растворе медь (II), свинец (II), кадмий (II), цинк (II) или кальций (II) не мешают определению ценного металла [92].

Таким образом, высокая селективность, которая является следствием образования устойчивых комплексов, и высокие значения сорбционной емкости при сорбции металлов указывают на преимущества применения комплексообразующих

сорбентов для концентрирования благородных металлов. Однако, практически нет упоминаний об использовании данных сорбентов для решения таких задач аналитической химии, как разделение близких по свойствам металлов, например, платины и палладия и выделения их в чистом виде.

Поскольку платиноиды часто сопутствуют друг другу на всех стадиях производственного процесса, например, при переработке сульфидных медно-никелевых руд, и не исключена возможность присутствия серебра в некоторых сплавах и промышленных отходах, то задача определения ценных металлов при совместном присутствии также является актуальной.

1.4 Перспективы использования кремнийорганических сорбентов

Селективные свойства того или иного сорбента зависят не только от природы привитых функциональных групп, но также во многом определяются природой матрицы. Условия проведения сорбции, при которых достигается избирательное концентрирование ценного компонента на одной группе сорбентов, могут стать причиной разрушения структуры сорбционных материалов другой группы.

Анализ литературных данных (таблицы 1.1 и 1.2) показывает, что различные сорбционные материалы на основе синтетических смол, таких как Amberlite [31, 32, 95] и Purolite [72, 69, 94] с функциональными диметиламинными, тиомочевинными, тетраэтиленпентаминными и другими группами, применяются в практике химического анализа. Главное преимущество таких сорбентов – их высокая удельная поверхность: данная особенность позволяет закреплять большие количества функционально-аналитических групп, это способствует получению сорбционного материала с высоким значением обменной емкости, что определяет их использование для извлечения благородных металлов [96, 97].

Необходимо также отметить большúю химическую прочность и склонность органических материалов к набуханию в водных и органических средах, которая, с одной стороны, обуславливает хорошие кинетические свойства сорбентов [98], но, с другой стороны, набухание приводит к захвату маточного раствора или требует проведения дополнительной предварительной стадии набухания, что делает определение менее экспрессным [97, 99]. Кроме того, органические сорбенты обладают малой механической прочностью, легко подвергаются окислительной

деструкции и другим внешним воздействиям [100]. В тех случаях, когда равновесие в сорбционной системе устанавливается медленно, для ускорения реакции в большинстве работ авторы прибегают к нагреванию или использованию активирующих добавок, что недопустимо в случае органических материалов из-за низкой термической устойчивости и высокой химической активности [101].

Таким образом, применение сорбентов на основе органической матрицы накладывает существенное количество ограничений на область их использования.

К альтернативной группе по отношению к органическим сорбентам относятся неорганические материалы. Отдельным классом необходимо выделить сорбенты на основе оксида кремния. Достоинства данной группы материалов обусловлены свойствами минеральной матрицы: сорбенты не требуют длительного предварительного набухания. После проведения кратковременной активации либо регенерации они готовы к работе. Одним из важнейших преимуществ этих сорбентов является высокая интенсивность сорбции и десорбции, позволяющая использовать их в динамическом варианте концентрирования и работать при достаточно высоких скоростях пропускания анализируемой пробы через патрон, что существенно ускоряет проведение пробоподготовки. Данные таблиц 1.1 и 1.2 показывают, что обменная емкость неорганических сорбентов несколько ниже, чем органических. Необходимо, однако, отметить, что высокая емкость не всегда является тем параметром, который определяет применимость сорбционного материала, в ряде случаев селективность сорбента имеет большее значение.

Новой разновидностью кремнийсодержащих сорбентов являются химически модифицированные полисилоксаны, которые обладают преимуществами минеральных сорбентов, но отличаются от других кремнийорганических материалов более высокой обменной емкостью. Синтез данных материалов осуществляется по "золь-гель" методу, в процессе которого одновременно с модифицированием происходит формирование матрицы; в результате химически активные группы располагаются не только на поверхности сорбента, но могут размещаться внутри пор матрицы [102]. Кроме того, применение "золь-гель" технологии обусловлено рядом преимуществ по сравнению с другими методами синтеза. Основное из этих преимуществ заключается в возможности использования многокомпонентных систем: можно варьировать как состав, так и соотношение функционализирующих реагентов;

в результате изменяется природа и концентрация структурообразующего реагента. В этом случае применение одностадийного процесса позволяет получать полисилоксановые сорбенты, которые содержат одновременно несколько функциональных групп различной природы [102–104]. По этой причине к функционализированным полисилоксанам, полученным "золь-гель" методом, проявляется значительный интерес.

В настоящее время методом "золь-гель" синтеза ученые получают мезопористые сорбенты с высокоразвитой поверхностью, которая позволяет закреплять функциональные группы в количестве до 3.0 ммоль/г [105–107]. Синтезированные сорбенты с серу-, азот- и фосфорсодержащими группами показали свою эффективность в извлечении меди (II), никеля (II), кобальта (II), кадмия (II), цинка (II) и железа (II) [102]. Описанный в работе [108] 2-аминофениламинопропилполисилоксан показал высокие степени извлечения меди (II) (2.06 ммоль/г), никеля (II) (1.97 ммоль/г), кобальта (II) (1.86 ммоль/г), кадмия (II) (1.12 ммоль/г) и цинка (II) (1.78 ммоль/г). При изучении кинетики сорбции [108] установлено, что сорбционное равновесие устанавливается для всех исследуемых ионов металлов в течение 48 часов. Показано, что оптимальными условиями извлечения металлов является слабокислая среда с pH 5.2. Полисилоксан, модифицированный группами этилендиаминтетрауксусной кислоты, также показал высокие значения сорбционной емкости по ионам кобальта (II), никеля (II) и меди (II): 1.32, 1.52, 1.56 ммоль/г, соответственно [109]. Авторами определены оптимальные условия извлечения кобальта (II) (pH 4.5) и никеля (II) (pH 4.0); показана возможность элюирования меди (II) 0.1 моль/дм³ раствором азотной кислоты.

Широкое развитие "золь-гель" метод получил в Институте органического синтеза Уральского отделения Российской академии наук (ИОС УрО РАН). Совместные исследования ИОС УрО РАН и кафедры аналитической химии и химии окружающей среды ИЕНиМ УрФУ позволили получить определенный объем экспериментальных данных и выявить условия извлечения переходных металлов с применением функционализированных полисилоксанов [110–113].

Модифицированные полисилоксаны, синтезированные в ИОС УрО РАН, показали высокую эффективность в извлечении свинца, висмута и ряда переходных

металлов (медь, никель, кобальт, цинк), которые часто сопутствуют благородным металлам в рудах [110–113]. В работе [114] показана перспективность использования пиридилэтилированного аминопропилполисилоксана для определения содержания тяжелых металлов, таких как медь и цинк, в водопроводной воде.

Для извлечения платиновых металлов предложены полисилоксаны с привитыми аминопропильными и тиомочевинными группами [115, 116]. Показано, что сорбционная емкость аминопропилполисилоксана по ионам платины (IV) составляет 2.52 ммоль/г и более 0.90 ммоль/г по ионам палладия (II), а тиокарбомоилированный полисилоксан способен извлекать платину (IV) в количестве 1.20 ммоль/г и палладия (II) – 0.65 ммоль/г. Синтез модифицированных сорбентов [115, 116] осуществлен "золь-гель" методом, это позволило получить полисилоксаны с концентрацией аминопропильных групп 2.48 ммоль/г и тиомочевинных – 1.49 ммоль/г. Для сравнения необходимо указать, что содержание функциональных групп в аминированном и тиокарбомоилированном силикагелях составляет лишь 0.163 и 0.268 ммоль/г [82, 117]. Эти данные однозначно указывают на эффективность применения "золь-гель" метода для синтеза сорбционных материалов.

Несмотря на имеющиеся успехи в синтезе и эффективность применения модифицированных полисилоксанов для концентрирования ионов переходных металлов, до сих пор сорбционные свойства данных материалов по отношению к благородным металлам мало изучены, а в том небольшом количестве литературных данных, которые были доступны и проанализированы, свойства сорбентов исследованы явно недостаточно. Например, нет данных по сорбции серебра (I) на функционализированных полисилоксанах, а предлагаемые способы концентрирования платиновых металлов [115, 116] обладают низкой эффективностью в извлечении отдельного металла. Кроме того, не исследовано влияние других переходных металлов на сорбцию благородных, которые часто сопутствуют друг другу.

Все перечисленное указывает на необходимость создания новых сорбционных материалов на полисилоксановой матрице и их комплексное исследование с целью селективного извлечения серебра (I), платины (IV) и палладия (II).

1.5 Особенности применения рубeanоводородной кислоты в качестве модификатора для получения сорбционных материалов

Ранее (раздел 1.3) было показано, что направленная химическая модификация поверхности твердых матриц S- и N-содержащими функциональными группами является эффективным инструментом, позволяющим регулировать селективные свойства сорбционных материалов. Из раздела 1.4 следует, что закрепление групп на полисилоксановой матрице является актуальной задачей, которая позволит расширить круг сорбционных материалов для концентрирования ценных металлов.

С 70-х годов XX столетия внимание ученых было сконцентрировано на изучении комплексообразующих свойств и областей применения нового реактива – рубeanоводородной кислоты (рисунок 1.1). Интерес к данному соединению был обусловлен наличием у него комплекса уникальных свойств.

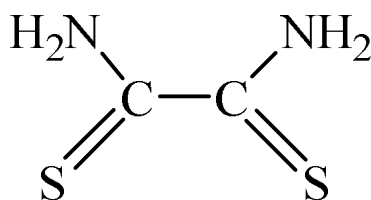


Рисунок 1.1 – Структурная формула рубeanоводородной кислоты

Рубeanоводородная кислота (РВК) хорошо зарекомендовала себя как реактив для спектрофотометрического определения следовых количеств ионов металлов [118–120]. Кроме того, ее используют в качестве раствора титранта для потенциометрического определения меди (II) [121], серебра (I) [121, 122], ртути (II) [123] и ряда других металлов.

Отличительным свойством рубeanоводородной кислоты является ее способность образовывать в растворах ряд полимерных комплексов с двухзарядными металлами, которые отличаются высокой устойчивостью по причине образования четырех координационных связей с ионом металла (рисунок 1.2) [76, 124].

С конца XX столетия рубeanоводородная кислота получила распространение в качестве модифицирующего реагента для синтеза комплексообразующих сорбентов. Способность извлекать ионы переходных металлов путем связывания их в прочные

комплексы определила применимость данного реагента для избирательного концентрирования.

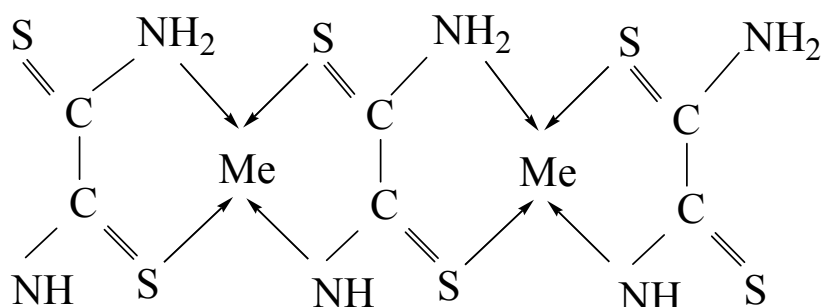


Рисунок 1.2 – Структура полимерных комплексов рубеноводородной кислоты с ионами металлов [76]

В настоящее время закрепление рубеноводородной кислоты и ее производных на разных по природе матрицах применяется для получения материалов для концентрирования и определения ионов тяжелых металлов в различных средах [125–128]. Среди представителей сорбентов на органической матрице необходимо отметить такие материалы как Amberlite (сополимер стирола и дивинилбензола) [129, 130], Sepabeads (полидивинилбензол) [131] и целлюлоза [132].

Введение дитиооксамидированных фрагментов в полимерную цепочку смолы Amberlite привело к получению материала, способного извлекать медь (II), никель (II), кобальт (II), кадмий (II), цинк (II) и свинец (II) [129, 130]. Авторами работы [130] установлено, что сорбент подходит для группового концентрирования меди (II), никеля (II), кобальта (II) и кадмия (II); значение сорбционной емкости по указанным ионам металлов достигает величины 0.124, 0.232, 0.206 и 0.175 ммоль/г, соответственно. А проведение сорбции в динамическом режиме способствует селективному извлечению меди (II) на фоне сопутствующих переходных металлов, динамическая обменная емкость составляет 0.97 ммоль/г [129].

В качестве матрицы для закрепления дитиооксамидных групп в работе [132] предложена целлюлоза. Показано, что в процессе синтеза авторами удалось получить сорбционный материал с концентрацией привитых групп 0.15 ммоль/г, который впоследствии был применен для извлечения меди (II) и кадмия (II). Значение динамической обменной емкости до проскока составило 0.058 ммоль/г по ионам меди и 0.072 ммоль/г по ионам кадмия.

Авторы [131] установили, что использование аммиачного буферного раствора с рН 8.0 способствует извлечению на дитиооксанидированном полидивилбензоле кадмия (II) (0.045 ммоль/г), свинца (II) (0.011 ммоль/г) и марганца (II) (0.076 ммоль/г). Показано, что присутствующие в растворе ионы щелочных и щелочноземельных металлов не оказывают мешающее влияние на сорбцию свинца (II), кадмия (II) и марганца (II). Кроме этого отличительной особенностью дитиооксанидированного сорбента является высокая скорость ионного обмена.

Однако наибольший интерес сорбенты с привитыми группами рубеоноводородной кислоты представляют для извлечения металлов платиновой группы и серебра. В качестве матриц в данном случае используются как синтетические, так и природные полимеры и минеральные носители, способные удерживать модифицирующее соединение. Основные химико-аналитические характеристики дитиооксанидированных сорбентов по отношению к ионам благородных металлов приведены в таблице 1.3.

Таблица 1.3 – Сорбционные характеристики дитиооксанидированных сорбентов для извлечения и концентрирования благородных металлов

Матрица	Сорбционная емкость (ммоль/г), условия сорбции			Источник
	Pd (II)	Pt (II), (IV)	Ag (I)	
1	2	3	4	5
Полибензимидазол	1.48 0.1 М HCl	0.86 0.1 М HCl	Нет данных	[133]
	1.64 pH 1.3	1.16 pH 2.0	Нет данных	[134]
Хитозан	3.31 (20°) 2.86 (40°) pH 2.0–2.5	Нет данных	Нет данных	[87]
Водоросли <i>Pseudochoricystis ellipsoidea</i>	3.44–4.82	1.32–2.11	Нет данных	[135]
Фенолформальдегидная смола	Нет данных	Нет данных	30.86 pH 1	[136]

1	2	3	4	5
Экзополисахариды морских бактерий	Нет данных	Нет данных	6.29	[137]
Кремнезем	0.198 pH 5.2	0.103 pH 5.2	Нет данных	[138]
Силикагель	0.035 pH 1.5	Нет данных	Нет данных	[75]

Главным преимуществом дитиооксамидированных сорбентов (таблица 1.3) перед рассмотренными ранее материалами (таблицы 1.1 и 1.2) является возможность применения их для избирательного концентрирования драгоценного элемента из сложных систем.

К примеру, авторами [136] установлено, что введение фрагментов рубеоноводородной кислоты улучшает селективные свойства фенолформальдегидной смолы по отношению к серебру (I). При сорбции этого металла из многокомпонентного раствора, содержащего другие переходные металлы, сорбционная емкость смолы по ионам серебра (I) достигает значения 30.86 ммоль/г. Важно отметить тот факт, что в литературе исследования применимости дитиооксамидированных сорбентов для извлечения серебра (I) представлены лишь двумя публикациями [136, 137], по сравнению с многочисленными работами по изучению сорбции платиновых металлов.

Дитиооксамидированный полибензимидазол применим для селективного извлечения палладия (II) на фоне сопутствующих меди (II), никеля (II), цинка (II), кобальта (II) и железа (II,III) [133]. Кроме того, в этой работе показано, что при 10-кратных избытках платины (II) в растворе извлекается до 80–85 % палладия (II), а при 100-кратных избытках степень сорбции составляет 50%. Данные результаты свидетельствуют о возможном разделении двух металлов.

Использование в качестве природной полимерной матрицы водорослей *Pseudochoricystis ellipsoidea* [135] способствует получению дитиооксамидированного материала для извлечения платиновых металлов в количестве до 4.82 ммоль/г палладия (II) и до 2.11 ммоль/г платины (IV).

Приведенные примеры доказывают эффективность применения рубеановодородной кислоты в качестве модифицирующего реагента: закрепление дитиооксамида на поверхности матрицы способствует получению сорбентов, способных избирательно концентрировать платину (IV), палладий (II) и серебро (I) из сложных растворов, кроме того, данные материалы обладают высокой сорбционной емкостью. Однако, как уже указывалось ранее, по причине термической и химической неустойчивости и сложностей установления механизма сорбции сорбенты на органической матрице применяются ограниченно. К перечню недостатков следует также отнести отсутствие информации о возможности выделения в чистом виде ценных металлов и использовании данных сорбентов для определения низких концентраций благородных металлов.

В свете возрастающего спроса на ценные металлы целью синтеза новых высокоэффективных сорбционных материалов стало получение сорбентов, способных не только селективно извлекать аналит, но и пригодных для определения следовых количеств благородных металлов в концентрации ниже 10^{-3} мг/дм³ в промышленных и сточных водах.

Методом полимераналогичных превращений авторы [75, 138] закрепили дитиооксамидные группы на поверхности силикагеля и кремнезема. В этих работах установлено, что данные сорбенты эффективны в извлечении палладия (II) и платины (IV) в количестве 0.198 и 0.103 ммоль/г, соответственно, при этом отмечается, что палладий (II) достаточно легко десорбируется раствором тиомочевины в кислоте. Невысокое значение сорбционной емкости объясняется низкой концентрацией привитых дитиооксамидных групп, которая составила 0.24 ммоль/г в работе [75] и 0.10 ммоль/г – в [138]. Отмечено, что эта величина определяется содержанием аминогрупп в исходном силикагеле, которые вступают в реакцию переамидирования с молекулами РВК: при низкой концентрации аминогрупп количество привитого дитиооксамида, приходящегося на 1 грамм сорбента, будет мало.

На настоящий момент в ИОС УрО РАН по "золь-гель" технологии возможно получение аминированного полисилоксана с концентрацией функциональных групп более 3 ммоль/г, по сравнению с [138] – 0.22 ммоль/г. Это позволило получить дитиооксамидированный полисилоксан с концентрацией привитых групп до

1.17 ммоль/г, что в несколько раз превышает содержание их в модифицированных силикагеле и кремнеземе [75, 138]. Таким образом, использование "золь-гель" метода для синтеза дитиооксамидированных полисилоксанов позволяет утверждать, что сорбционная емкость синтезированных сорбентов будет в несколько раз выше приведенной в литературе. Кроме того, на основании литературных данных по сорбции переходных металлов [75, 133–138] на дитиооксамидированных материалах отмечено, что интервалы pH сорбции неблагородных и благородных металлов соответствуют разным областям кислотности, это позволяет прогнозировать избирательное извлечение последних при совместном присутствии металлов в растворе, варьируя условия сорбционного эксперимента.

Вышеперечисленное указывает на то, что сорбенты на полисилоксановой матрице с привитыми группами рубсановодородной кислоты обладают рядом преимуществ по сравнению с другими сорбентами и являются перспективными материалами для концентрирования серебра (I), платины (IV) и палладия (II).

1.6 Постановка задачи исследования

В литературном обзоре показано, что одной из актуальных задач современной аналитической химии является извлечение и определение драгоценных металлов в природных и промышленных материалах. Во многих анализируемых объектах палладий, платина и серебро находятся в концентрациях ниже, чем предел определения аналитического метода, что не позволяет применять наиболее распространенные прямые методы их определения. Низкое содержание ценных металлов на фоне сопутствующих макрокомпонентов обуславливает целесообразность использования предварительного концентрирования с применением сорбционных материалов.

С целью синтеза избирательных сорбентов и улучшения свойств уже известных сорбционных материалов на поверхности твердой матрицы закрепляют функциональные группы, способные взаимодействовать с ионами металлов с образованием комплексов, в том числе хелатных. В разделе 1.3 показано, что направленная модификация поверхности твердых носителей S- и N-содержащими функциональными группами приводит к получению сорбентов, пригодных для извлечения серебра (I), платины (IV) и палладия (II), что обусловлено высоким сродством донорных атомов азота и серы к данной группе металлов. Кроме высокой сорбционной емкости, которая в некоторых случаях достигает более 3 ммоль/г [86, 88, 92], сорбенты, модифицированные серу- и азотсодержащими группами, характеризуются избирательной сорбцией.

В качестве модифицирующего реагента для получения сорбентов, пригодных для селективного извлечения палладия (II), платины (IV) и серебра (I), интерес представляет рубеановодородная кислота, характеризующаяся хорошими комплексообразующими свойствами.

Анализ литературных данных показывает, что в качестве матриц для закрепления дитиооксамидных групп в основном используются полимерные органические матрицы типа Amberlite [31, 32] и Purolite [72, 94], но практически нет сведений о применении сорбентов на неорганической матрице. Известно [101], что по сравнению с органическими материалами, неорганические сорбенты отличаются высокой механической и термической устойчивостью, но уступают по сорбционной

емкости. Преимущества минеральных сорбентов и высокая обменная емкость сочетаются в химически модифицированных полисилоксанах, которые являются новой разновидностью кремнийсодержащих сорбентов. Кроме этого, достоинством полисилоксановой матрицы является возможность закреплять на поверхности сорбента практически любые функциональные группы.

По этим причинам в настоящей работе для извлечения благородных металлов из растворов интерес представляют сорбенты на полисилоксановой матрице с привитыми группами рубеановодородной кислоты, впервые синтезированные "золь-гель" методом в Институте органического синтеза УрО РАН.

Важно отметить, что концентрация привитых групп в синтезированных полисилоксанах в несколько раз превышает их содержание в других дитиооксамидированных сорбентах на основе оксида кремния. Закрепление реагентов с высоким содержанием атомов серы, к которым относится рубеановодородная кислота, позволяет прогнозировать высокие коэффициенты селективности по отношению к серебру (I), платине (IV) и палладию (II), а высокая концентрация привитых групп предполагает высокие значения сорбционной емкости по указанным металлам. Данные характеристики указывают на то, что дитиооксамидированные полисилоксаны являются перспективными сорбентами для концентрирования серебра (I), платины (IV) и палладия (II).

Необходимо отметить, что описанные в литературе сорбенты в основном пригодны для извлечения благородных металлов из индивидуальных растворов. Остается неизученным вопрос о селективных свойствах данных материалов: в большинстве работ извлечение металлов осуществлялось из бинарных растворов, гораздо меньше работ по изучению многокомпонентных систем. Нельзя не отметить отсутствие в литературе информации о возможности выделения в чистом виде растворов платины (IV), палладия (II) и серебра (I) после стадии концентрирования. Это указывает на необходимость комплексного исследования свойств сорбционных материалов.

На основании вышеизложенного **целью** данной работы являлось комплексное исследование сорбционных свойств функционализированных полисилоксанов с привитыми группами рубеановодородной кислоты по отношению к переходным и щелочноземельным металлам и установление условий селективной сорбции для

разработки сорбционно-спектроскопических методик определения благородных металлов.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Выявление закономерностей влияния различных факторов (кислотности среды, природы буферного раствора, концентрации привитых групп), определяющих возможность применения дитиооксамидированных полисилоксанов (ДТОАП) в статических условиях для разделения и концентрирования серебра (I), платины (IV), палладия (II), меди (II), никеля (II), кобальта (II), марганца (II), кадмия (II), свинца (II), цинка (II), кальция (II) и магния (II) при индивидуальном и совместном присутствии в растворе.

2. Определение времени достижения сорбционного равновесия и исследование влияния равновесной концентрации комплексообразователя на возможность селективного извлечения следовых количеств серебра (I), платины (IV), палладия (II) на ДТОАП.

3. Разработка способа извлечения палладия (II) в статических условиях с применением дитиооксамидированного полисилоксана.

4. Разработка вариантов концентрирования серебра (I), платины (IV) и палладия (II) из индивидуальных растворов в динамических условиях на дитиооксамидированных полисилоксанах с различной степенью модифицирования.

5. Выявление условий селективного извлечения ионов благородных металлов в динамических условиях в зависимости от степени модифицирования дитиооксамидированного полисилоксана и кислотности среды.

6. Исследование путей регенерации дитиооксамидированных полисилоксанов после сорбционного концентрирования ионов металлов в статических и динамических условиях.

7. Разработка методики сорбционно-атомно-абсорбционного определения палладия (II) в водных растворах с применением дитиооксамидированного полисилоксана.

ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Синтез и идентификация дитиооксамидированных полисилоксанов

Объектами исследования настоящей работы являлись дитиооксамидированные полисилоксаны (ДТОАП), представляющие собой полисилоксановую матрицу с привитыми аминопропильными группами, атомы водорода которых замещены на остатки рубеановодородной кислоты. Данные сорбенты были впервые синтезированы в Институте органического синтеза УрО РАН (ИОС УрО РАН) под руководством к.х.н. Пузырева Игоря Сергеевича. Синтез объектов исследования осуществлен по "золь-гель" технологии в несколько стадий по методике, описанной в работе [139]. Первая стадия заключалась в получении аминопропилполисилоксана (АППС), а вторая – в модифицировании аминогрупп синтезированного полисилоксана остатками рубеановодородной кислоты.

Методом элементного анализа на анализаторе фирмы "Perkin Elmer" в ИОС УрО РАН определено валовое содержание элементов в промежуточном (АППС) и целевом (ДТОАП) образцах; на основании полученных результатов рассчитана концентрация привитых дитиооксамидных групп и степень замещения (СЗ) атомов водорода аминогрупп на дитиооксамид (таблица 2.1).

Таблица 2.1 – Данные элементного анализа аминированного и дитиооксамидированных полисилоксанов

Сорбент	Данные элементного анализа, масс. % найденно				Концентрация привитых групп, ммоль/г	СЗ
	С	N	H	S		
АППС	12.08	4.35	3.13	–	3.11	–
ДТОАП 0.3	14.42	5.18	3.03	1.80	0.28	0.09
ДТОАП 0.7	16.12	7.22	3.43	4.35	0.68	0.22
ДТОАП 0.9	22.18	10.68	4.28	5.91	0.92	0.29
ДТОАП 1.2	29.88	13.79	5.45	7.50	1.17	0.37

Мольное соотношение элементов (C, N, S), рассчитанное по данным элементного анализа, позволяет заключить, что на поверхности полисилоксановой матрицы имеются свободные аминогруппы, не прореагировавшие с рубеановодородной кислотой. На основании полученных данных рассчитана концентрация привитых дитиооксамидных групп и формальная степень замещения, соответствующая отношению количества дитиооксамидных фрагментов к общему количеству элемента азота в составе сорбента (таблица 2.1). Концентрацию привитых групп и СЗ рассчитывали по следующим формулам:

$$C(ДТОА) = \frac{\omega(S) \cdot 1000}{2 \cdot Ar(S) \cdot 100\%}, \quad (2.1)$$

$$СЗ = \frac{C(ДТОА)}{3.11}, \quad (2.2)$$

где ω – массовая доля элемента по данным элементного анализа, %; Ar – атомная масса элемента, 3.11 – концентрация аминогрупп в АППС, ммоль/г.

Низкая величина степени замещения атомов водорода аминогруппы остатками рубеановодородной кислоты обусловлена высокой концентрацией аминопропильных групп в промежуточном продукте синтеза – АППС. Использование реакции совместного гидролиза тетраэтоксисилана (ТЭОС) и аминопропилтетраэтоксисилана (АПТЭС) для синтеза АППС [139] привело к получению сорбента с концентрацией привитых аминопропильных групп более чем в 10 раз превышающей данные в известных литературных источниках [138, 140]. Но необходимо учитывать, что рассчитанное по данным элементного анализа численное значение 3.11 ммоль/г дает информацию о количестве функциональных групп, находящихся во всем объеме сорбента. Оценить данным методом концентрацию аминопропильных групп на поверхности сорбента, которые в последующем подвергаются реакции дитиооксамидирования, не представляется возможным.

Ниже приведена схема получения АППС, который затем модифицировали остатками рубеановодородной кислоты. Из рисунка 2.1 наглядно видно, что часть аминогрупп получаемого в процессе гидролиза АППС находится внутри закрытых пор, что делает их недоступными для дальнейшего дитиооксамидирования.

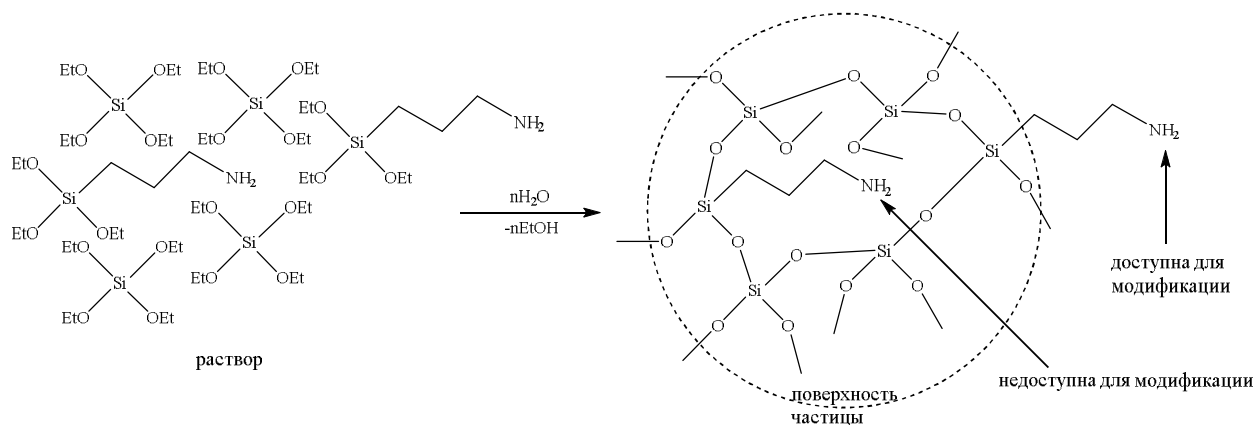


Рисунок 2.1 – Схема синтеза аминопропилполисилоксана

Обращает на себя внимание тот факт, что описанным выше способом получения ДТОАП не удастся синтезировать полисилоксан со степенью замещения более 0.37, что подтверждает факт существования аминогрупп, не способных к функционализации по причине нахождения в глубине массы сорбента. Этот факт свидетельствует о существовании предела функционализации аминогрупп остатками рубановодородной кислоты.

По сравнению с формальной степенью замещения, наибольшую ценность представляет величина концентрации привитых групп рубановодородной кислоты, выражаемая в количестве ммоль дитиооксиамида на 1 грамм сорбента. Для известных дитиооксиамидированных сорбентов на основе оксида кремния, синтезированных путем полимераналогичных превращений, концентрация дитиооксиамида не превышает 0.24 ммоль/г [75, 138, 140], в то время как нам удалось получить дитиооксиамидированные полисилоксаны с содержанием поверхностных групп до 1.17 ммоль/г.

В ходе синтеза сорбентов на поверхности полисилоксановой матрицы могут образовываться как монозамещенные (звено *m*), так и мостиковые (звено *s*) структуры (рисунок 2.2). На основании мольного соотношения элементов в образцах сделан вывод, что основной вклад в структуру полисилоксанов вносят монозамещенные дитиооксиамидные группы (звено *m*), но с увеличением степени замещения атомов водорода в аминогруппе на дитиооксиамид вероятность образования мостиковых структур возрастает.

Иные выводы сделали авторы работ [138, 140]: в процессе синтеза дитиооксамидированных кремнеземов на поверхности сорбентов преимущественно формируются мостиковые структуры. Вероятно, такое отличие обусловлено более низкой концентрацией поверхностных аминопропильных групп (0.22 ммоль/г) в структуре кремнезема по сравнению с полисилоксаном.

Figure 1 displays two infrared (IR) spectra, labeled (a) and (b), plotted against wavenumber (cm⁻¹) on the x-axis (ranging from 4000 to 400) and transmittance on the y-axis (ranging from 20 to 100).

(a) IR spectrum of the polymer before deprotection: The spectrum shows characteristic absorption bands. Key peaks are labeled with their wavenumbers: 2933.2, 2871.3, 1632.8, 1548.4, 1464.0, 1382.3, 1331.7, 1050.2, 968.6, 785.6, 689.9, and 571.7 cm⁻¹.

(b) IR spectrum of the polymer after deprotection: The spectrum shows characteristic absorption bands. Key peaks are labeled with their wavenumbers: 3183.28, 2943.56, 2882.72, 2830.49, 1667.48, 1525.63, 1445.62, 1393.39, 1339.45, 1040.66, 946.9, 780.47, 680.68, 669.14, 617.19, 546.41, and 437.82 cm⁻¹.

Рисунок 2.3 – ИК-спектры нарушенного полного внутреннего отражения а) АППС,
б) ДТОАП 0.9

Сопоставление спектров аминопропилполисилоксана, получаемого в процессе синтеза, и дитиооксамидированного полисилоксана показывает: полоса поглощения в спектре АППС 1548 см^{-1} , соответствующая колебаниям аминогрупп, исчезает в спектре ДТОАП, вместо этого наблюдаются новые полосы $[\text{C}(\text{S})\text{N}-\text{H}]$ (1525 см^{-1} , 948 см^{-1}), свидетельствующие о дитиооксамидировании аминогрупп. Характеристические полосы поглощения тиокарбонильной группы в интервале $1200\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ не проявляются в спектрах. Причиной этого может быть наложение полос тиокарбонильной группы на интенсивные полосы валентных колебаний силоксановых связей исходной матрицы [132, 139, 141].

Термогравиметрические исследования (рисунок 2.4) синтезированных полисилоксанов с ИК-идентификацией продуктов разложения показали, что в диапазоне температур $50\text{--}150\text{ }^{\circ}\text{C}$ первоначально выделяется физически связанная вода, а затем – образующаяся в результате деструкции силанольных групп на поверхности силикагеля. Выше $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ начинают выделяться аммиак и углекислый газ вследствие деструкции дитиооксамидных и аминопропильных групп. Также наблюдается образование тиоциановодорода в результате разложения дитиооксамидных групп [139].

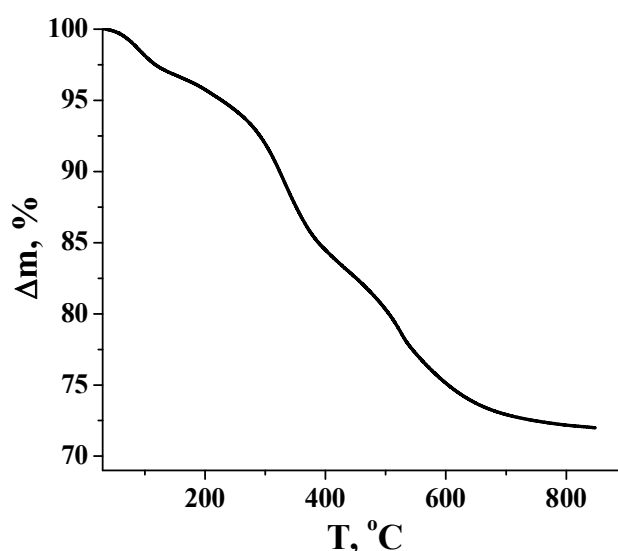


Рисунок 2.4 – Термоаналитическая кривая для ДТОАП 0.3 [139]

Удельную поверхность синтезированных полисилоксанов определяли по изотермам низкотемпературной адсорбции-десорбции азота с использованием газоадсорбционного анализатора ASAP 2020 MP (Micromeritics, США) в Институте

органического синтеза УрО РАН. Рассчитанные методом БЭТ [142] значения удельной площади поверхности ($S=140\text{--}160\text{ м}^2/\text{г}$) оказались ниже, по сравнению с модифицированными кремнеземами ($S=370\text{ м}^2/\text{г}$) [143], однако существенно превысили площадь поверхности полисилоксана ($S=13\text{ м}^2/\text{г}$), полученного авторами [144] при соотношении исходных реагентов: тетраэтоксисилана и меркаптопропилтриметоксилилана равном 1:1. Средний диаметр пор составляет 16–18 нм. Таким образом, согласно классификации Дубинина [145], дитиооксамидированные полисилоксаны относятся к мезопористым сорбентам.

2.2 Методики приготовления растворов

Стандартные 0.2 моль/дм^3 растворы серебра (I), меди (II), никеля (II), кобальта (II), марганца (II), кадмия (II), свинца (II), цинка (II), кальция (II), магния (II) готовили растворением точных навесок азотнокислых и/или уксуснокислых солей в определенном объеме деионизованной воды. Стандартизацию приготовленных растворов осуществляли методом комплексометрического титрования с визуальной индикацией конечной точки титрования по методикам [146].

Буферные растворы, а также вспомогательные растворы кислот и щелочей готовили по соответствующим методикам [147, 148].

Стандартный раствор хлорида платины (IV) готовили растворением точной навески металлической платины в смеси концентрированных азотной и хлороводородной кислот по методике [147] и добавлением необходимого объема деионизованной воды.

Стандартный раствор хлорида палладия (II) готовили растворением точной навески соли квалификации "х.ч." в определенном объеме раствора хлороводородной кислоты с последующей стандартизацией методом обратного комплексометрического титрования [149].

2.3 Используемая аппаратура

Элементный анализ синтезированных полисилоксанов на содержание С, Н, N, S проводили на автоматическом анализаторе фирмы "Perkin Elmer" в Институте органического синтеза УрО РАН.

ИК-спектры синтезированных сорбентов получали на ИК-Фурье-спектрометре Thermo Nicolet 6700 с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения.

Термический анализ модифицированных полисилоксанов осуществляли на дериватографе TGA/DSC 1 фирмы "Mettler Toledo" в ИОС УрО РАН.

Изотермы адсорбции измеряли на анализаторе удельной поверхности и пористости ASAP 2020 MP фирмы "Micromeritics" при температуре 77 К с использованием азота со степенью чистоты 99.995% в ИОС УрО РАН.

РФЭС-измерения фотоэлектронных спектров модифицированных полисилоксанов проводили на электронном спектрометре VG ESCALAB MK II, оснащенном сканирующим туннельным микроскопом VT STM фирмы "Omicron" и сверхвысоковакуумной высокотемпературной ячейкой в Институте химии твердого тела УрО РАН.

Деионизованную воду получали с использованием системы высокой очистки воды Millipore Milli-Q Academic.

Определение концентрации ионов металлов в растворе методом молекулярно-абсорбционной спектроскопии осуществляли на спектрофотометре Helios-α с использованием кварцевых кювет с толщиной оптического слоя 1.00 см.

Определение концентрации ионов металлов в растворе методом пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии осуществляли на спектрометре Solaar M6 фирмы "Thermo Scientific".

Определение концентрации ионов металлов в растворе методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой осуществляли на спектрометре iCAP 6500 Duo фирмы "Thermo Scientific".

Кислотность растворов контролировали на иономере И-160МИ, оснащенном стеклянным комбинированным электродом ЭСК-10601/7.

Перемешивание растворов с сорбентом осуществляли с помощью перемешивающего устройства ПЭ-6410М фирмы "Экрос".

Для взятия точных навесок реагентов использовали аналитические весы ED224S-RCE фирмы "Sartorius".

2.4 Методика спектрофотометрического определения ионов металлов

Определение концентрации платины (IV) и палладия (II) в растворах осуществляли спектрофотометрически по предварительно построенным градуировочным зависимостям, представленным на рисунке 2.5.

Для построения градуировочного графика готовили серии растворов с содержанием ионов металлов от 1 до 30 мг/дм³. Для осуществления фотометрической реакции ко всем растворам приливали 10 см³ концентрированного раствора хлороводородной кислоты ($\rho=1.182$ г/см³) и добавляли 10.0 см³ раствора хлорида олова (II) с концентрацией 1.0 моль/дм³ в случае раствора платины (IV) [150] или 10.0 см³ 1%-ного раствора тиомочевин в случае раствора палладия (II) [151].

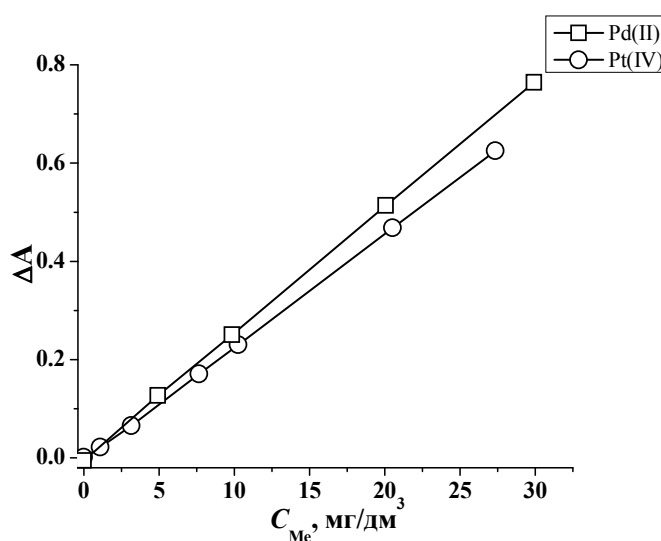


Рисунок 2.5 – Зависимость оптической плотности от концентрации палладия (II) и платины (IV)

Оптические плотности приготовленных растворов измеряли на спектрофотометре Helios-α в кюветах с толщиной поглощающего слоя $l=1.00$ см по отношению к раствору сравнения, не содержащему ионов металлов, при $\lambda_{\text{max}}=405$ и $\lambda_{\text{max}}=370$ нм для комплексов платины (IV) и палладия (II), соответственно. Параметры работы спектрофотометра: число параллельных измерений – 3; время одного измерения – 2 с.

Полученные зависимости (рисунок 2.5) обработаны методом наименьших квадратов [152] в пакете программ OriginPro 8. Уравнения линейных регрессий имеют вид:

$$\text{Pt (IV): } \Delta A = -0.0035 + 0.0229 \cdot C, R^2=0.999;$$

Pd (II): $\Delta A = -0.0024 + 0.0256 \cdot C$, $R^2=0.999$, где R^2 – квадрат коэффициента корреляции.

Область линейности градуировочных графиков сохраняется до 30 мг/дм³ (рисунок 2.5).

2.5 Методика атомно-абсорбционного определения ионов металлов

Концентрацию ионов металлов в растворах до и после сорбции определяли на пламенном атомно-абсорбционном спектрометре Solaar M6 фирмы Thermo Electron с атомизацией в пламени ацетилен-воздух методом градуировочного графика. Настройки работы спектрометра: расход ацетилена – 1.0 дм³/мин; параллельных измерений – 3; время каждого измерения – 4 с; ток лампы – 50%; без фоновой компенсации. Для определения содержания ионов металлов в растворе использовали длины волн: для серебра (I) – 328.1 нм, меди (II) – 324.8 нм, никеля (II) – 232.0 нм, кобальта (II) – 240.7 нм, марганца (II) – 328.1 нм, кадмия (II) – 228.8 нм, свинца (II) – 217.0 нм, цинка (II) – 213.9 нм, кальция (II) – 422.7 нм, магния (II) – 285.2 нм.

Ширину поглощающего слоя выбирали в зависимости от необходимого интервала концентраций градуировочного графика.

2.6 Методика атомно-эмиссионного определения ионов металлов

Определение концентрации ионов металлов при совместном присутствии в растворах до и после сорбции проводили на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой iCAP 6500 Duo по предварительно построенным градуировочным зависимостям. Для определения содержания ионов металлов в растворе использовали следующие аналитические линии, приведенные в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Длины волн, используемые для определения концентрации ионов металлов в водных растворах методом АЭС-ИСП

Элемент	Pd	Pt	Ag	Cu	Ni	Co
Длина волны, нм	340.4	203.6	328.2	324.7	231.6	237.8
Элемент	Mn	Cd	Pb	Zn	Ca	Mg
Длина волны, нм	279.4	228.8	182.2	202.5	183.8	279.0

2.7 Методика проведения сорбционных экспериментов в статических условиях

Сорбцию ионов металлов на дитиооксанидированных полисилоксанах в статическом режиме при индивидуальном и совместном присутствии ионов металлов в растворе изучали методом ограниченного объема по следующей методике: в колбу с сорбентом ($d_{\text{зерна}} < 0.071$ мм) массой 10 мг добавляли 50.0 см³ приготовленного раствора с заданным значением кислотности среды и содержащего сорбируемые ионы металлов. Системы оставляли при периодическом перемешивании в течение определенного промежутка времени, затем отделяли раствор от сорбента фильтрованием и определяли остаточную концентрацию ионов металлов в растворе методами молекулярной (методика 2.4) или атомной спектроскопии (методики 2.5 или 2.6).

Количество сорбированного вещества на единицу массы сорбента рассчитывали по формуле:

$$a = \frac{(C^0 - C) \cdot V}{g}, \quad (2.3)$$

где C^0 и C – концентрации ионов металла в растворе до и после сорбции, соответственно, моль/дм³; V – объем сорбционного раствора, дм³; g – масса сорбента, г.

Значение коэффициента распределения (D) ионов металлов между раствором и сорбентом рассчитывали по формуле:

$$D = \frac{C^0 - C}{C}. \quad (2.4)$$

Значение коэффициента селективности ($\beta_{Me1/Me2}$) дитиооксамидированного полисилоксана рассчитывали по формуле:

$$\beta = \frac{D_{Me1}}{D_{Me2}} \quad (2.5)$$

Исследование процесса десорбции ионов металлов с поверхности сорбентов проводили после стадии сорбции из индивидуальных растворов: сорбент после разделения фаз промывали деионизованной водой и высушивали при комнатной температуре. К высушенному сорбенту приливали 20.0 см³ раствора элюента и оставляли при периодическом перемешивании. По прошествии определенного времени фазы разделяли фильтрованием, концентрацию ионов металлов в фильтрате определяли методами молекулярной (методика 2.4) или атомной спектроскопии (методики 2.5 или 2.6).

Степень десорбции ионов металлов рассчитывали по формуле:

$$R_{dec} = \frac{C_{dec} \cdot V_{el}}{a \cdot g} \times 100\%, \quad (2.6)$$

где a – количество сорбированного металла на единицу массы сорбента в состоянии равновесия, ммоль/г; g – масса сорбента, г; V_{el} – объем элюента, дм³; C_{dec} – концентрация иона металла в растворе, определенная после десорбции, ммоль/дм³.

2.8 Методика проведения сорбционных экспериментов в динамических условиях

Раствор с определенной кислотностью среды и содержащий ионы металлов пропускали со скоростью 2 см³/мин через концентрирующий патрон ДИАПАК диаметром 0.5 см, внутрь которого предварительно помещали 50 мг сорбента с размером зерна $0.125 > d_{\text{зерна}} > 0.100$ мм. На выходе из патрона отбирали фильтрат порциями по 10.0 см³ и определяли в них концентрацию ионов металлов методами атомно-абсорбционной (методика 2.5) или атомно-эмиссионной спектроскопии (методика 2.6). Процесс десорбции осуществляли путем пропускания через патрон с сорбентом раствора элюента. Содержание ионов металлов в элюате определяли методами атомно-абсорбционной (методика 2.5) или атомно-эмиссионной спектроскопии (методика 2.6)..

ГЛАВА 3 СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИСИЛОКСАНОВ

3.1 Влияние природы буферного раствора на сорбцию ионов металлов дитиооксамидированным полисилоксаном из индивидуальных растворов

Важную роль при работе с сорбентами играет кислотность среды: она оказывает влияние на химическую форму и реакционную способность иона сорбата и функциональных групп сорбента. Большинство комплексообразующих сорбентов обладает максимальной сорбционной емкостью по ионам конкретного металла в достаточно узком интервале кислотности раствора, в котором происходит перевод всех функциональных групп в координационно-активную (депротонированную) форму. С увеличением кислотности сорбционного раствора уменьшается концентрация непротонированных групп сорбента, изменяются их электронодонорные свойства, что приводит, в большинстве случаев, к смещению равновесия реакции комплексообразования в фазе сорбента влево, вследствие чего уменьшается вероятность образования координационных соединений. Различия в формах нахождения ионов в растворе в зависимости от pH позволяют регулировать свойства сорбентов и, в ряде случаев, увеличивать селективность функциональных групп к тем или иным ионам [153].

Оптимальные условия сорбционного концентрирования, обеспечивающие количественное и избирательное извлечение интересующих элементов, выбирают обычно из данных, характеризующих зависимость степени сорбции от pH раствора в статических условиях [98].

В настоящей работе для поддержания кислотности раствора на заданном уровне и предотвращения осаждения исследуемых ионов в виде гидроксидов и основных солей сорбционный эксперимент проводили с использованием аммиачного, ацетатного и аммиачно-ацетатного буферных растворов. Результаты исследования сорбции ионов металлов в различных буферных средах на полисилоксанах с различной концентрацией дитиооксамидных групп схожи между собой. На рисунке 3.1 в качестве примера приведены данные по сорбции ионов металлов на ДТОАП 0.3.

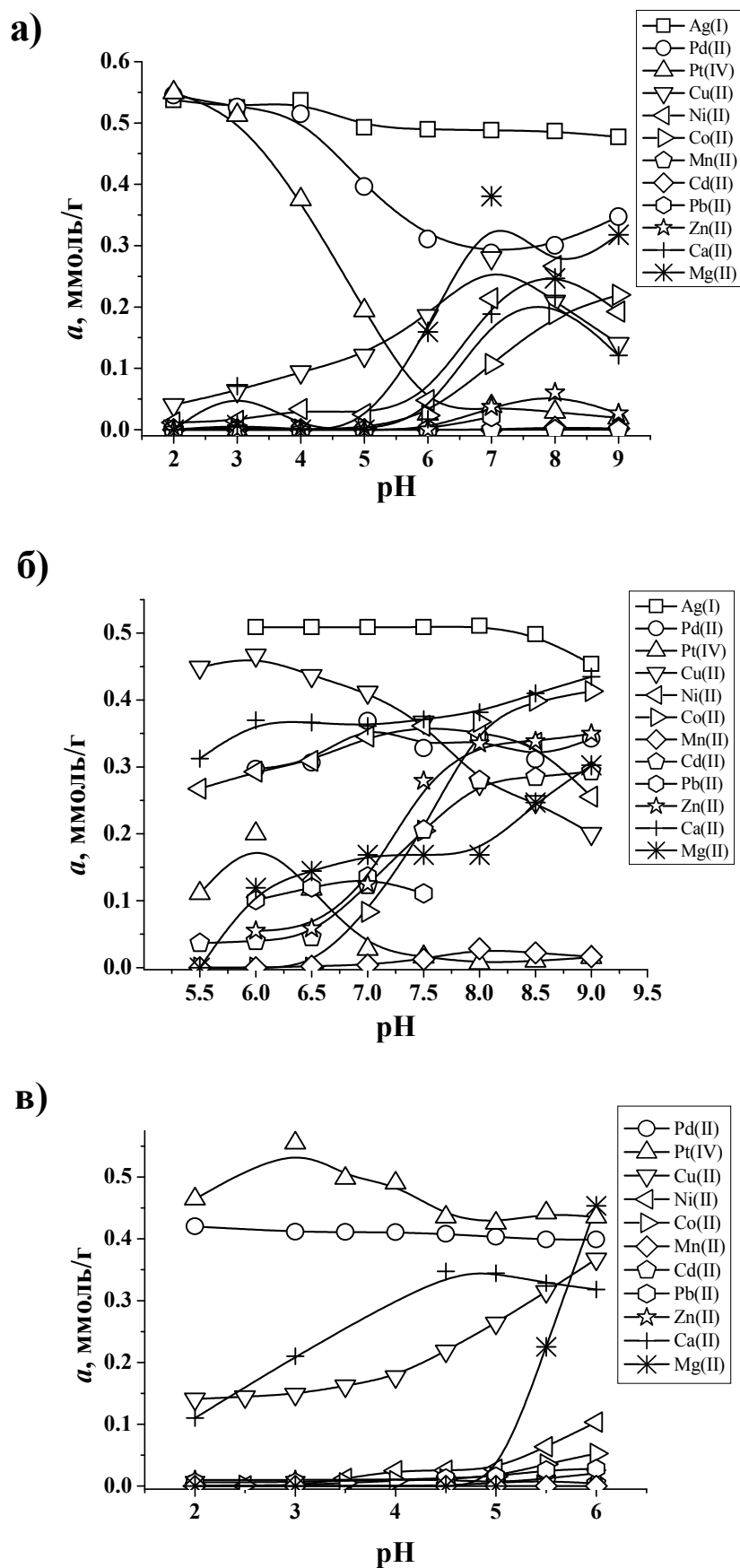


Рисунок 3.1 – Влияние кислотности среды на сорбцию ионов металлов ДТОАП 0.3: аммиачно-ацетатный (а), аммиачный (б) и ацетатный (в) буферные растворы.

$$g_{\text{сорб}} = 0.0100 \text{ г}; d_{\text{зерна}} < 0.071 \text{ мм}; C_{\text{Ме}}^0 = (1 \div 2) \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$$

Необходимо отметить, что при проведении сорбционного эксперимента в ацетатном буферном растворе серебро (I) в исследуемый раствор не вводилось, т.к. в этих условиях данный катион в растворе неустойчив.

На основании полученных результатов установлено, что максимальная степень извлечения для большинства ионов металлов наблюдается при использовании аммиачного буферного раствора в интервале pH от 5.5 до 9.0. Серебро (I) количественно сорбируется во всех исследуемых буферных системах, что, вероятно, объясняется высоким сродством функциональных групп дитиооксимирированного полисилоксана к иону металла. Для извлечения палладия (II) и платины (IV) оптимальным является кислая среда pH 2.0–4.5.

Интересным представляется сравнение полученных кривых сорбции ионов металлов с извлечением их на аминопропилполисилоксане, который является исходным соединением для синтеза ДТОАП. Результаты исследования сорбции ионов переходных металлов, в том числе платины (IV) и палладия (II), на аминированном полисилоксане представлены в работах [115, 116, 154]. В качестве параметра сравнения выбран интервал pH, соответствующий наибольшему извлечению металлов из раствора (таблица 3.1).

Таблица 3.1 – Оптимальные интервалы pH сорбции некоторых металлов на АППС и ДТОАП

Ион металла	Значение pH		Источник
	ДТОАП	АППС	
Pd (II)	2.0–4.5	6.0–8.0	[116, 155]
Pt (IV)	2.0–4.5	1.0–3.0	[115, 154]
Cu (II)	6.0–8.0	7.5–9.0	[115, 155]
Ni (II)	7.0–9.0	> 9.0	
Co (II)	> 6.0	> 8.0	
Zn (II)	7.0–9.0	7.5–9.0	
Pb (II)	6.0–7.5	1.0–3.0	

Анализ представленных в таблице результатов показывает, что закрепление остатков рубановодородной кислоты на поверхности АППС изменяет вид кривой

сорбции ионов металлов: введение дитиооксамидных групп в структуру полисилоксана приводит к смещению интервала рН сорбции палладия (II), меди (II), никеля (II), кобальта (II) и цинка (II) в более кислую область, что свидетельствует о повышении устойчивости комплексных соединений, образуемых на поверхности ДТОАП по сравнению с АППС [156]. Диапазон рН сорбции свинца (II) и палладия (II) на ДТОАП значительно смещен относительно интервала рН при сорбции на АППС. Иное поведение в сорбции ионов металлов на ДТОАП по сравнению с сорбцией на АППС позволяет заключить, что имеющиеся на поверхности ДТОАП свободные аминогруппы, не прореагировавшие с рубановодородной кислотой, не вносят существенного вклада в сорбционный процесс; сорбция осуществляется преимущественно за счет связывания металла дитиооксамидными группами.

Закономерность изменения сорбции металлов на дитиооксамидированном полисилоксане от кислотности растворов можно рассмотреть с точки зрения механизма сорбционного процесса. Известно [157, 158], что присутствие в структуре полисилоксанов тиольных и аминогрупп предполагает несколько вариантов взаимодействия между поверхностью сорбента и ионом металла в зависимости от рН раствора и протонирования функциональных групп.

Например, авторы работы [158] предложили несколько возможных механизмов сорбции ионов металлов на изотиоуроновых смолах:

а) в случае протонированных форм сорбция протекает по ионообменному механизму за счет образования ионных пар;

б) в случае непротонированных форм атомы азота и/или серы привитых групп взаимодействуют с ионами металлов с образованием координационных связей (механизм комплексообразования);

в) в иных случаях связывание ионов металлов функциональными группами возможно по механизму ионного обмена с последующим образованием координационных связей в фазе сорбента. О двойном механизме сорбции ионов металлов дитиооксамидными группами упоминают также авторы работы [159].

Установлено [158], что механизм ионного обмена преобладает в кислых растворах, в то время как механизм комплексообразования преобладает в менее кислых. Для дальнейшего рассмотрения закономерностей сорбции от рН раствора

выделены три области кислотности: а) область кислых растворов; б) область нейтральных растворов; в) область щелочных растворов.

Известно [157], что в растворах рубеановодородная кислота существует в нескольких таутомерных формах (рисунок 3.2). В кислых растворах при $\text{pH} < 4.0$ тиольные и аминогруппы кислоты протонированы, что свидетельствует в пользу процесса ионного обмена; образование координационной связи при этом подавляется.

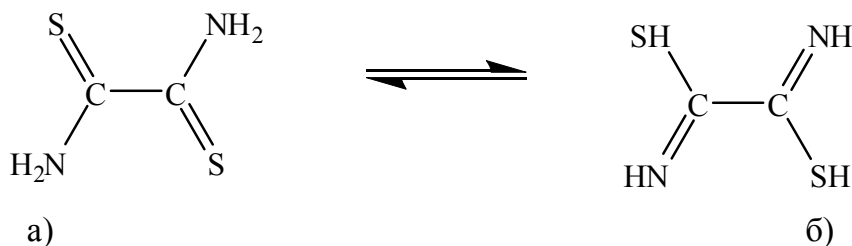


Рисунок 3.2 – Таутомерные формы рубеановодородной кислоты: а) – тиаамид; б) – кислотная форма (двухосновная) [157]

Нами показано, что в данной области кислотности раствора на дитиооксамидированном полисилоксане преимущественно сорбируются ионы благородных металлов: серебра (I), платины (IV) и палладия (II). Извлечение ионов платиновых металлов из кислых растворов по механизму ионного обмена подтверждено также рядом работ [94, 160–162].

При увеличении pH от 4.0 до 8.0 сорбция большинства исследуемых ионов металлов достигает максимального значения (рисунок 3.1а и 3.1б). Данная закономерность может быть объяснена следующим: с уменьшением кислотности раствора протонирование атомов серы и азота дитиооксамидных групп полисилоксанов уменьшается, в результате чего координация с ионами металлов облегчается и сорбция повышается. Таким образом, в нейтральных и близких к нейтральной средах ионы металлов сорбируются за счет образования координационных связей с функциональными группами сорбента. Исключение составляют платина (IV) и палладий (II), степень извлечения которых падает с увеличением pH . Такое поведение платиновых металлов может быть объяснено с точки зрения формы нахождения в растворе ионов сорбата. В работах [43–45] приведены формы комплексов металлов в зависимости от кислотности среды. Показано, что с ростом pH в растворах комплексов платиновых металлов начинает

протекать гидролиз, в результате чего в растворе могут образовываться аква- и аквагидроксохлоридные комплексы различного состава. В интервале pH от 4.0 до 7.0 ионы металла существуют в растворе в виде полиядерных комплексов, которые труднее вступают в реакции внутрисферного замещения лигандов.

Сравнение зависимостей, представленных на рисунках 3.1а и 3.1б, позволяет заключить, что применение аммиачно-ацетатного буферного раствора в интервале pH от 5.0 до 8.0 способствует более низкой сорбции некоторых ионов металлов по сравнению с аммиачным буферным раствором. Данное обстоятельство может быть обусловлено конкурирующей реакцией комплексообразования ионов металла с компонентами раствора вследствие одновременного присутствия двух лигандов разной природы: аммиака и ацетат-ионов.

Дальнейшее повышение pH сорбционного раствора до щелочной области ($\text{pH} > 8.0$) приводит к резкому падению степени извлечения ионов металлов. Причиной такого явления может быть присутствие больших количеств аммиака, в результате чего ионы многих металлов полностью связываются в прочные аммиачные комплексы. Известно, что значения констант устойчивости аммиачных комплексов с ионами переходных металлов составляют примерно 10^{10} , за исключением кобальта (II) [53]. Для ионов металлов платиновой группы это значение может достигать 10^{30-35} [54]. Таким образом, применение растворов в области $\text{pH} > 8.0$ недопустимо, во-первых, по причине низкой сорбции ионов металлов из-за образования устойчивых аммиачных комплексов и, во-вторых, из-за возможного разрушения матрицы сорбента [163].

С целью описания состояния равновесия в системе "раствор-сорбент" для аммиачно-ацетатного и ацетатного буферных растворов построены зависимости коэффициентов распределения сорбции ионов металлов от pH раствора (рисунок 3.3).

Отсутствие прямолинейной зависимости для большинства исследуемых ионов металлов между логарифмом коэффициента распределения и pH свидетельствует об отсутствии стадии ионного обмена и указывает на образование координационной связи между сорбируемым ионом и функциональными группами сорбента [164]. Необходимо отметить, что в процессе сорбции происходило окрашивание слоя сорбента в разные цвета в зависимости от иона металла: зеленый – медь (II), синий – кобальт (II), красный – никель (II), черный – серебро (I), оранжевый – платина (IV) и

коричневый – палладий (II), что косвенно подтверждает сорбцию металлов по механизму комплексообразования.

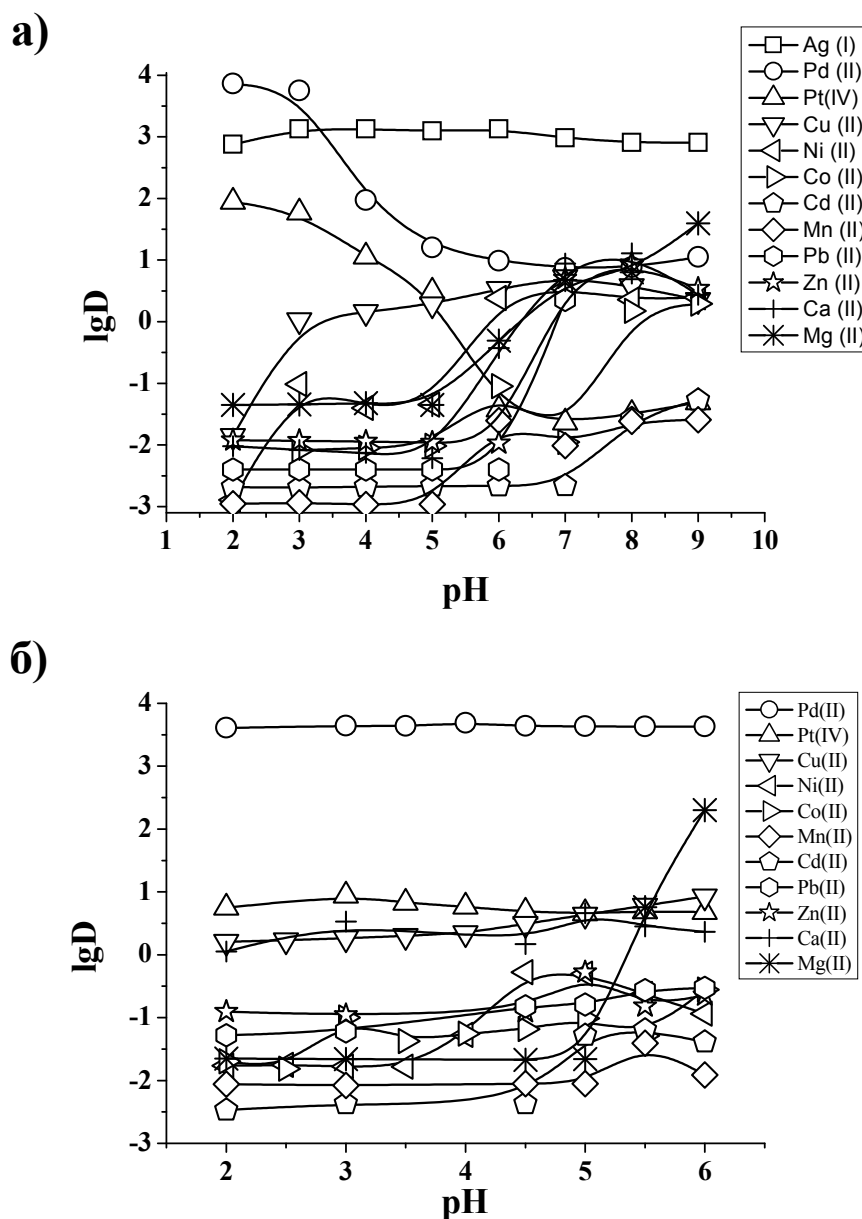


Рисунок 3.3 – Зависимости логарифма коэффициентов распределения сорбции ионов металлов от кислотности раствора на ДТОАП 0.3: аммиачно-ацетатный (а), ацетатный (б) буферные растворы

Для количественной характеристики способности ДТОАП 0.3 к отделению серебра (I), палладия (II) и платины (IV) были определены коэффициенты селективности β_{Me_1/Me_2} (таблицы 3.2–3.4), где Me_1 – Ag (I), Pd (II) или Pt (IV); Me_2 –

неблагородные металлы. Рассчитанные значения коэффициентов селективности для полисилоксана с более высоким содержанием дитиооксамидных групп представлены в таблицах 3.5–3.7.

Если коэффициент селективности имеет величину $\beta \geq 10-30$, это указывает на возможность разделения двух ионов металлов в процессе сорбции [165].

Из рассчитанных коэффициентов селективности (таблицы 3.2–3.7) следует, что увеличение концентрации дитиооксамидных групп на полисилоксановой матрице приводит к повышению значений коэффициентов селективности $\beta_{Pd/Me}$. Существует возможность количественного разделения ионов платиновых металлов и отделения их от исследуемых ионов переходных и щелочноземельных металлов в случае сорбции из ацетатных растворов.

Необходимо отметить, что при изучении сорбции серебра (I) на дитиооксамидированных полисилоксанах из многокомпонентных систем металлы платиновой группы в раствор не вводились вследствие образования нерастворимого хлорида серебра. По этой причине коэффициенты селективности сорбции серебра (I) рассчитывали по отношению к исследуемым ионам щелочноземельных и переходных металлов за исключением платины (IV) и палладия (II). Большие значения коэффициентов селективности $\beta_{Ag/Me}$ свидетельствуют о высоком сродстве функциональных групп дитиооксамидированных полисилоксанов к серебру (I).

Таблица 3.2 – Значения коэффициентов селективности $\beta_{\text{Pd/Me}}$ для ДТОАП 0.3

[illegible]

Таблица 3.3 – Значения коэффициентов селективности $\beta_{\text{Pu/Me}}$ для ДТОАП 0.3

pH	Аммиачно-ацетатный буферный раствор									
	Pd(IV)	Cu(II)	Ni(II)	Co(II)	Mn(II)	Cd(II)	Pb(II)	Zn(II)	Ca(II)	Mg(II)
2.0	<1	123	>10 ³	>10 ³	>10 ³	>10 ³	>10 ³	>10 ³	>10 ³	>10 ³
3.0	<1	56	573	>10 ³	>10 ³	>10 ³	>10 ³	>10 ³	>10 ³	>10 ³
4.0	<1	8	46	>10 ³	>10 ³	>10 ³	>10 ³	>10 ³	847	542
5.0	<1	2	14	297	333	656	>10 ³	335	187	137
6.0	<1	<1	<1	2	6	57	107	28	1	11
7.0	<1	<1	<1	<1	42	95	2	<1	<1	16
8.0	<1	<1	<1	<1	7	8	–	<1	<1	<1
9.0	<1	<1	<1	<1	5	11	–	<1	<1	<1
pH	Ацетатный буферный раствор									
	Pd(IV)	Cu(II)	Ni(II)	Co(II)	Mn(II)	Cd(II)	Pb(II)	Zn(II)	Ca(II)	Mg(II)
2.0	<1	4	969	>10 ³	623	>10 ³	90	50	5	250
3.0	<1	5	>10 ³	871	>10 ³	>10 ³	135	76	3	396
4.0	<1	3	954	102	652	>10 ³	55	47	<1	284
5.0	<1	1	23	45	497	75	27	76	<1	205
6.0	<1	<1	6	13	464	109	15	18	<1	<1

Таблица 3.4 – Значения коэффициентов селективности $\beta_{Ag/Me}$ для ДТОАП 0.3

pH	Аммиачно-ацетатный буферный раствор								
	Cu(II)	Ni(II)	Co(II)	Mn(II)	Cd(II)	Pb(II)	Zn(II)	Ca(II)	Mg(II)
2.0	$>10^3$	$>10^3$	$>10^3$	$>10^3$	$>10^3$	$>10^3$	$>10^3$	$>10^3$	$>10^3$
3.0	$>10^3$	$>10^3$	$>10^3$	$>10^3$	$>10^3$	$>10^3$	$>10^3$	$>10^3$	$>10^3$
4.0	920	$>10^3$	$>10^3$	$>10^3$	$>10^3$	$>10^3$	$>10^3$	$>10^3$	$>10^3$
5.0	643	$>10^3$	$>10^3$	$>10^3$	$>10^3$	$>10^3$	$>10^3$	$>10^3$	$>10^3$
6.0	391	554	$>10^3$	$>10^3$	$>10^3$	$>10^3$	$>10^3$	$>10^3$	$>10^3$
7.0	179	277	$>10^3$	$>10^3$	$>10^3$	$>10^3$	$>10^3$	109	$>10^3$
8.0	213	352	536	$>10^3$	$>10^3$	–	907	62	578
9.0	353	323	409	$>10^3$	$>10^3$	–	$>10^3$	294	100
pH	Аммиачный буферный раствор								
	Cu(II)	Ni(II)	Co(II)	Mn(II)	Cd(II)	Pb(II)	Zn(II)	Ca(II)	Mg(II)
5.5	6	192	$>10^3$	$>10^3$	$>10^3$	522	$>10^3$	77	460
6.0	2	151	$>10^3$	$>10^3$	$>10^3$	402	$>10^3$	65	302
7.0	8	113	927	$>10^3$	309	281	221	80	210
8.0	25	105	103	$>10^3$	76	–	40	67	158
9.0	43	191	99	$>10^3$	62	–	155	48	58

Таблица 3.5 – Значения коэффициентов селективности $\beta_{\text{Pd/Me}}$ для ДТОАП 0.7

[illegible]

Таблица 3.6 – Значения коэффициентов селективности $\beta_{\text{Pu/Me}}$ для ДТОАП 0.7

pH	Аммиачно-ацетатный буферный раствор									
	Pd(IV)	Cu(II)	Ni(II)	Co(II)	Mn(II)	Cd(II)	Pb(II)	Zn(II)	Ca(II)	Mg(II)
2.0	<1	46	$>10^3$	$>10^3$	$>10^3$	238	$>10^3$	$>10^3$	$>10^3$	$>10^3$
3.0	<1	17	$>10^3$	$>10^3$	$>10^3$	25	$>10^3$	$>10^3$	$>10^3$	$>10^3$
4.0	<1	2	233	$>10^3$	$>10^3$	10	$>10^3$	$>10^3$	850	542
5.0	<1	<1	54	498	327	2	880	335	187	137
6.0	<1	<1	<1	2	16	50	<1	14	1	11
7.0	<1	<1	<1	<1	39	72	<1	2	<1	16
8.0	<1	<1	<1	<1	25	48	–	<1	<1	<1
9.0	<1	<1	<1	<1	14	29	–	<1	<1	<1
pH	Ацетатный буферный раствор									
	Pd(IV)	Cu(II)	Ni(II)	Co(II)	Mn(II)	Cd(II)	Pb(II)	Zn(II)	Ca(II)	Mg(II)
2.0	<1	10	$>10^3$	$>10^3$	$>10^3$	22	32	30	4	695
3.0	<1	12	$>10^3$	$>10^3$	$>10^3$	34	45	68	6	$>10^3$
4.0	<1	4	$>10^3$	$>10^3$	$>10^3$	24	45	178	2	929
5.0	<1	1	$>10^3$	$>10^3$	$>10^3$	19	25	69	<1	635
6.0	<1	<1	27	48	136	18	16	46	<1	7

Таблица 3.7 – Значения коэффициентов селективности $\beta_{Ag/Me}$ для ДТОАП 0.7

pH	Аммиачно-ацетатный буферный раствор								
	Cu(II)	Ni(II)	Co(II)	Mn(II)	Cd(II)	Pb(II)	Zn(II)	Ca(II)	Mg(II)
2.0	438	$>10^3$	$>10^3$	$>10^3$	$>10^3$	$>10^3$	$>10^3$	$>10^3$	$>10^3$
3.0	308	$>10^3$	$>10^3$	$>10^3$	431	$>10^3$	$>10^3$	$>10^3$	$>10^3$
4.0	306	$>10^3$	$>10^3$	$>10^3$	635	$>10^3$	$>10^3$	$>10^3$	$>10^3$
5.0	185	$>10^3$	$>10^3$	$>10^3$	787	$>10^3$	$>10^3$	$>10^3$	$>10^3$
6.0	90	$>10^3$	$>10^3$	$>10^3$	$>10^3$	$>10^3$	$>10^3$	$>10^3$	$>10^3$
7.0	24	433	847	$>10^3$	$>10^3$	350	$>10^3$	$>10^3$	$>10^3$
8.0	33	213	247	$>10^3$	$>10^3$	–	$>10^3$	714	664
9.0	73	363	132	$>10^3$	$>10^3$	–	$>10^3$	266	90
pH	Аммиачный буферный раствор								
	Cu(II)	Ni(II)	Co(II)	Mn(II)	Cd(II)	Pb(II)	Zn(II)	Ca(II)	Mg(II)
5.5	47	440	$>10^3$	$>10^3$	$>10^3$	$>10^3$	$>10^3$	$>10^3$	$>10^3$
6.0	11	570	$>10^3$	$>10^3$	$>10^3$	$>10^3$	$>10^3$	$>10^3$	$>10^3$
7.0	28	326	$>10^3$	$>10^3$	787	$>10^3$	$>10^3$	$>10^3$	$>10^3$
8.0	32	99	284	$>10^3$	$>10^3$	244	$>10^3$	711	661
9.0	109	52	61	$>10^3$	$>10^3$	141	930	170	162

На основании полученных результатов (таблицы 3.2–3.7) можно расположить ионы металлов в порядке увеличения степени сродства их к функциональным группам дитиооксамидированного полисилоксана: $Mn(II) < Co(II) < Ni(II) < Cu(II) < Pt(IV) < Pd(II) \sim Ag(I)$. Последовательность $Co(II) < Ni(II) < Cu(II)$, соответствующая фрагменту ряда устойчивости Ирвинга-Вильямса, также подтверждается уменьшением значений произведений растворимости (ПР) соответствующих рубеанатов (таблица 3.8). Однако, рассчитанные авторами [166, 167] константы устойчивости дитиооксамидных комплексов с ионами переходных металлов располагаются в иной последовательности.

Таблица 3.8 – Значения констант устойчивости и ПР дитиооксамидных комплексов с ионами переходных металлов

Метод исследования	$K_{уст}$					Источник
	Cu (II)	Ni (II)	Co (II)	Zn (II)	Mn (II)	
Потенциометрия	$1.58 \cdot 10^{30}$	$8.91 \cdot 10^{20}$	$2.63 \cdot 10^{31}$	$2.29 \cdot 10^{15}$	$2.04 \cdot 10^{13}$	[166]
Спектроскопия	$2.51 \cdot 10^8$	$5.01 \cdot 10^4$	$4.57 \cdot 10^9$	Нет	Нет	[167]
		$1.02 \cdot 10^{21}$		данных	данных	[166]
ПР						
	$7.58 \cdot 10^{-16}$	$1.09 \cdot 10^{-15}$	$1.2 \cdot 10^{-15}$	Нет	Нет	[168,169]
	$5.08 \cdot 10^{-16}$	$1.34 \cdot 10^{-13}$	$6.65 \cdot 10^{-13}$	данных	данных	[157]

Необходимо отметить, что авторы [167] рассчитывали значения констант устойчивости дитиооксамидных комплексов в сильноокислых средах, когда все донорные атомы азота и серы полностью протонированы. По этой причине данные значения отличаются от аналогичных, полученных методом потенциометрического титрования [166].

Опираясь на устойчивость образующихся в фазе сорбентов комплексных соединений можно предположить, что при совместном присутствии ионов металлов в растворе, в случае образования близких по устойчивости комплексов, возможна конкуренция за свободные функциональные группы.

На основании полученных результатов сделан следующий вывод: в ходе исследования влияния природы буферного раствора на сорбцию ионов переходных и

щелочноземельных металлов установлено, что для извлечения металлов платиновой группы предпочтительнее использовать ацетатный или аммиачно-ацетатный буферные растворы в интервале pH 2.0–4.5; для сорбции серебра (I) оптимальным является аммиачно-ацетатный буферный раствор с pH 2.0–6.0. Выбор данных буферных систем обусловлен высокой степенью извлечения ионов металлов из растворов, а также наименьшим возможным влиянием со стороны неблагородных металлов.

Для выявления взаимного влияния ионов металлов на физико-химические параметры их сорбции при совместном присутствии в растворе дальнейшие сорбционные эксперименты проводили в условиях конкурентной сорбции.

3.2 Влияние pH раствора на сорбцию ионов металлов дитиооксимирированным полисилоксаном из многокомпонентных систем

Селективность извлечения того или иного сорта ионов в многокомпонентном растворе является одной из важнейших характеристик сорбента, позволяющей применять сорбент на практике с целью разделения и концентрирования. Селективность сорбции ионов металлов комплексообразующими сорбентами определяется величиной констант устойчивости комплексов, образуемых ионами металлов с функциональными группами [98].

Изучение селективных свойств синтезированных полисилоксанов по отношению к серебру (I) проводилось с использованием аммиачного и аммиачно-ацетатного буферных растворов, содержащих все исследуемые ионы металлов. Полученные в аммиачном и аммиачно-ацетатном буферных средах зависимости сорбции ионов металлов от значения pH сорбционного раствора на ДТОАП 0.3 представлены на рисунках 3.4 и 3.5.

Кривые сорбции на рисунке 3.4 свидетельствуют о групповом извлечении меди (II) и серебра (I) в интервале pH от 2.5 до 6.0. Сорбция остальных ионов металлов при этом подавляется. Необходимо отметить, что сорбция меди (II) по сравнению с серебром (I) не является количественной; среднее значение степени извлечения от исходного содержания в растворе составляет около 30%. При сорбции меди (II) из индивидуального раствора степень извлечения металла составляет более 80 %.

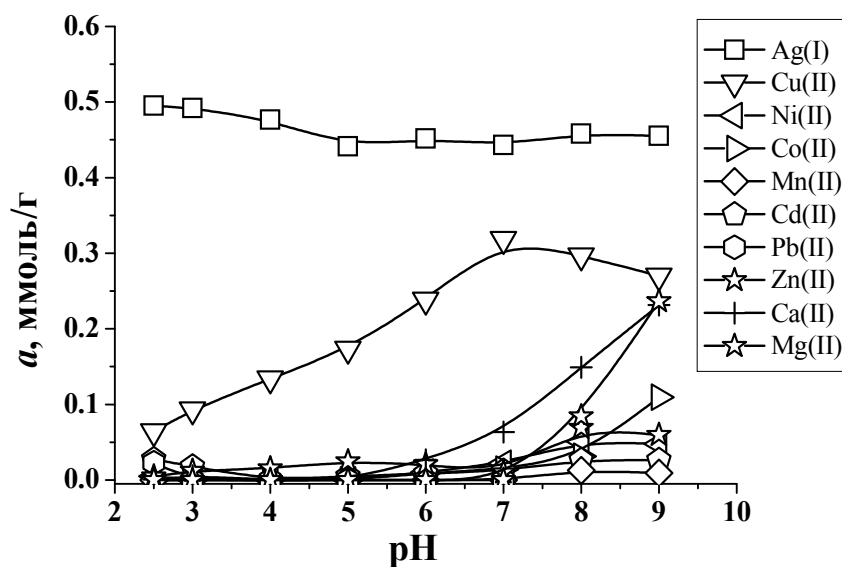


Рисунок 3.4 – Влияние значения pH раствора на сорбцию ионов металлов ДТОАП 0.3.

Конкурентная сорбция, аммиачно-ацетатный буферный раствор; $g_{\text{сорб}} = 0.0100$ г;

$$d_{\text{зерна}} < 0.071 \text{ мм}; C_{\text{Me}}^0 = (1 \div 2) \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$$

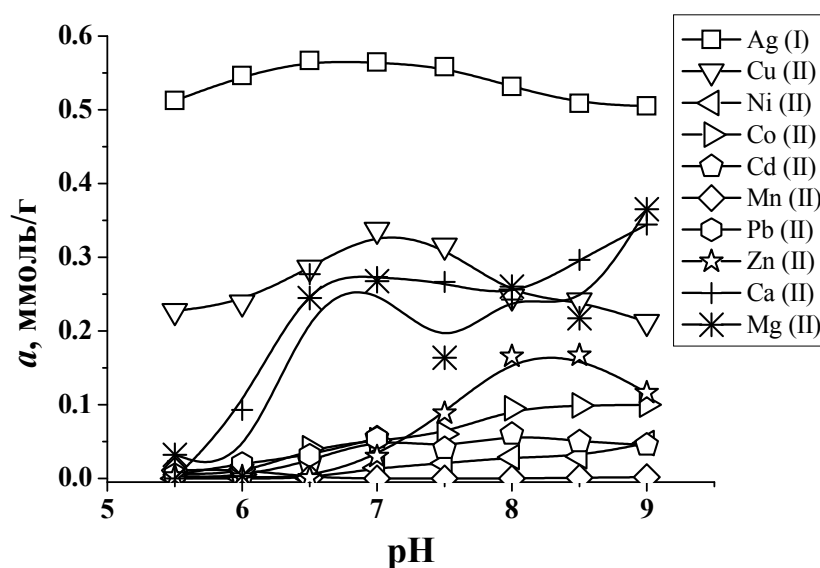


Рисунок 3.5 – Влияние значения pH раствора на сорбцию ионов металлов ДТОАП 0.3.

Конкурентная сорбция, аммиачный буферный раствор; $g_{\text{сорб}} = 0.0100$ г;

$$d_{\text{зерна}} < 0.071 \text{ мм}; C_{\text{Me}}^0 = (1 \div 2) \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$$

При понижении кислотности раствора в диапазоне pH от 6.0 до 9.0 наблюдается сорбция большинства исследуемых ионов металлов. Полученные зависимости

(рисунок 3.5) согласуются с результатами, полученными при сорбции ионов металлов из индивидуальных растворов (рисунок 3.1б).

Сравнение результатов, представленных на рисунках 3.4 и 3.5, позволило установить следующее: значения степени извлечения всех ионов металлов, за исключением меди (II) и серебра (I), при сорбции из аммиачного буферного раствора выше, чем при сорбции из аммиачно-ацетатного раствора.

Более низкое значение сорбции кальция (II) и магния (II) в аммиачно-ацетатном растворе может быть объяснено образованием ацетатных комплексных соединений [53] с компонентом буферного раствора, в результате чего ионы металлов сильнее удерживаются в растворе.

Более высокое значение степени извлечения ионов переходных металлов в аммиачной среде, вероятно, связано с созданием благоприятных условий для образования координационных связей между привитыми дитиооксанидными группами и ионами металлов. Подтверждением этому являются сведения, найденные в литературных источниках [157, 168–171].

В работе [157] авторами описана методика получения нерастворимого рубеаната меди (II), согласно которой оптимальными условиями является создание кислотности среды в диапазоне pH 4.0–5.0 в присутствии ацетата аммония. Иные экспериментальные данные подтверждают образование устойчивой формы рубеаната меди (II) в аммиачной среде [168]. Имеются сведения, что осаждение кобальта (II) [157] и никеля (II) [157, 170] в виде соответствующих рубеанатов также происходит в присутствии гидроксида аммония или ацетата натрия. А в работе [171], посвященной соосаждению меди (II), никеля (II) и кадмия (II), установлено, что наиболее полно ионы металлов извлекаются в интервале pH 7.0–9.0.

Найдены результаты исследования сорбции переходных металлов дитиооксанидированными сорбентами: медь (II) в наибольшей степени извлекается на модифицированном хитозане [172] и полибензимидазоле [134] при pH 3.5–4.5 и pH 4.7, соответственно. А в работах [129, 173], посвященных сорбционному извлечению тяжелых металлов на полистирол-дивинилбензоле и фуллерене, модифицированных рубеановодородной кислотой, выявлено, что медь (II) сорбируется при pH 6.0 и pH 7.5–8.5, соответственно.

Для выбора буферной системы, отвечающей наиболее избирательной сорбции серебра (I), рассчитаны соответствующие коэффициенты селективности $\beta_{\text{Ag/Me}}$ (таблица 3.9).

Таблица 3.9 – Значения коэффициентов селективности $\beta_{\text{Ag/Me}}$ для ДТОАП 0.3 в аммиачно-ацетатном и аммиачном буферных растворах в условиях конкурентной сорбции

[illegible]

Аммиачный буферный раствор								
Ион металла	pH							
	5.5	6.0	6.5	7.0	7.5	8.0	8.5	9.0
Cu(II)	151	105	97	58	25	10	11	14
Ni(II)	$>10^3$	$>10^3$	$>10^3$	$>10^3$	534	204	96	55
Zn(II)	43	23	14	398	$>10^3$	$>10^3$	$>10^3$	$>10^3$
Co(II), Cd(II)	$>10^3$	$>10^3$	$>10^3$	$>10^3$	700	245	65	42
Ca(II)	$>10^3$	239	64	49	20	14	5	3
Mg(II)	$>10^3$	$>10^3$	216	156	105	29	21	9
Mn(II), Pb(II)	$>10^3$	$>10^3$	$>10^3$	$>10^3$	$>10^3$	$>10^3$	$>10^3$	$>10^3$

Сравнение коэффициентов селективности показало, что значения $\beta_{Ag/Me}$ в случае применения аммиачно-ацетатного буферного раствора в несколько раз превышают аналогичные значения, рассчитанные для аммиачной среды. Данные результаты согласуются с ранее полученными для индивидуальных растворов и объясняются образованием устойчивых комплексных соединений между ионами переходных металлов и функциональными группами дитиооксамидированного полисилоксана в аммиачном буферном растворе. По этой причине для дальнейшего изучения сорбции серебра (I) из многокомпонентных растворов целесообразным является использование аммиачно-ацетатного буферного раствора.

Для изучения сорбции платины (IV) и палладия (II) из многокомпонентных растворов выбраны ацетатный и аммиачно-ацетатный буферные растворы в интервале pH от 2.5 до 5.0. Выбор данных буферных систем обусловлен наличием в них минимальных количеств аммиака, которые способны образовывать с платиной (IV) и палладием (II) комплексные соединения высокой устойчивости [54, 163].

Результаты исследования селективных свойств дитиооксамидированных полисилоксанов по отношению к платине (IV) и палладию (II) представлены в виде зависимости сорбции металлов на ДТОАП от кислотности среды (рисунках 3.6 и 3.7).

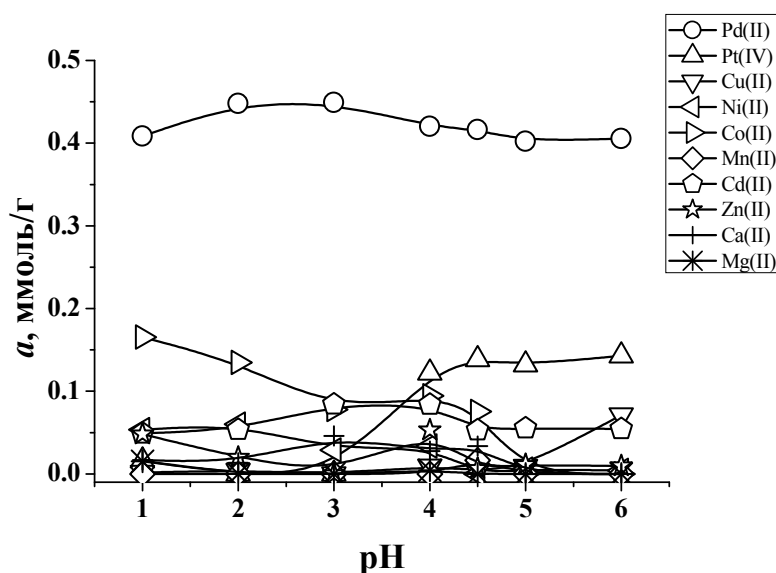


Рисунок 3.6 – Влияние значения pH раствора на сорбцию ионов металлов ДТОАП 0.3.

Конкурентная сорбция; ацетатный буферный раствор; $g_{\text{сорб}} = 0.0100$ г;

$$d_{\text{зерна}} < 0.071 \text{ мм}; C_{\text{Me}}^0 = (1 \div 2) \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$$

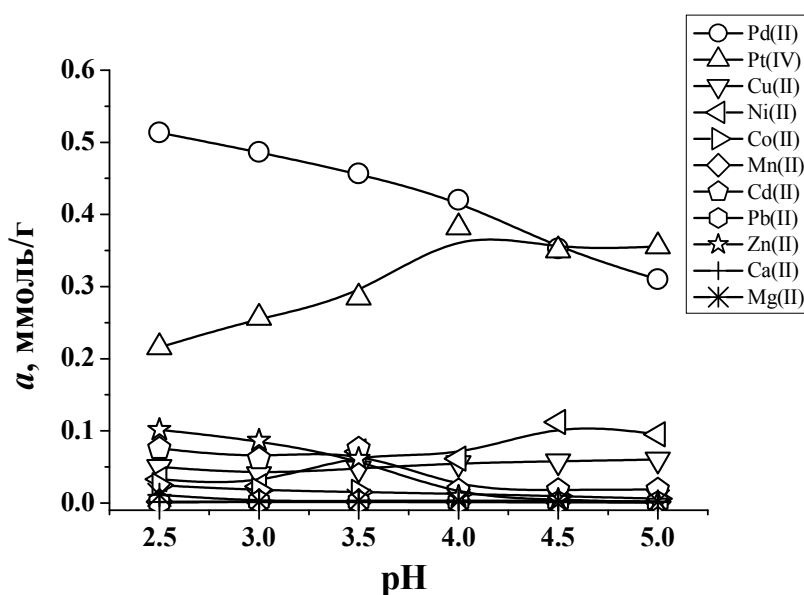


Рисунок 3.7 – Влияние значения pH раствора на сорбцию ионов металлов ДТОАП 0.3.

Конкурентная сорбция; аммиачно-ацетатный буферный раствор; $g_{\text{сорб}} = 0.0100$ г;

$$d_{\text{зерна}} < 0.071 \text{ мм}; C_{\text{Me}}^0 = (2 \div 3) \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$$

Наглядно видно (рисунок 3.6), что палладий (II) подавляет сорбцию платины (IV) и селективно извлекается из раствора, содержащего все исследуемые ионы металлов. Данное обстоятельство, вероятно, связано с образованием более устойчивых комплексов палладия (II) с функциональными группами сорбента по

сравнению с ионами других металлов. Авторами [138] при линейаризации изотерм сорбции палладия (II) и платины (IV) на дитиооксамидированном сорбенте на основе оксида кремния получены значения условных констант устойчивости комплексов ионов металлов с группами рубеановодородной кислоты, которые составили $(1.73 \pm 0.25) \cdot 10^4$ для палладия (II) и $(3.00 \pm 0.29) \cdot 10^3$ для платины (IV). Представленные данные доказывают, что дитиооксамидные комплексы с палладием (II) прочнее аналогичных комплексов с платиной (IV).

Ранее установлено, что металлы платиновой группы образуют устойчивые аммиачные комплексы, константа устойчивости составляет примерно 10^{30-35} [54]. По этой причине введение в сорбционную систему аммиака для создания нужной кислотности среды приводит к понижению степени извлечения палладия (II) и платины (IV). Проведенные исследования селективных свойств дитиооксамидированных полисилоксанов по отношению к ионам платиновых металлов в аммиачно-ацетатном буферном растворе (рисунок 3.7) подтвердили, что данная система не подходит для селективного отделения палладия (II) от сопутствующих в растворе металлов.

Исследование влияния кислотности среды на сорбцию платины (IV) и палладия (II) (рисунки 3.6 и 3.7) показало, что для извлечения платиновых металлов наиболее благоприятна сильноокислая среда ($\text{pH} < 4.5$). Значение сорбционной емкости исследуемых ДТОАП по ионам платиновых металлов в указанном диапазоне pH достигает 74 мг/г по ионам платины и 54 – по ионам палладия. Литературные данные по сорбции платины (IV) и палладия (II) на дитиооксамидированных сорбентах подтверждают следующее заключение: для извлечения палладия (II) на модифицированном хитозане оптимальным является интервал pH от 2.0 до 2.5, сорбционная емкость достигает 352 мг/г [87]. Закрепление рубеановодородной кислоты на матрице из полибензимидазола позволяет извлекать платину (IV) в количестве 226 мг/г при pH 2.0 и палладий (II) – 175 мг/г при pH 1.3 [134].

Для выбора оптимальных условий концентрирования палладия (II) рассчитаны значения соответствующих коэффициентов селективности (таблица 3.10).

Таблица 3.10 – Значения коэффициентов селективности $\beta_{\text{Pd/Me}}$ для ДТОАП 0.3 в ацетатном и аммиачно-ацетатном буферных растворах в условиях конкурентной сорбции

Ацетатный буферный раствор						
Ион металла	pH					
	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0
Pt (IV)	350	905	450	193	14	26
Cu (II)	650	980	$>10^3$	598	383	93
Ni (II)	$>10^3$	$>10^3$	$>10^3$	127	78	52
Co (II)	$>10^3$	$>10^3$	$>10^3$	213	59	17
Cd (II)	$>10^3$	$>10^3$	$>10^3$	114	52	113
Zn (II)	$>10^3$	$>10^3$	$>10^3$	755	303	19
Ca (II)	$>10^3$	$>10^3$	$>10^3$	470	111	72
Mn (II), Mg (II)	$>10^3$	$>10^3$	$>10^3$	$>10^3$	$>10^3$	$>10^3$
Аммиачно-ацетатный буферный раствор						
Ион металла	pH					
	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5	5.0
Pt (IV)	67	64	31	3	2	1
Cu (II)	403	435	132	52	35	20
Ni (II)	$>10^3$	$>10^3$	356	12	10	8
Co(II)	$>10^3$	$>10^3$	650	211	115	26
Cd (II)	78	103	150	188	95	68
Zn (II)	133	197	265	328	500	$>10^3$
Pb (II), Mn (II) Mg (II), Ca (II)	$>10^3$	$>10^3$	$>10^3$	$>10^3$	$>10^3$	>580

Представленные в таблицах 3.2, 3.5 и 3.10 значения коэффициентов селективности свидетельствуют о том, что как при индивидуальном (таблицы 3.2 и 3.5) так и при совместном присутствии (таблица 3.10) ионов металлов в растворе дитиооксамидированный полисилоксан избирательно извлекает палладий (II); сопутствующие в растворе ионы металлов, в том числе платины (IV), не оказывают мешающего влияния. Необходимо отметить, что в случае применения аммиачно-

ацетатного буферного раствора значения $\beta_{\text{Pd/Pt}}$ в диапазоне pH от 1.0 до 4.0 в несколько раз меньше, чем в ацетатном растворе, что обуславливает целесообразность применения последнего для селективного отделения палладия (II) от платины (IV).

Подводя итоги изучения влияния кислотности среды на селективные свойства дитиооксамидированного полисилоксана необходимо отметить следующее: в условиях конкурентной сорбции исследуемый полисилоксан в наибольшей степени извлекает серебро (I) и палладий (II). На основании полученных результатов для последующего изучения сорбции серебра (I) и палладия (II) выбраны аммиачно-ацетатный и ацетатный буферные растворы, соответственно.

3.3 Влияние концентрации привитых групп на селективные свойства дитиооксамидированного полисилоксана

Известно, что сорбционная емкость сорбента во многом зависит от концентрации закрепленных на поверхности твердой матрицы функциональных групп, однако, высокая степень модифицирования может отрицательно сказаться на селективных свойствах сорбционного материала [174, 175].

В настоящей работе исследовано влияние степени модифицирования полисилоксана на сорбцию серебра (I) из многокомпонентных растворов. На рисунках 3.8 и 3.9 приведены зависимости, характеризующие влияние концентрации дитиооксамидных групп полисилоксана на сорбцию ионов металлов.

Сравнение приведенных рисунков 3.8 и 3.9 показывает, что вид кривой сорбции серебра (I) не изменяется с увеличением концентрации дитиооксамидных групп на поверхности полисилоксана. Данное явление объясняется высоким сродством функциональных групп исследуемого сорбента к ионам металла, в результате чего в процессе сорбции серебра (I) на ДТОАП 0.3, ДТОАП 0.7 и ДТОАП 0.9 происходит его количественное извлечение. Иная зависимость наблюдается для других ионов металлов.

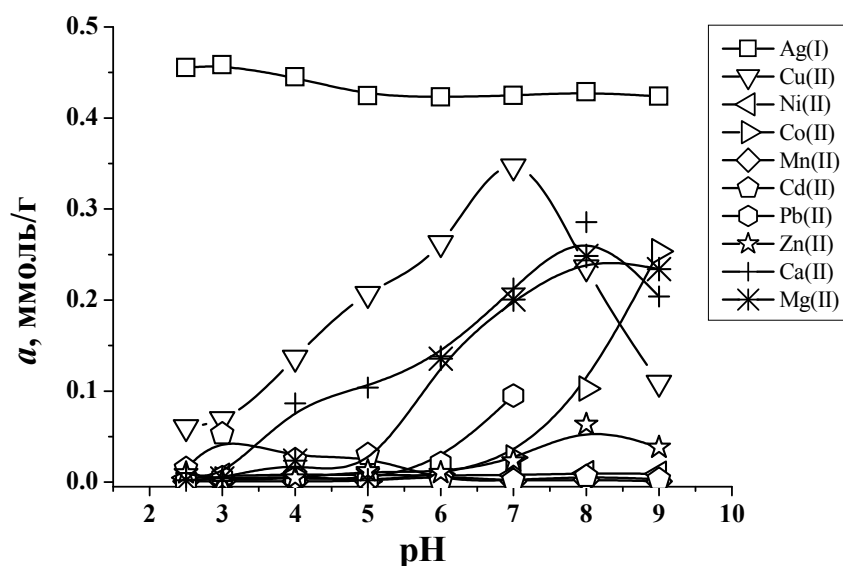


Рисунок 3.8 – Влияние значения pH раствора на сорбцию ионов металлов ДТОАП 0.7.

Конкурентная сорбция, аммиачно-ацетатный буферный раствор; $g_{\text{сорб}} = 0.0100$ г;

$$d_{\text{зерна}} < 0.071 \text{ мм}; C_{\text{Ме}}^0 = (1 \div 2) \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$$

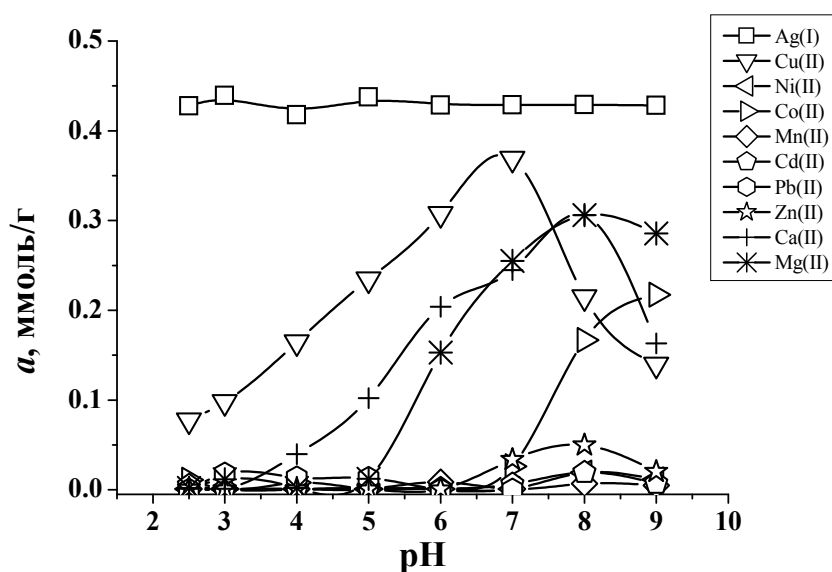


Рисунок 3.9 – Влияние значения pH раствора на сорбцию ионов металлов ДТОАП 0.9.

Конкурентная сорбция, аммиачно-ацетатный буферный раствор; $g_{\text{сорб}} = 0.0100$ г;

$$d_{\text{зерна}} < 0.071 \text{ мм}; C_{\text{Ме}}^0 = (1 \div 2) \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$$

Повышение концентрации дитиооксиамида на полисилоксане приводит к увеличению сорбции меди (II), кобальта (II), кальция (II) и магния (II) и позволяет выявить оптимальное значение кислотности среды для их извлечения. Для сорбции меди (II) оптимальным является интервал pH от 6.0 до 8.0, для кобальта (II) – выше

pH 8.0, для кальция (II) и магния (II) – pH от 7.0 до 9.0. Полученные результаты согласуются с результатами исследования сорбции ионов металлов из индивидуальных растворов, описанными нами ранее (раздел 3.1).

Влияние степени модифицирования полисилоксана на селективные свойства по отношению к платиновым металлам представлено на рисунках 3.10 и 3.11.

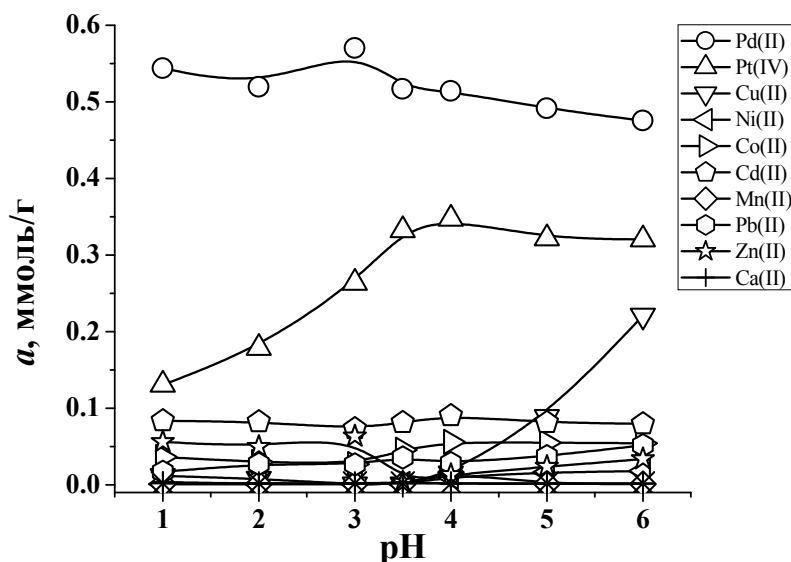


Рисунок 3.10 – Влияние значения pH раствора на сорбцию ионов металлов ДТОАП 0.7. Конкурентная сорбция; ацетатный буферный раствор; $g_{\text{сорб}} = 0.0100$ г; $d_{\text{зерна}} < 0.071$ мм; $C_{\text{Me}}^0 = (1 \div 2) \cdot 10^{-4}$ моль/дм³

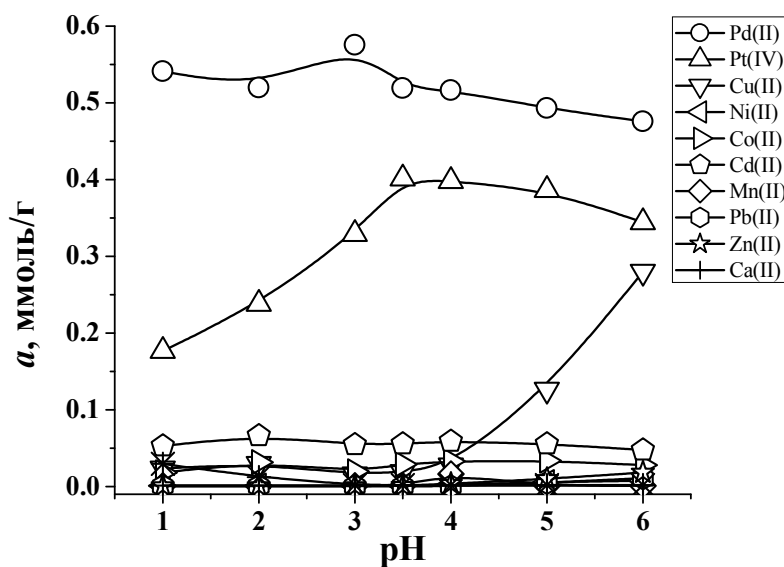


Рисунок 3.11 – Влияние значения pH раствора на сорбцию ионов металлов ДТОАП 0.9. Конкурентная сорбция; ацетатный буферный раствор; $g_{\text{сорб}} = 0.0100$ г; $d_{\text{зерна}} < 0.071$ мм; $C_{\text{Me}}^0 = (1 \div 2) \cdot 10^{-4}$ моль/дм³

Отклонением от прямолинейного вида зависимости сорбции палладия (II) при рН 3.0 нельзя пренебрегать, т.к. данный результат воспроизводится во всех экспериментах. Нелинейный вид зависимости сорбции палладия (II) и платины (IV) объясняется ступенчатым процессом комплексообразования. В работе [76] показано, что состав комплексных соединений благородных металлов с рубановодородной кислотой зависит от кислотности среды. В диапазоне рН 1–3 и 7–8 образуются дитиооксамидные комплексы палладия (II) с численным соотношением Pd:ДТОА равным 1:1 и 1:2, соответственно. Описанное явление объясняет понижение сорбции палладия (II) на дитиооксамидированном полисилоксане при $\text{pH} > 3.0$. Сведений о ступенчатом комплексообразовании платины (IV) с рубановодородной кислотой найдено не было. Однако при изучение комплексообразования платины (IV) с N,N'-бис(2-сульфоэтил)дитиооксамидом методом спектрофотометрии [197] было доказано, что для этого металла также характерно образование комплексов различного состава в зависимости от кислотности среды.

Результаты настоящей работы по влиянию концентрации привитых групп дитиооксамидированного полисилоксана на извлечение серебра (I) и меди (II) в условиях конкурентной сорбции обобщены на диаграмме (рисунок 3.12) и подтверждены соответствующими значениями коэффициентов селективности (таблица 3.11).

Проведенные сорбционные эксперименты и полученные результаты о влиянии кислотности среды на сорбцию серебра (I) из индивидуальных (рисунок 3.1) и многокомпонентных растворов (рисунки 3.4, 3.5, 3.8 и 3.9) не позволили выявить значение рН, отвечающее наибольшему извлечению металла: во всех исследуемых диапазонах рН серебро (I) количественно извлекается на дитиооксамидированных полисилоксанах. Однако авторы работ [176, 177] отмечают, что наибольшая сорбция металла на полисахаридах и меламиновых смолах, модифицированных остатками рубановодородной кислоты, наблюдается при $\text{pH} \geq 5$, что обусловлено созданием благоприятной среды для образования устойчивых комплексов серебра (I) с дитиооксамидными группами. На основании изложенного, сравнение сорбции металлов на ДТОАП проведено при рН 5.0, 6.0 и 7.0.

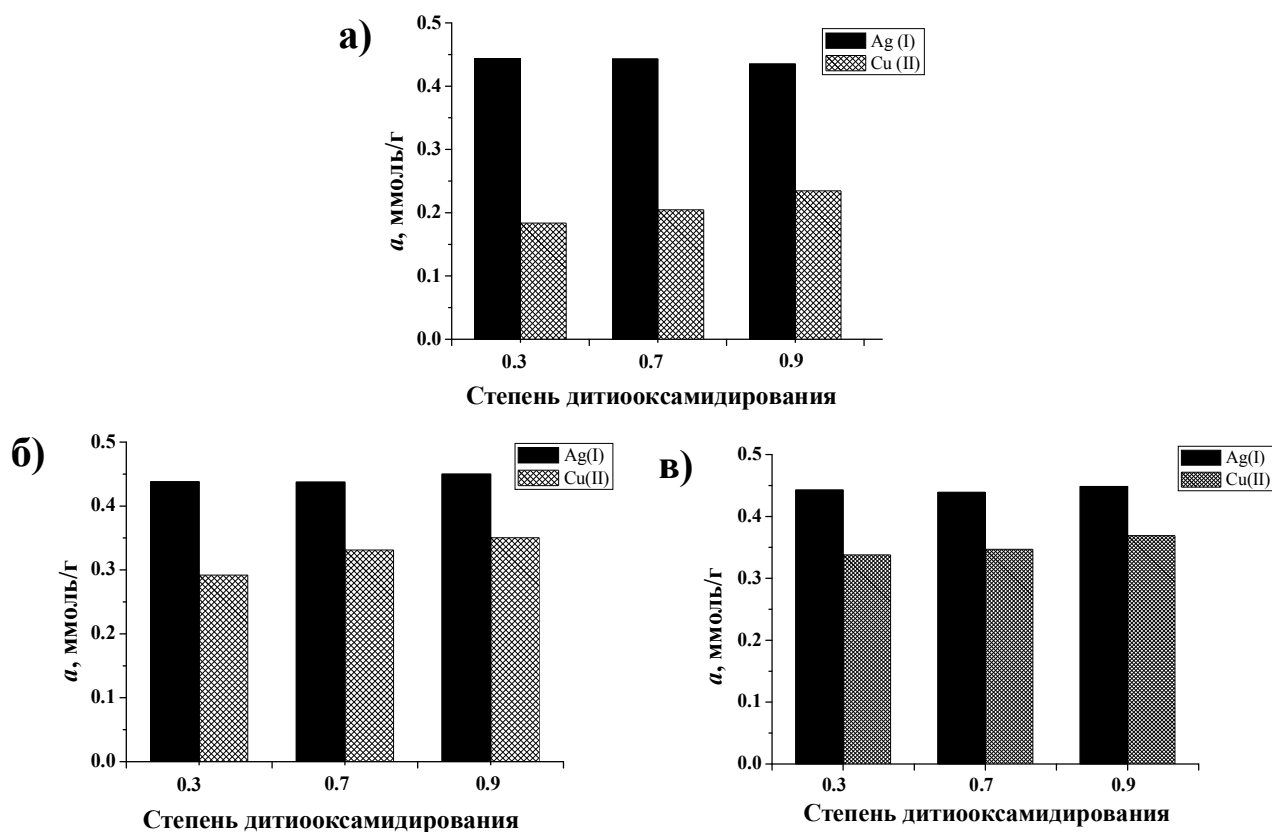


Рисунок 3.12 – Влияние степени дитиооксидирования полисилоксана на сорбцию серебра (I) и меди (II) в условиях конкурентной сорбции. Аммиачно-ацетатный буферный раствор, а) pH 5.0; б) pH 6.0; в) pH 7.0

Таблица 3.11 – Влияние степени дитиооксидирования полисилоксана на значения коэффициентов селективности $\beta_{\text{Ag/Cu}}$ в аммиачно-ацетатном буферном растворе

Степень модифицирования	$\beta_{\text{Ag/Cu}}$		
	pH 5.0	pH 6.0	pH 7.0
0.3	588	508	408
0.7	482	392	331
0.9	20.5	19.6	5.8

Ранее (таблицы 3.2 и 3.5) было показано, что наибольшие коэффициенты селективности по палладию (II) достигаются на ДТОАП в сильноокислой среде. Результаты исследования сорбции платиновых металлов на дитиооксидированном полисилоксане с различными концентрациями функциональных групп при pH 2.0, 3.0 и 4.0 обобщены на диаграмме (рисунок 3.13); значения коэффициентов селективности представлены в таблице 3.12.

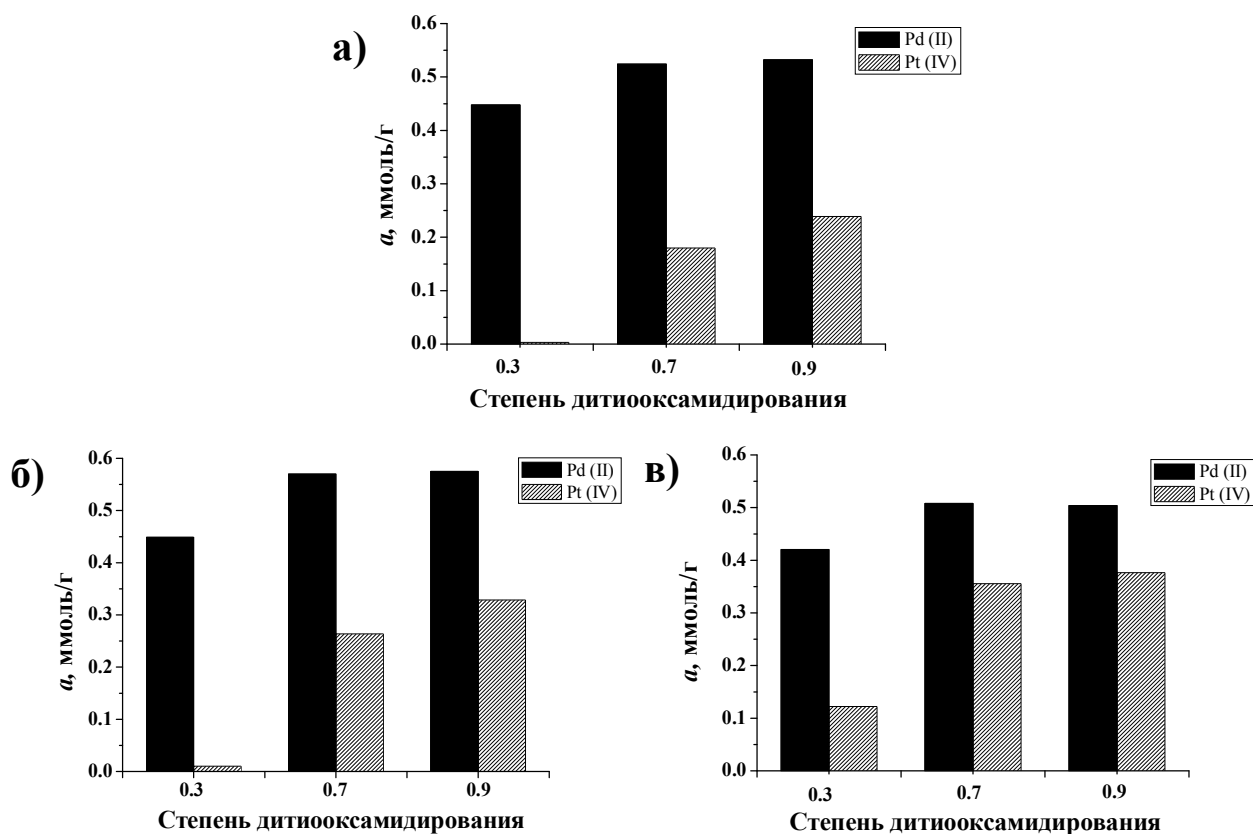


Рисунок 3.13 – Влияние степени дитиооксидирования полисилоксана на сорбцию платины (IV) и палладия (II) в условиях конкурентной сорбции. Ацетатный буферный раствор, а) pH 2.0; б) pH 3.0; в) pH 4.0.

Таблица 3.12 – Влияние степени дитиооксидирования полисилоксана на значения коэффициентов селективности $\beta_{Pd/Pt}$ в ацетатном буферном растворе

Степень модифицирования	$\beta_{Pd/Pt}$		
	pH 2.0	pH 3.0	pH 4.0
0.3	905	450	193
0.7	821	239	105
0.9	796	156	87

Установлено (рисунки 3.12 и 3.13), что прослеживается тенденция увеличения степени извлечения исследуемых металлов с увеличением концентрации дитиооксамидных групп на поверхности полисилоксана, в результате чего, с одной стороны, ухудшаются избирательные свойства сорбента по отношению к палладию (II) и серебру (I), с другой стороны, это ведет к увеличению степени извлечения исследуемых ионов металлов.

В случае сорбции из многокомпонентных растворов происходит конкуренция между ионами металлов, находящимися в системе, за свободные дитиооксамидные

группы на поверхности сорбентов, в результате которой увеличивается степень извлечения всех компонентов сорбционного раствора и повышается устойчивость комплексных соединений, образующихся между ионами металлов и функциональными группами сорбента.

Необходимо отметить, что все зависимости сорбции палладия (II) (рисунки 3.6, 3.10 и 3.11) имеют точку максимума при pH 3.0, что свидетельствует о создании благоприятных условий для извлечения металла. Зависимости сорбции серебра (I) имеют прямолинейный вид (рисунки 3.4, 3.5, 3.8 и 3.9) из чего следует, что металл количественно извлекается на дитиооксамидированном полисилоксане во всем исследуемом диапазоне pH. По этой причине выбор условий последующих сорбционных экспериментов (pH 6.0) был сделан на основе литературных данных [176, 177].

3.4 Исследование кинетики сорбции ионов металлов на дитиооксамидированном полисилоксане из многокомпонентных растворов

Скорость достижения равновесия при сорбции ионов металлов является важной характеристикой комплексообразующих сорбентов и определяет возможность применения последнего в аналитических целях. Математическая обработка кинетических зависимостей позволяет оценить целесообразность применения сорбента для решения практических задач, а также сделать предположение о механизме процесса [98]. Если сорбция протекает медленно, то увеличивается время, необходимое для концентрирования, ухудшается селективность сорбента и эффективность разделения элементов. Кроме того, различия во временах установления равновесия в системе "сорбент-ион металла" может применяться в аналитических целях, например, для разделения многих ионов металлов.

Для определения скорость-лимитирующей стадии и времени установления равновесия получены интегральные кинетические кривые сорбции ионов металлов из многокомпонентных растворов на дитиооксамидированном полисилоксане, которые представлены на рисунках 3.14 и 3.15.

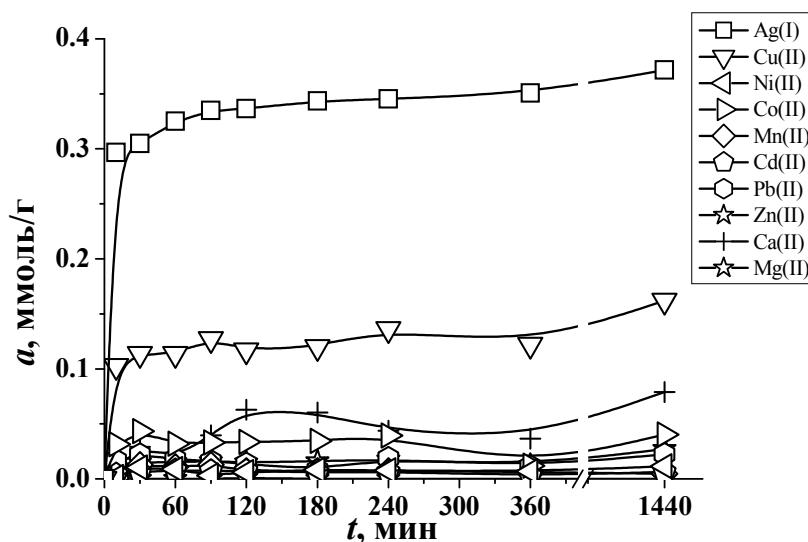


Рисунок 3.14 – Интегральные кинетические кривые сорбции ионов металлов ДТОАП 0.3. Конкурентная сорбция в присутствии серебра (I). Аммиачно-ацетатный буферный раствор, pH 6.0. $g_{\text{сорб}}=0.0100$ г; $d_{\text{зерна}} < 0.071$ мм; $C_{\text{Me}}^0=1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³

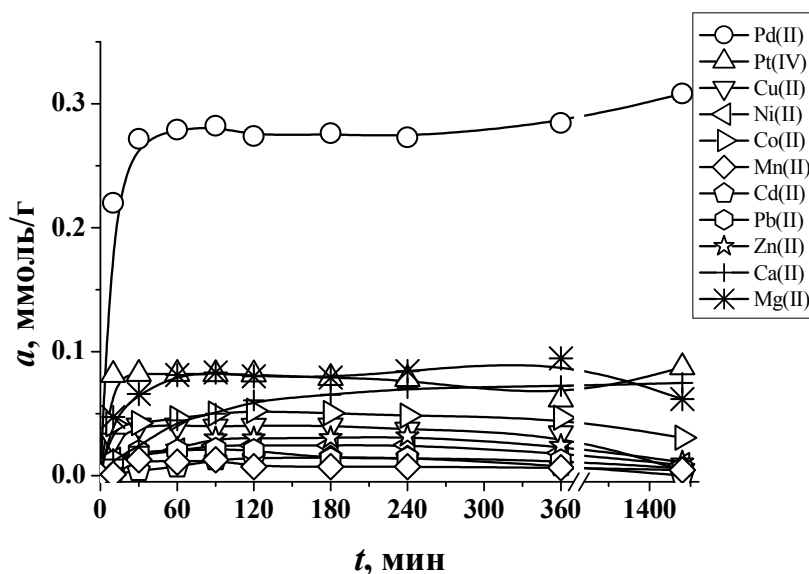


Рисунок 3.15 – Интегральные кинетические кривые сорбции ионов металлов ДТОАП 0.3. Конкурентная сорбция в присутствии палладия (II) и платины (IV). Ацетатный буферный раствор, pH 3.5. $g_{\text{сорб}}=0.0100$ г; $d_{\text{зерна}} < 0.071$ мм; $C_{\text{Me}}^0=1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³

Полученные кинетические кривые позволяют сделать вывод о том, что на ДТОАП сорбционное равновесие для серебра (I) устанавливается в системе в течение 120 минут (рисунок 3.14). В случае сорбции платиновых металлов за 30 минут

наблюдается практически полное извлечение палладия (II), степень извлечения остальных металлов при этом незначительна.

Ориентируясь на данные литературных источников, можно заключить, что применение дитиооксамидированного полисилоксана позволяет в несколько раз сократить время, необходимое для сорбции ионов благородных металлов, по сравнению с органическими сорбентами, на которых время установления равновесия может достигать нескольких часов: так, количественное извлечение палладия (II) и платины (IV) на смоле Purolite S920, модифицированной остатками тиомочевины, достигается через 10–15 часов [94].

Выше (разделы 3.1 и 3.2) было высказано предположение о том, что извлечение ионов металлов дитиооксамидированным полисилоксаном осуществляется за счет протекания химической реакции между функциональными группами и ионами сорбата (хемосорбции). Для подтверждения предложенной гипотезы и определения лимитирующей стадии процесса интегральные кинетические кривые сорбции серебра (I), меди (II), платины (IV) и палладия (II) обработали уравнениями диффузионной кинетики (таблица 3.13).

Таблица 3.13 – Уравнения моделей диффузионной кинетики

№ п/п	Модель	Интегральное уравнение	Источник
1.	Модель внешней диффузии (пленочная диффузия)	$\ln(1 - F) = -\gamma \cdot t$	[178]
2.	Модель внутренней диффузии	$a_t = k_d \cdot t^{1/2}$	[179]

где F – степень достижения равновесия в системе; γ – константа для данных условий; a_t – количество сорбированного иона на единицу массы сорбента, ммоль/г; k_d – константа скорости внутренней диффузии, ммоль·г⁻¹·мин^{-1/2}; t – время, мин.

В том случае, если сорбция определяется пленочной диффузией, на начальном участке кинетических зависимостей наблюдается линейная связь $-\ln(1-F)$ от t , и регрессионный анализ позволяет рассчитать значение коэффициента диффузии в пленке. Пленочная диффузия является скоростьопределяющей стадией в системах с меньшим размером зерен сорбента, с относительно низкой концентрацией аналита и с менее интенсивным перемешиванием (что приводит к увеличению толщины пленки) [154].

Доказательством того, что стадией, лимитирующей сорбционный процесс, является внутренняя диффузия, служит соблюдение прямолинейной зависимости в координатах $a_t - t^{1/2}$ [178]:

При построении кинетических кривых в координатах $-\ln(1-F) - t$ и $a_t - t^{1/2}$ нами установлено отсутствие прямолинейного участка при малых временах сорбции. Данный факт свидетельствует о том, что стадия внешней диффузии и диффузия в зерне не являются скоростьопределяющими.

Для выявления вклада химической стадии в общую скорость кинетики сорбции интегральные кинетические кривые обрабатывают уравнениями моделей, которые приведены в таблице 3.14.

Таблица 3.14 – Уравнения моделей химической кинетики

№ п/п	Модель	Интегральная форма уравнения	Линейная форма уравнения	Источник
1.	Псевдо- первого порядка	$a_t = a_e (1 - e^{-k_1 \cdot t})$	$\ln(a_e - a_t) = -k_1 \cdot t \cdot \ln a_e$	[180, 181]
2.	Псевдо- второго порядка	$a_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 \cdot a_e^2} + \frac{t}{a_e}}$	$\frac{t}{a_t} = \frac{1}{k_2 \cdot a_e^2} + \frac{t}{a_e} \cdot t$	[180]
3.	Модель Еловича	$\frac{\partial a_t}{\partial t} = \alpha \exp(-\varepsilon a_t)$	$a_t = \frac{1}{\varepsilon} \ln(\alpha \varepsilon) + \frac{1}{\varepsilon} \ln(t)$	[182, 183]

a_e и a_t – количество сорбированного металла на единицу массы сорбента в состоянии равновесия и в момент времени t , соответственно (ммоль/г); k_1, k_2 – константы скорости реакции, (мин⁻¹), (г·(ммоль·мин)⁻¹); α – начальная скорость сорбционного процесса (г·(ммоль·мин)⁻¹); ε – константа уравнения Еловича (г·ммоль⁻¹).

Выбор модели, которая наиболее применима для описания кинетики сорбционной системы, осуществлялся по значениям коэффициента корреляции (таблица 3.15). Для определения значений параметров указанных моделей проводили процедуру минимизации при помощи математического пакета Origin 8.0.

Таблица 3.15 – Значения квадрата коэффициентов корреляции (R^2), полученные при обработке кинетических кривых сорбции серебра (I), меди (II), платины (IV) и палладия (II) на ДТОАП 0.3 уравнениями химической кинетики

Ион металла	R^2		
	Модель псевдо-первого порядка	Модель псевдо-второго порядка	Модель Еловича
Ag(I)	0.825	0.999	0.971
Cu(II)	0.874	0.997	0.844
Pd(II)	0.836	0.999	0.831
Pt(IV)	0.268	0.996	0.686

Наибольшие значения коэффициентов корреляции получены для уравнения модели псевдо-второго порядка. Это свидетельствует о том, что лимитирующей стадией процесса сорбции является хемосорбция, влияние диффузионной стадии незначительно. Предполагается, что реакция между сорбируемыми ионами металлов и функциональными группами дитиооксанидированного полисилоксана протекает строго стехиометрично в соотношении 1:1 [183].

Полученные нами результаты согласуются с литературными данными [8, 65], показывающими, что химическая реакция между функциональными группами и исследуемыми ионами металлов является скоростью определяющей стадией сорбционного процесса.

3.5 Построение изотерм сорбции ионов металлов на модифицированных полисилоксанах

Изотерма сорбции является основной характеристикой сорбционной способности любого сорбента и отражает функциональную связь равновесной концентрации $[C]$ с равновесным количеством сорбированного вещества a . Анализ изотерм сорбции позволяет сделать определенные выводы о характере поверхности сорбента, о природе взаимодействия сорбат – сорбент и др. [184]. От вида изотермы во многом зависит эффективность концентрирования сорбата при осуществлении разделения в потоке.

Изучение зависимости равновесной сорбции палладия (II), платины (IV) и серебра (I) дитиооксанидированными полисилоксанами от исходной концентрации ионов металлов при индивидуальном присутствии в растворе проводили в статических условиях. Как и в случае исследования кинетики, сорбцию платины (IV) и палладия (II) изучали в ацетатном буферном растворе при pH 3.0, а сорбцию серебра (I) – в аммиачно-ацетатном буферном растворе при pH 6.0. Полученные результаты представлены на рисунках 3.16–3.18.

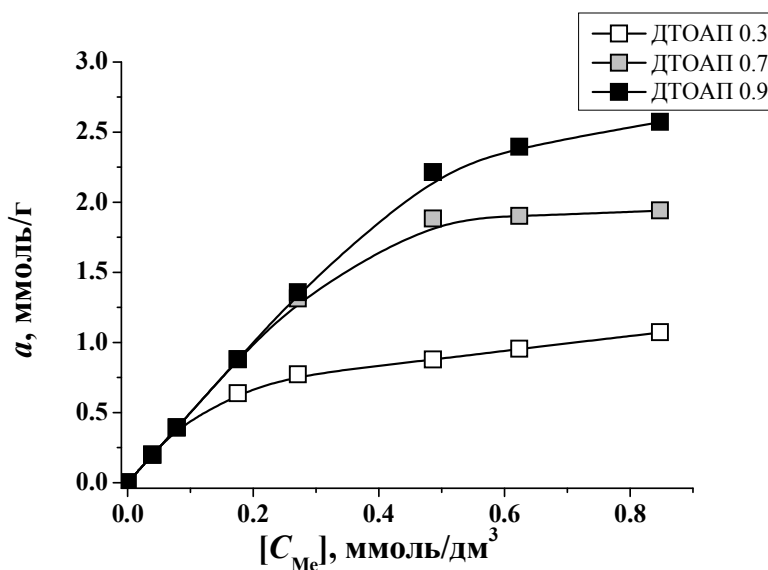


Рисунок 3.16 – Изотермы сорбции серебра (I). Аммиачно-ацетатный буферный раствор, pH 6.0. $T=293\pm 2$ К; $g_{\text{сорб}}=0.0100$ г; $d_{\text{зерна}} < 0.071$ мм

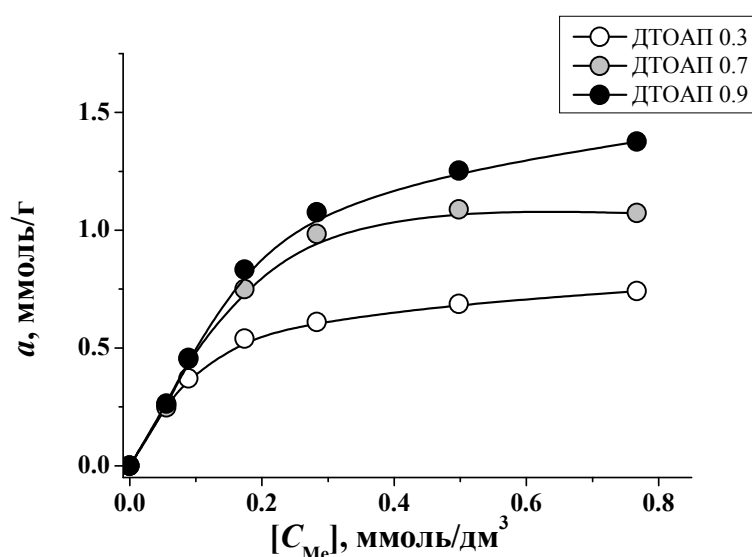


Рисунок 3.17 – Изотермы сорбции палладия (II). Ацетатный буферный раствор, pH 3.0. $T=293\pm 2$ К; $g_{\text{сорб}}=0.0100$ г; $d_{\text{зерна}} < 0.071$ мм

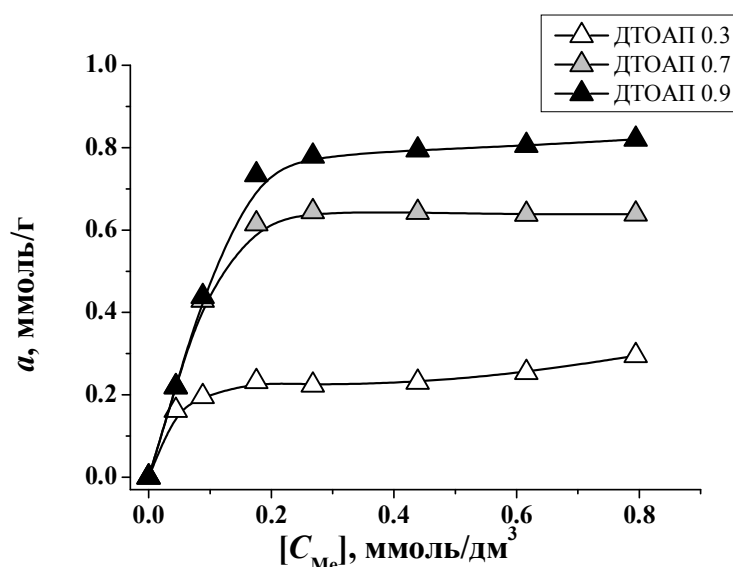


Рисунок 3.18 – Изотермы сорбции платины (IV). Ацетатный буферный раствор, pH 3.0. $T=293\pm 2$ K; $g_{\text{сорб}}=0.0100$ г; $d_{\text{зерна}} < 0.071$ мм

Полученные результаты (рисунки 3.16–3.18) указывают на то, с увеличением концентрации привитых дитиооксамидных групп повышается сорбция ионов металлов, при этом наибольшее значение сорбционной емкости наблюдается для серебра (I), которое достигает 2.57 ммоль/г. В исследованном интервале концентраций изотермы сорбции серебра (I) и палладия (II) не выходят на насыщение. Иной вид имеет изотерма сорбции платины (IV): кривая сорбции вышла на насыщение, что позволило определить сорбционную емкость сорбентов по иону металла (таблица 3.19).

С целью получения сведений о характере поверхности и о ее сродстве к ионам металлов, изотермы сорбции обрабатывают с помощью математических моделей [145, 185]. Чаще всего для интерпретации изотерм используют модели Ленгмюра, Фрейндлиха, Редлиха-Петерсона, Ленгмюра-Фрейндлиха и Тота (таблица 3.16).

Модель Фрейндлиха используется для описания сорбции на гетерогенной поверхности. В этом случае наблюдается непрерывное изменение энергии сорбции; в первую очередь происходит заполнение наиболее активных сорбционных центров и поверхность непрерывно заполняется до тех пор, пока не будут заняты все центры с наименьшей энергией [186].

Таблица 3.16 – Уравнения математических моделей изотерм сорбции

№ п/п	Математическая модель	Уравнение	Источник
1.	Модель Фрейндлиха	$a_e = K_F \cdot C^{1/n}$	[187]
2.	Модель Ленгмюра	$a_e = \frac{a_{\max} \cdot K_L \cdot C}{1 + K_L \cdot C}$	
3.	Модель Тота	$a_e = \frac{a_{\max} \cdot C}{[a_T + C^q]^{1/q}}$	[188]
4.	Модель Редлиха-Петерсона	$a_e = \frac{K_R \cdot C}{1 + a_R \cdot C^\varphi}$	[189]
5.	Модель Ленгмюра-Фрейндлиха	$a_e = \frac{K_{LF} \cdot C^{1/p}}{1 + a_{LF} \cdot C^{1/p}}$	[188]

где a_e и $a_{\max}$ – количество сорбируемого иона металла на единицу массы сорбента в состоянии равновесия и максимальная сорбционная емкость, ммоль/г; C – равновесная концентрация сорбата в водной фазе, ммоль/дм³; K_F – константа изотермы Фрейндлиха, (дм³)^{1/n}·(ммоль)^{1-1/n}/г; K_L – константа изотермы Ленгмюра, дм³/ммоль; a_T – константа сорбции Тота, (ммоль/дм³)^q; a_R – коэффициент сродства, (дм³)^φ/ммоль^φ; K_R – константа изотермы Редлиха-Петерсона, дм³/г; a_{LF} – коэффициент сродства, дм³/ммоль; K_{LF} – константа изотермы Ленгмюра-Фрейндлиха, дм³/г; $1/n$, q , φ , $1/p$ – коэффициент гетерогенности.

Модель изотермы Ленгмюра основана на том, что на поверхности сорбента образуется мономолекулярный сорбционный слой, и все активные (сорбционные) центры обладают равной энергией и энтальпией сорбции [145].

Модель Ленгмюра довольно проста и имеет достаточно общий характер. Она служит отправной при построении других более сложных моделей. Усовершенствованным уравнением Ленгмюра является уравнение Тота [188]. Данная модель предполагает возможность наличия химической неоднородности сорбента, но остается в рамках концепции мономолекулярного слоя сорбата на поверхности сорбента.

Особенности моделей Ленгмюра и Фрейндлиха объединены в эмпирические уравнения Редлиха-Петерсона и Ленгмюра-Фрейндлиха [188, 189]. Модели Ленгмюра-Фрейндлиха и Редлиха-Петерсона, также как и модель Тота, используют для описания сорбции на энергетически неоднородных поверхностях [185].

Изотермы сорбции серебра (I), палладия (II) и платины (IV) на модифицированных полисилоксанах были обработаны в пакете программ OriginPro 8.0. В качестве примера на рисунке 3.19 приведены результаты обработки изотермы сорбции платины (IV) описанными моделями.

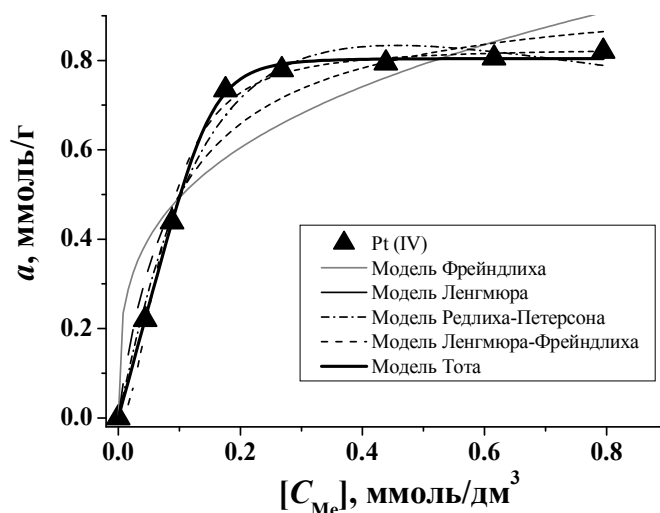


Рисунок 3.19 – Результаты обработки изотермы сорбции платины (IV) на ДТОАП 0.9 математическими моделями

Коэффициенты уравнений изотерм, полученные посредством процедуры минимизации, приведены в таблицах 3.17 и 3.18.

Таблица 3.17 – Параметры моделей изотерм Ленгмюра и Фрейндлиха

Ион	Сорбент	Уравнение Ленгмюра		Уравнение Фрейндлиха	
		K_L , дм ³ /ммоль	a_{max} , ммоль/г	K_F , (дм ³) ^{1/n} · (ммоль) ^{1-1/n} /г	$1/n$
Серебро (I)	ДТОАП 0.3	5.53	1.25	1.18	0.42
	ДТОАП 0.7	2.54	3.05	2.40	0.57
	ДТОАП 0.9	1.37	5.04	3.15	0.68
Палладий (II)	ДТОАП 0.3	8.64	0.65	0.85	0.33
	ДТОАП 0.7	5.72	1.43	1.34	0.40
	ДТОАП 0.9	4.13	1.86	1.68	0.47
Платина (IV)	ДТОАП 0.3	30.53	0.27	0.28	0.16
	ДТОАП 0.7	15.17	0.74	0.75	0.16
	ДТОАП 0.9	10.66	0.96	0.97	0.29

Таблица 3.18 – Параметры моделей изотерм Редлиха-Петерсона, Ленгмюра-Фрейндлиха и Тота

Ион	Сорбент	Уравнение Редлиха-Петерсона			Уравнение Ленгмюра-Фрейндлиха			Уравнение Тота	
		$K_R,$ дм ³ /г	$a_R,$ (дм ³) ^φ /ммоль ^φ	$φ$	$K_{LF},$ дм ³ /г	$a_{LF},$ дм ³ /ммоль	$1/p$	$a_t,$ (ммоль/ дм ³) ^q	q
Серебро (I)	ДТОАП 0.3	7.32	5.81	0.966	7.53	6.10	1.03	0.184	0.985
	ДТОАП 0.7	5.32	1.92	2.15	27.02	12.15	1.62	4.89·10 ⁻³	5.64
	ДТОАП 0.9	5.18	1.10	2.59	18.35	5.68	1.52	0.041	4.81
Палладий (II)	ДТОАП 0.3	6.46	7.68	1.08	13.33	16.83	1.22	0.068	1.34
	ДТОАП 0.7	5.34	4.41	1.64	62.42	55.09	1.83	5.68·10 ⁻³	3.47
	ДТОАП 0.9	5.80	3.33	1.42	28.27	19.24	1.55	0.045	2.32
Платина (IV)	ДТОАП 0.3	15.47	55.04	0.91	1.89	5.89	0.552	0.091	0.457
	ДТОАП 0.7	6.44	9.99	1.36	327.2	501.7	2.23	3.36·10 ⁻⁵	5.25
	ДТОАП 0.9	6.36	7.46	1.40	175.8	212.7	2.09	1.25·10 ⁻⁴	4.90

Константа K_F в уравнении изотермы Фрейндлиха характеризует меру сродства иона металла к поверхности сорбента [88]. На основании рассчитанных значений K_F получен ряд сродства для дитиооксамидированных полисилоксанов: $Pt(IV) < Pd(II) < Ag(I)$, что соответствует последовательности изменения сорбционной емкости $a_{Pt(IV)} < a_{Pd(II)} < a_{Ag(I)}$. В литературе [186] отмечено, что значение коэффициента гетерогенности $1/n$ в уравнении Фрейндлиха должно лежать в интервале 0.1–0.5. Практически для всех исследуемых ионов металлов значение попадает в указанный интервал, исключение составляет серебро (I).

Отличие коэффициентов гетерогенности (ϕ , $1/p$, q) от 1 (таблица 3.18) указывает на то, что поверхность сорбентов является энергетически неоднородной, т.е. имеются сорбционные группы различной химической природы, отличающиеся по химической активности. Поскольку синтез сорбентов включает стадию получения аминополисилоксана, а затем его функционализацию с целью введения дитиооксамидных групп, то неоднородность поверхности ДТОАП обусловлена наличием в его структуре функциональных групп рубановодородной кислоты, незамещенных при функционализации аминополисилоксана аминогрупп и гидроксогрупп исходного полисилоксанового скелета.

Для определения уравнения модели изотермы, которая наиболее точно описывает сорбцию, рассчитаны значения коэффициентов корреляции (таблица 3.19).

Полученные значения коэффициентов корреляции свидетельствуют о том, что для описания изотерм сорбции палладия (II), платины (IV) и серебра (I) дитиооксамидированными полисилоксанами подходят модели Редлиха-Петерсона, Ленгмюра-Фрейндлиха и Тота.

Таблица 3.19 – Значения коэффициентов корреляции

Ион	Сорбент	Модель Ленгмюра	Модель Фрейндлиха	Модель Редлиха- Петерсона	Модель Ленгмюра- Фрейндлиха	Модель Тота
Серебро (I)	ДТОАП 0.3	0.994	0.971	0.993	0.993	0.993
	ДТОАП 0.7	0.977	0.938	0.998	0.993	0.999
	ДТОАП 0.9	0.986	0.967	0.998	0.995	0.999
Палладий (II)	ДТОАП 0.3	0.996	0.963	0.997	0.998	0.998
	ДТОАП 0.7	0.970	0.898	0.996	0.995	0.997
	ДТОАП 0.9	0.985	0.941	0.994	0.999	0.997
Платина (IV)	ДТОАП 0.3	0.989	0.989	0.993	0.992	0.992
	ДТОАП 0.7	0.951	0.863	0.990	0.995	0.999
	ДТОАП 0.9	0.955	0.871	0.984	0.994	0.999

Известно [190], что в основе уравнений Редлиха-Петерсона, Ленгмюра-Фрейндлиха и Тота лежит уравнение Ленгмюра: когда значение коэффициента гетерогенности стремится к единице, данные уравнения преобразуются в уравнение модели Ленгмюра. В случае изотерм сорбции серебра (I), платины (IV) и палладия (II) на ДТОАП 0.3 значения φ , $1/p$ и q близки к 1, что указывает на протекание сорбции по механизму Ленгмюра, об этом свидетельствуют и достаточно высокие значения коэффициентов корреляции (таблица 3.19), по сравнению с уравнением модели Фрейндлиха. Уравнения Редлиха-Петерсона и Ленгмюра-Фрейндлиха преобразуются в уравнение Фрейндлиха при выполнении следующих неравенств: $a_R \cdot [C]^0 \gg 1$ (т.е. при высоких значениях концентрации) и $a_{LF} \cdot [C]^{1/p} \ll 1$ (т.е. при низких значениях концентрации), соответственно [190].

Уравнение модели Тота позволяет рассчитать параметр a_{max} – предельное значение сорбционной емкости сорбента по ионам металла. Для оценки эффективности исследуемых полисилоксанов в отношении извлечения ионов благородных металлов рассчитанные значения сорбционной емкости сравнивали с литературными данными (таблица 3.20). Для сравнения были выбраны сорбционные материалы с разной по природе матрицей, но с идентичными функциональными (дитиооксамидными) группами.

Представленные в таблице 3.20 литературные данные показывают, что закрепление дитиооксамидных групп на поверхности органической матрицы приводит к получению сорбентов, обладающих высокой сорбционной емкостью по отношению к благородным металлам. Однако необходимо учитывать тот факт, что значение статической обменной емкости (COE) сорбента во многом зависит от природы матрицы. Известно, что тяжелые по массе сорбционные материалы обладают более низким значением COE и наоборот. Отсюда понятно, что из-за разной атомной массы элементов фрагмент полимерной матрицы кремнийсодержащих сорбентов будет обладать большим весом по сравнению с органическими сорбентами, в состав которых входят только атомы водорода и углерода. В то же время, использование сорбентов на органической матрице ограничено рядом недостатков. Несмотря на то, что концентрация функциональных групп органических сорбентов почти на порядок выше, чем у минеральных носителей, высокая химическая активность органических полимеров, узкий температурный интервал использования,

способность к набуханию сужают область их применять в промышленных технологиях [101].

Таблица 3.20 – Сорбционная емкость дитиооксамидированных сорбентов по ионам благородных металлов

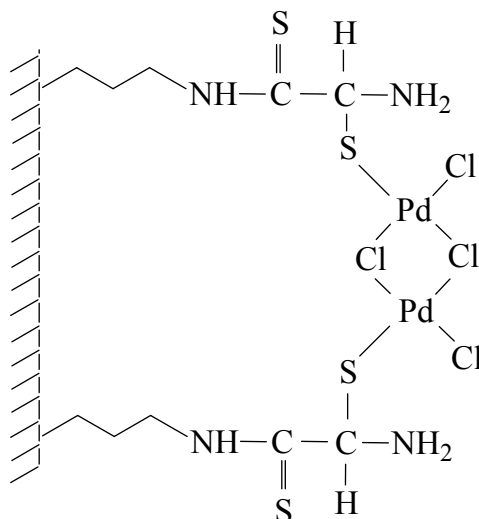
Матрица	ДТОА, ммоль/г	Сорбционная емкость сорбента по ионам металла, ммоль/г			Источник
		Pd (II)	Pt (IV)	Ag (I)	
Хитозан	0.47	3.31	Нет данных	Нет данных	[87]
Смола Purolite S920	Нет данных	2.60	2.35	Нет данных	[94]
Полибензимидазол	Нет данных	1.64	1.15	Нет данных	[134]
Водоросли <i>Pseudochoricystis ellipsoidea</i>	2.90	3.44–4.82	1.32–2.11	Нет данных	[135]
Фенолформальде- гидная смола	5.67	Нет данных	Нет данных	30.86	[136]
Экзополисахариды морских бактерий	Нет данных	Нет данных	Нет данных	6.29	[137]
Кремнезем	0.10	0.198	0.103	Нет данных	[138]
Силикагель	0.25	0.035	Нет данных	Нет данных	[75]
ДТОАП 0.3	0.28	0.78	0.33	1.06	Результаты настоящей работы
ДТОАП 0.7	0.68	1.40	0.64	1.93	
ДТОАП 0.9	0.92	1.90	0.91	2.60	

Анализ литературных данных (таблица 3.20) показывает, что дитиооксамидированный полисилоксан позволяет извлекать благородные металлы в количестве в 10 раз превышающем значение сорбционной емкости

модифицированных кремнезёмов, описанных в работах [75, 138], что обусловлено высокой концентрацией привитых групп у ДТОАП.

Соотношение концентрации функциональных групп дитиооксамидированного полисилоксана и значения сорбционной емкости (таблицы 2.1 и 3.20) позволило нам рассчитать максимальное количество металла, связываемого одним лигандом. Установлено, что один ион платины связывается одной дитиооксамидной группой, т.е. мольное соотношение Pt:ДТОА равно 1:1. Для палладия (II) и серебра (I) соотношение Me:ДТОА составляет 2:1 и 3:1, соответственно.

Причиной извлечения больших количеств палладия (II) дитиооксамидированным сорбентом может быть образование полимерных комплексов металла с хлоридными мостиками на поверхности полисилоксана. Структуру образующихся комплексов можно представить следующим образом:



Образование димерных комплексов палладия (II) с ковалентными мостиками -Pd-Cl-Pd- было доказано в работах [191, 192], посвященных исследованию сорбции платиновых металлов из солянокислых растворов на сополимере стирола и дивинилбензола, содержащем меркаптогруппы, и на волокне ГЛИПАН-2. ИК-спектроскопия позволила зафиксировать колебания связей $\nu_{\text{Pd-Cl}_{\text{мост}}}$ с частотой 273 см^{-1} и 282 см^{-1} ; образование в фазе сорбента тиолатохлорокомплексов также подтверждено электронными спектрами диффузного отражения в видимой области. Авторами статей [191, 192] установлено, что образование димерных комплексов характерно только для палладия (II). В случае сорбции платины (II) наиболее вероятно образование комплексов типа $[\text{Pt}(\text{R}-\text{CH}_2-\text{SH})_2\text{Cl}_2]$ [191].

Мольное соотношение $\text{Me}:\text{ДТОА}$ для серебра (I) составляет 3:1, т.е. для данного металла наблюдается сверхэквивалентная сорбция. Явление извлечения больших количеств ионов благородных металлов достаточно часто встречается у сорбентов, содержащих тиольные группы [87, 136, 193–195], что обусловлено высокой степенью восстановления ионов металлов реакционно-способными группами, содержащимися в сорбционном материале.

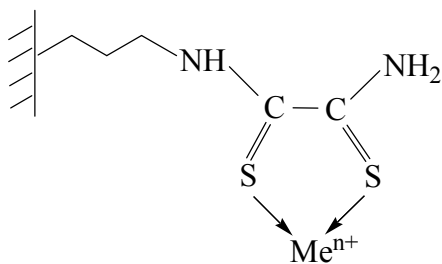
Для того чтобы расширить представление о координации ионов металлов с дитиооксамидными группами полисилоксана в настоящей работе использован метод ИК-спектроскопии.

3.6 Изучение структуры дитиооксамидных комплексов с ионами металлов в фазе сорбента методом ИК-спектроскопии

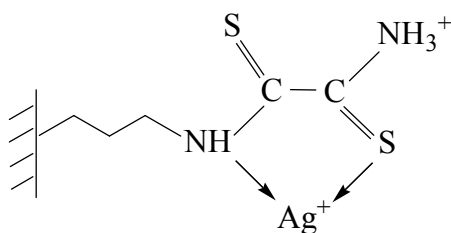
Анализ литературных данных [76, 124, 136, 138, 196, 197] показывает, что существует широкий ряд вариаций структуры и механизма образования комплексных соединений ионов металлов с дитиооксамидными группами сорбента. Согласно теории жестких и мягких кислот и оснований [62] извлечение ионов благородных металлов дитиооксамидированными сорбентами должно происходить по механизму комплексообразования, при этом в координации иона металла могут быть задействованы разные комбинации атомов азота и серы. С другой стороны, как указывалось ранее, механизм сорбции зависит от кислотности раствора и протонирования функциональных групп.

Авторами [198] подтверждено, что при сорбции платины (II) из сильноокислых растворов на дитиооксамидированном хитозане ионный обмен вносит значительный вклад в сорбционный процесс. Ионный обмен возможен между комплексными соединениями платиновых металлов и аминогруппами привитого дитиооксамида, как установлено в работе [199]. Таким образом, сорбцию по ионообменному механизму исключать нельзя.

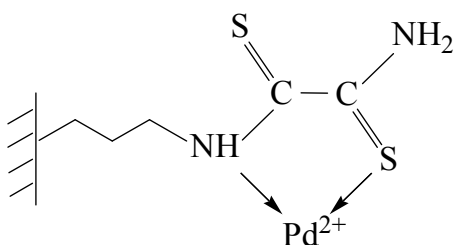
В работе [196] имеются сведения, что палладий (II) образует связь с дитиооксамидными группами по донорно-акцепторному механизму с участием двух атомов серы, т.е. соотношение $\text{S}:\text{Pd}$ равно 2:1. Возможная структура комплексов представлена ниже:



Основываясь на теории жестких и мягких кислот Пирсона авторы [136] представили структуру комплексов серебра (I) на дитиооксамидированной смоле следующим образом:



В работе [138] при исследовании поверхности дитиооксамидированного кремнезема после сорбции палладия (II) методом ИК-спектроскопии установлено, что дитиооксамидные группы связывают ион металла за счет образования пятичленного цикла с участием атомов азота и серы. Доказательством образования хелатных циклов между дитиооксамидными группами и ионами металлов служат результаты, полученные авторами [138]. Установлено, что палладий (II) и платина (IV) взаимодействуют с атомами серы по π -дативному механизму с передачей части электронной плотности от иона металла на атом серы.



Для получения информации, касающейся структуры образующихся комплексных соединений, в нашей работе были исследованы ИК-спектры дитиооксамидированного полисилоксана, содержащего палладий (II), платину (IV) и

серебро (I). На рисунке 3.20 представлены ИК-спектры модифицированного полисилоксана до и после сорбции палладия (II).

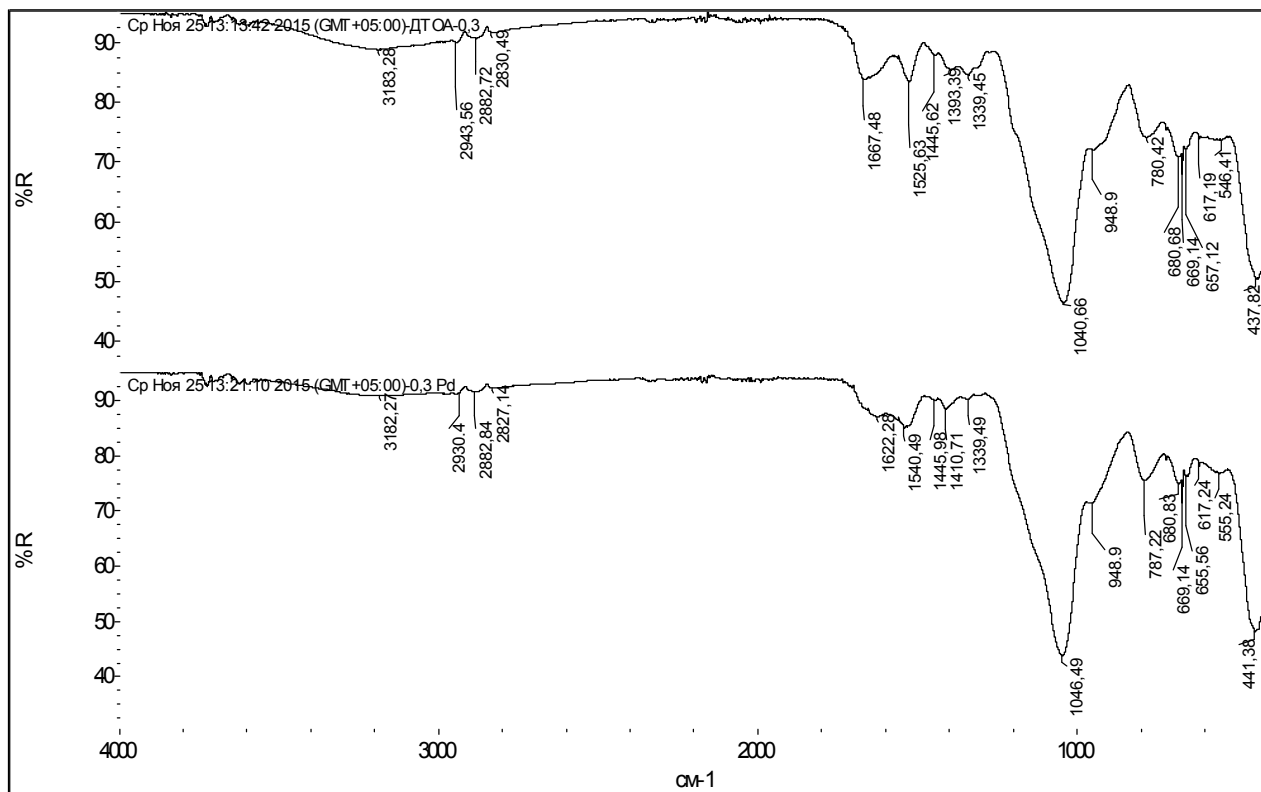


Рисунок 3.20 – ИК-спектры ДТОАП 0.9 до и после сорбции палладия (II)

После сорбции палладия (II) на ИК-спектре дитиооксамидированного полисилоксана наблюдается смещение в более длинноволновую область полосы поглощения 1525 см^{-1} N–H-связей в --N(H)--C=S группах, что свидетельствует об участии атомов азота дитиооксамидной группы в образовании координационной связи с ионом металла. Смещение характеристической полосы поглощения 1040 см^{-1} связей --C=S свидетельствует об участии атомов серы в связывании палладия (II). Полученные результаты согласуются с данными [136, 200].

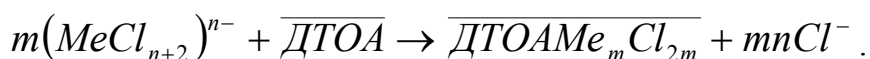
В работах [200, 201] отмечено, что в области $800\text{--}900\text{ см}^{-1}$ фиксируются валентные колебания связи C-S и C-S-H, однако в настоящей работе выявить их не удалось. Одной из причин этого явления может являться очень слабое поглощение данных связей в изучаемой области спектра [202].

Полосу поглощения 3182 см^{-1} большинство авторов относят к колебаниям связи --N--H_2 или --O--H [203, 204]. Наличие данных групп в структуре полисилоксанов подтверждает неоднородность поверхности сорбентов.

Аналогичная картина наблюдается в ИК-спектрах полисилоксанов после сорбции платины (IV) и серебра (I) (приложение Б).

Полученные спектральные данные однозначно свидетельствуют об образовании хелатных комплексов между дитиооксамидными группами и исследуемыми ионами металлов.

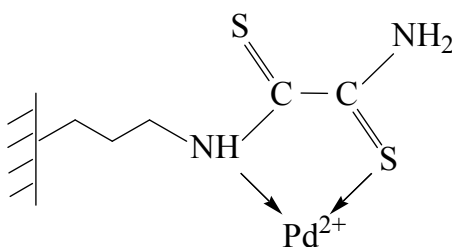
Поскольку сорбцию ионов металлов изучали в кислых растворах, в которых палладий (II) и платина (IV) сосуществуют в виде различных хлороаквакомплексов, процесс комплексообразования дитиооксамидной группы с металлом, находящимся в водном растворе, можно представить следующим образом [205]:



В данном случае учтено, что несколько атомов металла связываются одним привитым фрагментом; так как m может принимать различные значения, то на исследуемой поверхности могут образовываться комплексы различного состава.

Сравнение полученных нами результатов с выводами [138] по ИК-спектрам дитиооксамидированного сорбента на основе оксида кремния показало, что литературные данные полностью согласуются с нашими. Отличительной особенностью спектров [138] являлось присутствие характеристических полос поглощения 1470 и 1415 см^{-1} ($-\text{C}=\text{S}$) и 2580 см^{-1} ($-\text{S}-\text{H}$), которые не удалось обнаружить в спектрах дитиооксамидированных полисилоксанов. Как указано авторами статьи [138]: наблюдаемый длинноволновый сдвиг полос поглощения (на $15\text{--}30\text{ см}^{-1}$) и уменьшение их интенсивности связано с повышением основности группы $\text{N}-\text{H}$ и уменьшения порядка связи $\text{C}=\text{S}$.

Таким образом, смещение полосы поглощения 1525 см^{-1} $\text{N}-\text{H}$ -связей и полосы 1040 см^{-1} связей $-\text{C}=\text{S}$ в $-\text{N}(\text{H})-\text{C}=\text{S}$ группах свидетельствует об участии атомов азота и серы дитиооксамидных групп в связывании палладия (II) на поверхности ДТОАП, результатом чего является образование комплексного соединения, структуру которого можно представить следующим образом:



Наличие замкнутого пятичленного цикла в структуре комплекса указывает на высокую устойчивость данного соединения, что, вероятно, объясняет селективные свойства дитиооксамидированного полисилоксана по отношению к серебру (I), палладию (II) и платине (IV) в случае сорбции из многокомпонентных растворов

3.7 Особенности сорбции платины (IV) на дитиооксамидированном полисилоксане. Исследование поверхности полисилоксанов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

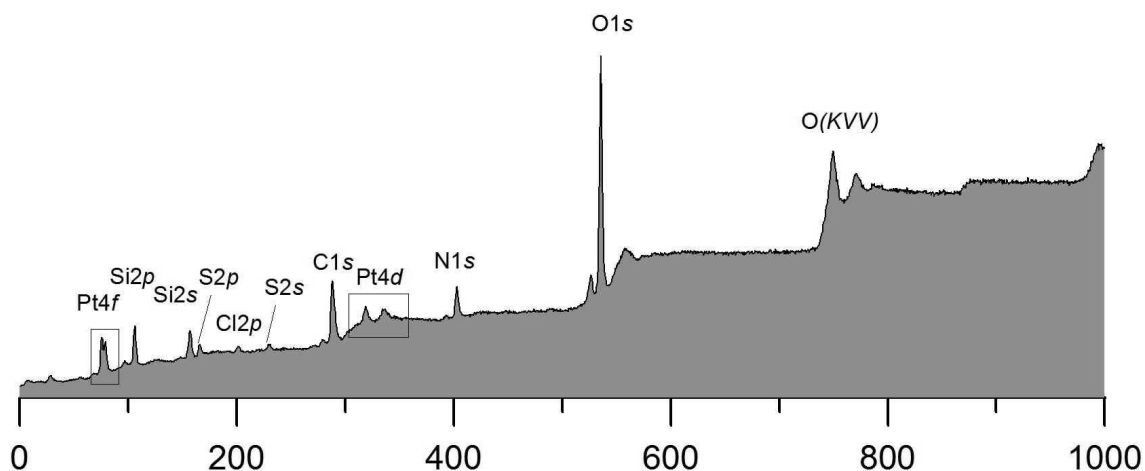
Наиболее вероятный вклад в механизм сорбции может вносить восстановление ионов металлов, в первую очередь, платины (IV). Изменение валентного состояния платины в процессе сорбции на серусодержащих носителях было ранее отмечено в работах по концентрированию металла на тиокарбомоилированных хитозане [194, 206] и полисилоксане [207], полистироле, модифицированном 2,5-димеркапто-1,3,4-тиадиазолом [208], кремнеземе, модифицированном тиольными группами [84], в то время как палладий (II) и серебро (I) сохраняют свою исходную степень окисления +2 и +1, соответственно.

Для оценки степени окисления металлов и исследования химических процессов при сорбции применяется метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), позволяющий установить валентное состояние металлов по химическому сдвигу спектров внутренних электронных уровней [209].

Для оценки возможного протекания окислительно-восстановительных процессов в сорбции платины (IV) методом РФЭС установлено валентное состояния платины в дитиооксамидном комплексе. Исследование поверхности модифицированного полисилоксана до и после сорбции платины (IV) проводили в Институте химии твердого тела УрО РАН под руководством д. х. н. Кузнецова М.В.

На рисунке 3.21 представлен обзорный РФЭ-спектр поверхности ДТОАП 0.9 до и после сорбции платины (IV).

а)



б)

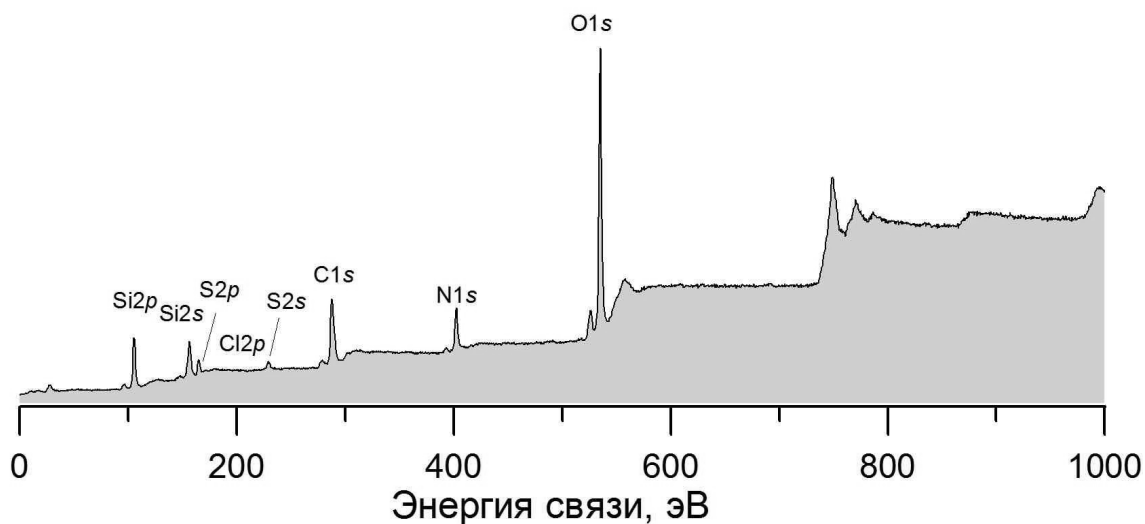


Рисунок 3.21 – Обзорные РФЭ-спектры высокого разрешения ДТОАП 0.9: после сорбции (а) и до сорбции платины (IV) (б)

На представленных спектрах выделены основные полосы электронных состояний кремния, хлора, кислорода, азота, серы и платины, а также Оже-переходы, характерные для данных элементов.

На спектре ДТОАП после сорбции платины (IV) присутствуют два дублета, которые указывают на наличие одного электронного состояния платины на поверхности сорбента. Анализ РФЭ-спектров высокого разрешения показывает, что энергия связи электронов Pt $4f_{7/2}$ при 72.9 эВ соответствует нахождению металла на поверхности сорбента в форме Pt^{+2} [210].

Анализ РФЭ-спектров позволяет получить информацию о координации донорных атомов дитиооксамидных групп полисилоксана с платиной (II). В

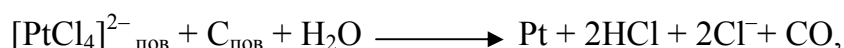
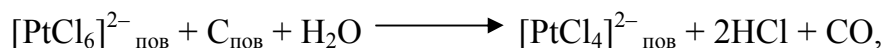
таблице 3.21 приведены полосы электронных состояний атомов элементов, входящих в состав ДТОАП до и после сорбции ионов платины (IV).

Таблица 3.21 – Электронные полосы дитиооксамидированного полисилоксана до и после сорбции платины (IV)

Электроны в атомах элементов	Энергия связи, эВ	
	ДТОАП	ДТОАП-Pt
Si 2p	103.4	103.3
S 2p	162.7	162.9
O 1s	533.1	533.1
N 1s	400.1	400.3
Cl 2p	–	198.6
C 1s	285.5	285.5
Pt 4f	–	72.9

Энергии связи электронов в атомах серы S 2p и азота N 1s сдвигаются в сторону больших значений. Полученные результаты свидетельствуют об образовании связей N-Pt-S при взаимодействии платины (II) с дитиооксамидными группами полисилоксана.

Из литературных данных известно, что при сорбции на углеродных сорбентах платина (IV) восстанавливается до платины (II) атомами углерода [211, 212]. Исследование сорбции и восстановления хлоридных комплексов платины (IV) проводили также авторы работы [213]. Они показали, что активированные углеродные волокна, используемые в качестве сорбционного материала, восстанавливают платину (IV) до платины (II) и до металлической формы. Механизм сорбционного процесса описывается следующим образом:



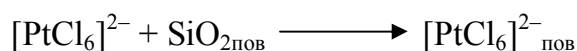
где $[\text{PtCl}_6]^{2-}_{\text{пов}}$ и $[\text{PtCl}_4]^{2-}_{\text{пов}}$ – это платина (IV) и платина (II), находящиеся на поверхности сорбента, $\text{C}_{\text{пов}}$ – фрагмент функциональной группы.

В случае использования дитиооксамидированных полисилоксанов донорами электронов могут выступать атомы азоты и серы, входящие в состав привитых групп

рубенановодородной кислоты, атомы азота свободных аминопропильных групп, а также атомы кислорода гидроксильных групп. Предположение о возможном восстановлении можно сделать, основываясь на значениях электроотрицательности (ЭО). Известно, что значение ЭО уменьшается в ряду $O > N > S$, т.е. уменьшается способность атомов притягивать к себе электроны, и, значит, увеличивается способность отдавать их. Таким образом, наибольшей восстановительной способностью обладают атомы серы, что позволяет предположить, что восстановление платины (IV) на поверхности модифицированных полисилоксанов возможно за счет реакции окисления атомов серы, входящих в состав дитиооксамидных групп.

Высказанное предположение позволило установить механизм сорбции платины (IV) на дитиооксамидированных полисилоксанах. Мы считаем, что данный процесс состоит из нескольких этапов, которые могут быть описаны в соответствии со следующей схемой:

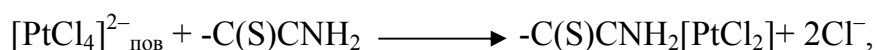
1) сорбция хлоридных комплексов ионов платины (IV) на поверхности полисилоксана:



2) восстановление сорбированных хлоридных комплексов ионов платины (IV):



3) образование координационной связи между ионом металла и функциональными группами сорбента:



где $[PtCl_6]^{2-}_{\text{пов}}$ и $[PtCl_4]^{2-}_{\text{пов}}$ – это платина (IV) и платина (II), находящиеся на поверхности сорбента; $HS^{-}_{\text{пов}}$ и $-C(S)CNH_2$ – фрагменты дитиооксамидной группы.

Описанный химизм сорбционного процесса объясняет большую разницу в значениях сорбционной емкости по платине (IV) и палладию (II), полученных по изотермам сорбции. При сорбции палладия (II) в координации участвуют все дитиооксамидные группы, закрепленные на поверхности полисилоксановой матрицы. В случае сорбции платины (IV) часть дитиооксамидных групп подвергается окислению, в результате чего платина (IV) переходит в платину (II), а образование комплексных соединений осуществляется лишь с оставшейся частью функциональных групп.

3.8 Изучение десорбции ионов металлов с поверхности сорбентов в статических условиях

Известно, что прочное удерживание ионов металлов на поверхности комплексообразующих сорбентов из-за образования устойчивых соединений с функциональными группами может являться одной из причин затрудненной регенерации сорбента.

Для извлечения палладия (II) из многокомпонентного раствора предложен способ [214] с применением силикагеля, модифицированного аллилтиомочевинной или фенилтиомочевинной. Однако существенным недостатком указанного метода является отсутствие возможности элюирования металла с поверхности сорбента, что ограничивает его применение.

Десорбция платиновых металлов с поверхности серусодержащих сорбентов зачастую затруднена по причине образования прочных комплексов, вследствие чего для элюирования платины (II) и палладия (II) используют элюенты различной химической природы: растворы хлороводородной кислоты [244], тетрабората натрия [162], тиомочевины с минеральными кислотами [82, 83, 87, 138, 143, 215–218]. Использование в качестве элюента раствора тиомочевины объясняется образованием устойчивых комплексов с ионами платиновых металлов [48, 78, 219].

Растворы азотной кислоты являются наиболее часто используемым элюентом для разрушения комплексов серебра (I) с органическими лигандами на поверхности сорбентов [137, 220, 221], реже используются растворы низкомолекулярных лигандов [222–224].

В настоящей работе для исследования регенерационных свойств модифицированных полисилоксанов в качестве элюентов были выбраны 1%-ный раствор тиомочевины в 1 моль/дм³ соляной и серной кислотах, раствор 1 моль/дм³ азотной кислоты, 0.5%-ный раствор диэтилдитиокарбамида, 0.5 моль/дм³ раствор ЭДТА. Изучение десорбции проводили на полисилоксанах, полученных после сорбции ионов металлов из индивидуальных и многокомпонентных растворов. Рассчитанные значения степени десорбции меди (II), серебра (I), платины (II) и палладия (II) приведены на рисунке 3.22.

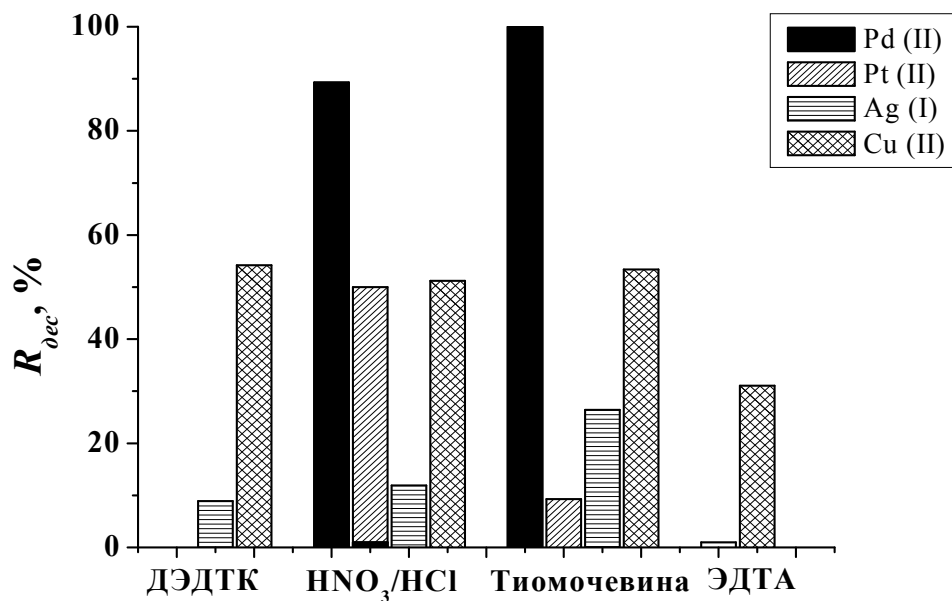


Рисунок 3.22 – Зависимость степени десорбции ионов металлов с поверхности дитиооксамидированного полисилоксана от природы элюента

Результаты исследования десорбции ионов металлов с поверхности дитиооксамидированного полисилоксана показали, что сорбент достаточно трудно регенерируется. 100 % десорбция достигается для палладия (II) при использовании солянокислого раствора тиомочевина в качестве элюента, что позволяет использовать полисилоксан для многократного извлечения этого металла.

Однако следует отметить, что степень элюирования палладия (II) с поверхности сорбента, полученного в процессе сорбции из многокомпонентных растворов, несколько ниже и достигает лишь 75%, в то время как степень элюирования платины (II) возрастает до 50%. Подобное явление может быть следствием образования смешанных димерных комплексов типа -Pd-Cl-Pt-.

Использование раствора тиомочевина позволяет добиться максимальной десорбции серебра (I) по сравнению с другими элюентами, однако степень десорбции не превышает 27 %. Возможно, что повторный цикл десорбции позволит добиться более высокой степени извлечения металла с поверхности дитиооксамидированного полисилоксана.

Подведем итог экспериментальной работы, описанной в главе 3.

Проведение сорбционного эксперимента в статических условиях показало, что как при индивидуальном, так и при совместном присутствии ионов металлов в растворе дитиооксамидированные полисилоксаны в наибольшей степени извлекают серебро (I) и палладий (II), что обусловлено высоким сродством функциональных групп сорбента к этим ионам. В случае применения сорбента с высоким содержанием функциональных групп (ДТОАП 0.7 и ДТОАП 0.9) наблюдается увеличение значений коэффициентов селективности при сорбции из многокомпонентных растворов, повышается устойчивость комплексов, образуемых ионом металла и функциональными группами сорбента.

Показано, что дитиооксамидированные полисилоксаны обладают более высокой сорбционной емкостью по ионам благородных металлов по сравнению с их аналогами – модифицированными кремнеземами. Возможность закреплять большие количества дитиооксамидных групп (до 1.1 ммоль/г) на полисилоксановой матрице обусловлена использованием "золь-гель" метода для синтеза сорбента.

В процессе исследования регенерационных свойств ДТОАП установлено, что солянокислым раствором тиомочевины удастся количественно десорбировать палладий (II), а также достигается наибольшая степень элюирования серебра (I) и платины (II) с поверхности сорбента. Неполное элюирование платины (II) и серебра (I) с поверхности дитиооксамидированного полисилоксана не может быть препятствием для практического использования данного сорбента. Способность ДТОАП извлекать относительно большие количества драгоценных металлов позволяет утверждать, что высокая стоимость получаемых концентратов может покрывать расход сорбента при его необратимом разложении.

ГЛАВА 4 ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ДИТИООКСАМИДИРОВАННЫХ ПОЛИСИЛОКСАНОВ В ДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

4.1 Влияние кислотности среды на сорбцию металлов в динамическом режиме

Динамический вариант сорбционного метода отличается высокими коэффициентами концентрирования, устраняет необходимость разделения фаз после сорбции и открывает возможность автоматизации всего цикла анализа, включая стадию пробоподготовки [37]. В случае перехода от статического варианта сорбции к динамическому при последовательном контакте ионов металлов со свежими слоями сорбента может улучшиться эффективность разделения компонентов раствора [225]. Проведение сорбционных исследований с применением различных типов сорбентов [136, 223, 226 – 232] показало, что осуществление сорбции в динамических условиях с использованием микроколонок, широко используется в анализе микроэлементов, вследствие своей простоты, легкости в автоматизации работы и высокой прецизионности результатов. Результаты исследования динамического варианта концентрирования с применением модифицированных полисилоксанов представлены лишь в одной работе [65].

С целью определения кислотности среды, соответствующей максимальному извлечению серебра (I) на фоне сопутствующей меди (II), через концентрирующий патрон, заполненный ДТОАП 0.9, пропускали раствор с определенным значением pH. Выбор полисилоксана с концентрацией дитиооксамидных групп 0.90 ммоль/г обусловлен его высокой сорбционной емкостью по серебру (I).

Известно, что динамическая емкость сорбента во многом зависит от скорости пропускания раствора через слой сорбента. При малых скоростях пропускания (0.5–2.0 см³/мин) авторы [230, 231] отмечали высокую степень извлечения компонентов пробы, что, безусловно, является положительным моментом, но в данных условиях значительно увеличиваются временные затраты. Поэтому на практике динамический вариант концентрирования чаще реализуется при скорости 2–15 см³/мин и выше [63, 78, 82, 228, 229, 232, 233].

В настоящей работе динамику сорбции ионов благородных металлов исследовали при пропускании раствора через концентрирующий патрон со скоростью $2 \text{ см}^3/\text{мин}$, которая является минимально допустимой скоростью для реализации на промышленных предприятиях.

По разнице концентраций ионов металлов в исходном растворе и в фильтрате на выходе из патрона рассчитывали значения сорбционной емкости по серебру (I) и меди (II). Результаты исследования представлены на рисунке 4.1, из которого видно, что при повышении значения pH увеличивается сорбция серебра (I). Наибольшее значение степени извлечения иона металла достигается при пропускании через концентрирующих патрон раствора с pH 6.0. Более высокие значения pH не рассматривались по причине создания благоприятных условий для образования устойчивых дитиооксамидных комплексов с медью (II), которые оказывают существенное мешающее влияние на сорбцию серебра (I).

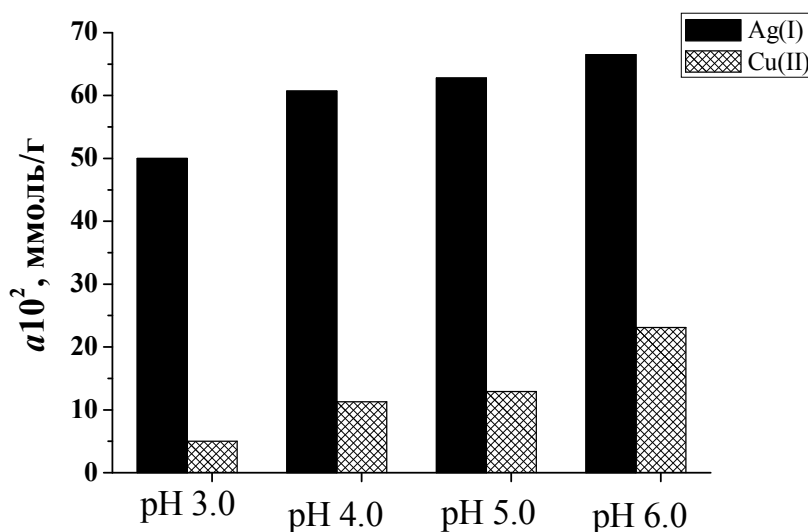


Рисунок 4.1 – Влияние кислотности среды на сорбцию меди (II) и серебра (I) на ДТОАП 0.9 при их совместном присутствии в растворе. Аммиачно-ацетатный буферный раствор. $C_{\text{Me}}^0 = (2 \div 3) \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$; $g_{\text{сорб}} = 0.0500 \text{ г}$; $0.125 < d_{\text{зерна}} < 0.100 \text{ мм}$.

Полученные результаты согласуются с литературными данными: образование устойчивого комплекса серебра (I) с дитиооксамидными группами наблюдается в среде близкой к нейтральной [176, 177]. Таким образом, для дальнейшего изучения сорбции серебра (I) на дитиооксамидированном полисилоксане выбран аммиачно-ацетатный буферный раствор с pH 6.0.

Результаты исследований сорбции платиновых металлов в статических условиях (разделы 3.1–3.4) показали, что для извлечения платины (IV) и палладия (II) наилучшим образом подходит ацетатный буферный раствор в диапазоне pH до 4.0. При этом на зависимости сорбции палладия (II) от кислотности раствора при pH 3.0 наблюдался экстремум, соответствующий наибольшему извлечению металла из раствора. На основании полученных результатов для изучения сорбции платиновых металлов выбран ацетатный буферный раствор с pH 3.0.

4.2 Извлечение благородных металлов из индивидуальных растворов в динамических условиях

Для оценки максимальной сорбционной емкости дитиооксимирированного полисилоксана по ионам серебра (I), платины (IV) и палладия (II) нами проведено исследование влияния концентрации дитиооксимиридных групп сорбентов на динамику сорбции ионов металлов из их индивидуальных растворов. Полученные выходные кривые сорбции ионов металлов представлены на рисунках 4.2–4.4.

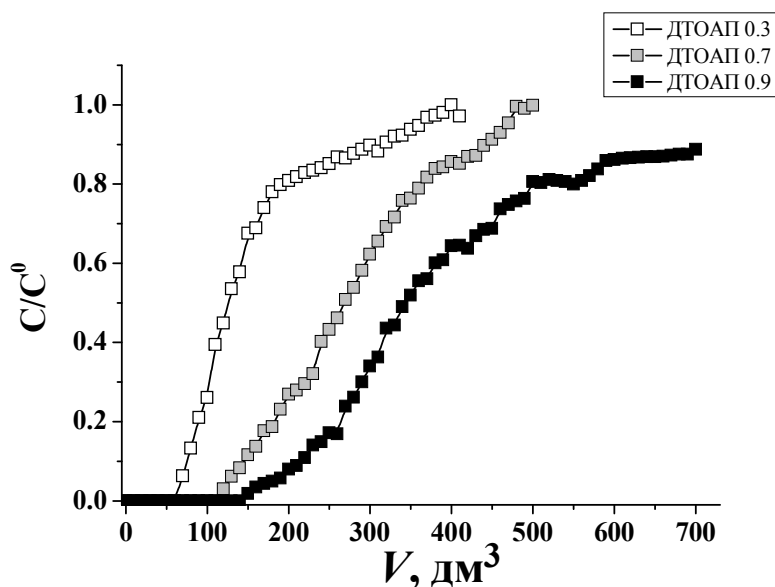


Рисунок 4.2 – Динамические выходные кривые сорбции серебра (I) из индивидуальных растворов. Аммиачно-ацетатный буферный раствор, pH 6.0.

$$C_{Me}^0 = (2 \div 3) \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3; g_{\text{сорб}} = 0.0500 \text{ г}; 0.125 < d_{\text{зерна}} < 0.100 \text{ мм}$$

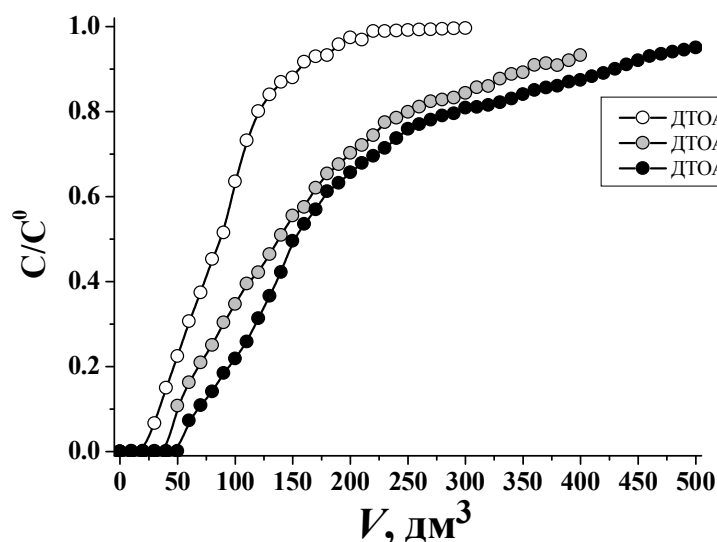


Рисунок 4.3 – Динамические выходные кривые сорбции палладия (II) из индивидуальных растворов. Ацетатный буферный раствор, pH 3.0.

$$C^0_{\text{Me}} = (2 \div 3) \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3; g_{\text{сорб}} = 0.0500 \text{ г}; 0.125 < d_{\text{зерна}} < 0.100 \text{ мм}$$

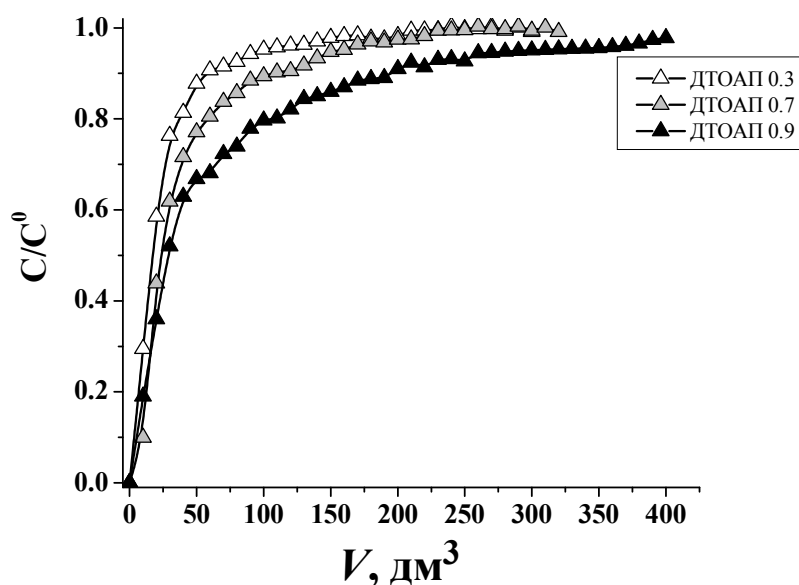


Рисунок 4.4 – Динамические выходные кривые сорбции платины (IV) из индивидуальных растворов. Ацетатный буферный раствор, pH 3.0.

$$C^0_{\text{Me}} = (2 \div 3) \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3; g_{\text{сорб}} = 0.0500 \text{ г}; 0.125 < d_{\text{зерна}} < 0.100 \text{ мм}$$

В отличие от динамических кривых платины (IV), на кривых сорбции серебра (I) и палладия (II) проскок сорбируемых ионов наблюдается после пропускания от 50 до 150 см³ сорбционного раствора, что позволило рассчитать динамическую обменную емкость до проскока при концентрации металла в растворе фильтрата 0.04 мг/дм³.

Значения динамической емкости по ионам серебра (I) и палладия (II) достигают величины 0.348 и 0.089, 0.386 и 0.178, 0.488 и 0.246 ммоль/г для ДТОАП 0.3, ДТОАП 0.7 и ДТОАП 0.9, соответственно. Для оценки эффективности дититиооксидированных полисилоксанов в извлечении ионов благородных металлов полученные значения сравнили с динамической емкостью до проскока других кремнийорганических сорбентов (таблица 4.1).

Таблица 4.1 – Значения динамической обменной емкости до проскока кремнийорганических сорбентов по серебру (I) и палладию (II)

Сорбент	Динамическая емкость, ммоль/г		Условия	Источник
	Ag (I)	Pd (II)		
Силикагель, модифицированный производными тиомочевины	0.096	0.141	0.1–6.0 М HCl или HNO ₃ , 2.0 г, 4.5 см ³ /мин, C(Pd)=10 мг/дм ³ , C(Ag)=5 мг/дм ³	[234]
Силикагель, модифицированный изодифенилтиомочевинной	0.030	0.189	0.5–3.0 М HCl или HNO ₃ , 2.0 г, 5 см ³ /мин, C(Pd)=200 мг/дм ³ , C(Ag)=40 мг/дм ³	[235]
Силикагель, модифицированный роданином	0.035	0.122	0.5 М HCl или HNO ₃ , 5.0 г, 5 см ³ /мин, C(Pd)=300 мг/дм ³ , C(Ag)=60 мг/дм ³	[236]
Силикагель, модифицированный 2-меркаптобензотиазолом	0.082	Нет данных	0.05–6.0 М HNO ₃ ,	[237]
ДТОАП 0.3	0.348	0.089	pH 3.0, C(Pd)= 20–30 мг/дм ³ , pH 6.0, C(Ag)= 20–30 мг/дм ³ , 0.05 г, 2 см ³ /мин	Результаты настоящей работы
ДТОАП 0.7	0.386	0.178		
ДТОАП 0.9	0.488	0.246		

Динамическая емкость до проскока является важным показателем эффективности работы слоя сорбента и определяет возможность применения сорбционного материала для аналитических целей. Анализ литературных данных (таблица 4.1) показывает, что динамическая емкость дитиооксидированных полисилоксанов в несколько раз превышает аналогичные значения для других

сорбентов на основе оксида кремния. Способность ДТОАП полностью извлекать ионы металлов из растворов в больших количествах свидетельствует о том, что исследуемые нами дитиооксамидированные полисилоксаны могут быть использованы в практике химического анализа для концентрирования благородных металлов из разбавленных растворов.

По динамическим кривым сорбции рассчитана также общая динамическая обменная емкость (таблица 4.2). Интерес представляло сравнение значений сорбционной емкости ДТОАП по ионам металлов, полученных в статических (СОЕ) и динамических условиях (ДОЕ).

Таблица 4.2 – Значения статической и динамической обменных емкостей ДТОАП по ионам металлов

Ион металла	Сорбент	Обменная емкость, ммоль/г	
		статическая	динамическая
Серебро (I)	ДТОАП 0.3	1.06	0.79
	ДТОАП 0.7	1.93	1.26
	ДТОАП 0.9	2.60	1.35
Палладий (II)	ДТОАП 0.3	0.78	0.38
	ДТОАП 0.7	1.40	0.87
	ДТОАП 0.9	1.90	1.10
Платина (IV)	ДТОАП 0.3	0.33	0.18
	ДТОАП 0.7	0.64	0.63
	ДТОАП 0.9	0.91	0.80

Различия в значениях статической и динамической емкостях обусловлено несколькими причинами. Во-первых, проведение сорбционного эксперимента в динамических условиях осуществлялось с применением сорбента с бóльшим диаметром зерна, по сравнению со статическими условиями (мелкие частицы сорбента с $d_{\text{зерна}} < 0.071$ мм забивают поры фильтра, находящегося в патроне, что затрудняет пропускание сорбционного раствора). Увеличение размера частиц сорбента привело к уменьшению сорбционной поверхности, на которой располагаются дитиооксамидные группы; вследствие понижения количества

функциональных групп, участвующих в сорбции, степень извлечения тоже падает. Во-вторых, динамическая емкость определяется скоростью протекания химической реакции между ионом металла и функциональной группой. Ранее в разделе 3.4 при исследовании кинетики сорбции ионов благородных металлов установлено, что сорбционное равновесие в системе ДТОАП-серебро (I) устанавливается в течение 120 минут, в то время как для платины (IV) и палладия (II) – не превышает 30 минут. Вероятно, по причине длительного установления равновесия наблюдается значительная разница в значениях статической и динамической емкостей по серебру (I). Значения СОЕ и ДОЕ по ионам платиновых металлов достаточно близки между собой по сравнению с серебром (I), что объясняется более высокой скоростью сорбции. Кроме того, в динамическом варианте сорбции при пропускании раствора через сорбционный слой уменьшается время контакта фаз, вследствие чего химическая реакция между ионом металла и функциональными группами сорбента протекает не полностью и сорбция уменьшается. Подтверждением этому является то обстоятельство, что динамическая емкость зависит от скорости пропускания раствора [229, 233]: с повышением скорости ДОЕ уменьшается, а при понижении скорости емкость близка к статической.

Для описания процесса и определения кинетических параметров сорбции в динамическом режиме используют математические модели. В настоящей работе полученные динамические кривые обрабатывали по уравнениям моделей Томаса, Юна-Нельсона и Адамса-Бохарда (таблица 4.3).

Модель Томаса широко используется в прогнозировании производительности колонки. Параметр q_e , входящий в уравнение, позволяет определять максимальную емкость сорбента по иону металла. Основные положения модели Томаса [238, 239]:

1. модель применима для описания сорбционного процесса, в котором внешне- и внутридиффузионный перенос не лимитируют скорость сорбции катиона из потока раствора;
2. сорбционный процесс рассматривается как реакция псевдо-второго порядка;
3. процесс сорбции осуществляется в изотермических и изобарных условиях.

Модель Адамса-Бохарда основана на предположении, что равновесие устанавливается не мгновенно, следовательно, скорость адсорбции пропорциональна как концентрации сорбируемых ионов металлов, так и остаточной емкости сорбента.

Константа скорости из уравнения Адамса-Бохарда (k_{AB}) описывает массоперенос из жидкой в твердую фазу. Предполагается, что сорбционный слой однородный. Данная модель используется для описания только начального участка кривой [240, 243].

Модель Юна-Нельсона является более простой, чем другие модели, а также не требует привлечения данных о параметрах системы, таких, как тип сорбента и физические свойства сорбционного слоя. Данная модель основана на предположении, что скорость снижения сорбируемости ионов сорбата пропорциональна сорбции сорбата к моменту проскока на кривой [241].

Таблица 4.3 – Уравнения математических моделей сорбции в динамическом режиме

Модель	Интегральная форма уравнения	Линейная форма уравнения	Источник
Томаса	$\frac{C_t}{C^0} = \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{k_{Th}a_e g}{Q} - k_{Th}C^0 t\right]}$	$\ln\left(\frac{C_t}{C^0} - 1\right) = \frac{k_{Th}a_e g}{Q} - k_{Th}C^0 t$	[242]
Юна-Нельсона	$\frac{C_t}{C^0 - C_t} = \exp(k_{YN}t - \tau k_{YN})$	$\ln \frac{C_t}{C^0 - C_t} = k_{YN}t - \tau k_{YN}$	[241]
Адамса-Бохарда	$\frac{C_t}{C^0} = \exp\left(k_{AB}C^0 t - k_{AB}N_0 \frac{Z}{U_0}\right)$	$\ln\left(\frac{C_t}{C^0}\right) = k_{AB}C^0 t - k_{AB}N_0 \frac{Z}{U_0}$	[243]

где k_{Th} – константа скорости из уравнения Томаса ($\text{дм}^3/(\text{мин} \cdot \text{ммоль})$), a_e – количество сорбированных ионов металлов на единицу массы сорбента (ммоль/г), g – масса сорбента (г), Q – скорость потока ($\text{дм}^3/\text{мин}$), C^0 и C_t – исходная концентрация и концентрация раствора после сорбции в данный момент времени, соответственно (ммоль/дм^3), t – время (мин); k_{YN} – константа скорости из уравнения Юна-Нельсона ($1/\text{мин}$); τ – время, требуемое для выхода из колонки 50 % сорбата (мин); Z – высота колонки (см); U_0 – линейная скорость потока (см/мин); k_{AB} – константа скорости из уравнения Адамса-Бохарда, ($\text{дм}^3/(\text{ммоль} \cdot \text{мин})$); N_0 – динамическая емкость колонки (ммоль/дм^3).

Выбор модели, которая наилучшим образом подходит для описания сорбционного процесса в динамическом режиме, и расчет кинетических параметров сорбции производились методом наименьших квадратов [152] при помощи математического пакета программ Origin 8.0. Рассчитанные значения констант и коэффициентов корреляции приведены в таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Параметры моделей сорбции Томаса, Юна-Нельсона и Адамса-Бахарта

Ион	Сорбент	Уравнение Томаса			Уравнение Юна-Нельсона		Уравнение Адамса-Бахарта		
		$K_{Th},$ дм ³ /ммоль·мин	a_e ммоль/г	R^2	$K_{YN},$ 1/мин	R^2	$K_{AB},$ дм ³ /ммоль·мин	$N,$ ммоль/дм ³	R^2
Серебро (I)	ДТОАП 0.3	0.303	0.457	0.964	0.0280	0.905	0.525	55.75	0.966
	ДТОАП 0.7	0.183	0.945	0.993	0.0274	0.908	0.267	112.59	0.958
	ДТОАП 0.9	0.122	1.298	0.975	0.0125	0.944	0.281	136.87	0.972
Палладий (II)	ДТОАП 0.3	0.343	0.379	0.995	0.0537	0.896	0.2087	67.41	0.943
	ДТОАП 0.7	0.124	0.917	0.962	0.0204	0.987	0.1433	113.78	0.942
	ДТОАП 0.9	0.129	1.128	0.952	0.0166	0.988	0.1071	124.77	0.895
Платина (IV)	ДТОАП 0.3	0.5049	0.149	0.955	0.0509	0.878	0.2923	32.65	0.818
	ДТОАП 0.7	0.3817	0.585	0.926	0.0448	0.960	0.4506	28.74	0.854
	ДТОАП 0.9	0.1317	0.682	0.871	0.0201	0.868	0.2414	43.16	0.851

Прослеживается закономерность уменьшения величины констант скорости K_{AB} и K_{YN} в моделях Адамса-Бохарта и Юна-Нельсона с повышением концентрации функциональных групп ДТОАП.

С увеличением сорбционной емкости (q_e) константа скорости K_{Th} , входящая в уравнение модели Томаса, также уменьшается. Причина подобного явления заключается в том, что движущей силой сорбции является градиент концентраций между ионами сорбата в растворе и ионами сорбата на поверхности сорбента: с повышением концентрации дитиооксамидных групп увеличивается количество сорбируемых металлов, а разница в концентрациях уменьшается. Необходимо отметить, что значения сорбционной емкости, рассчитанные по уравнению Томаса (таблица 4.4), близки к экспериментально полученным результатам (таблица 4.2), что указывает на то, что внешняя и внутренняя диффузия не определяют скорость сорбции. Полученные результаты хорошо согласуются с результатами изучения кинетики сорбции серебра (I), платины (IV) и палладия (II) в статических условиях (раздел 3.4), указывающие на то, что диффузионные процессы при сорбции благородных металлов не являются лимитирующими.

На основании рассчитанных значений коэффициентов корреляции установлено, что сорбционный процесс в динамических условиях наилучшим образом описывают уравнения моделей Томаса и Юна-Нельсона.

Сравнение полной динамической емкости ДТОАП с емкостью аналогичных кремнийорганических сорбентов, описанных в литературе (таблица 4.5), показывает, что исследуемые нами полисилоксаны уступают по сорбции серебра (I) силикагелю, модифицированному ди(н-пропил)тиурамдисульфидом [233], что, вероятно, связано с более высокой концентрацией привитых серусодержащих групп на данном сорбенте, по сравнению с ДТОАП. Однако высокая концентрация функциональных групп в структуре модифицированного силикагеля ухудшает селективность сорбции серебра (I). В работе [245] показано, что совместно с серебром (I) на сорбенте извлекаются медь (II), цинк (II), свинец (II), железо (II), степень извлечения которых достигает 20%, в то время как аналогичные значения для ДТОАП близки к нулю.

Таблица 4.5 – Сорбционные характеристики кремнийорганических материалов по отношению к палладию (II), платине (IV) и серебру (I)

Модифицирующий реагент	ПДОЕ, ммоль/г			Источник
	Pd (II)	Pt (IV)	Ag (I)	
Модифицированные силикагели				
Этиламин	0.740	Нет данных	Нет данных	[75]
Гидросульфид	0.790			
Фенилтиомочевина	0.170			
Рубеановодородная кислота	0.035			
Тиамин	0.150			
Ди(н-пропил)тиурам-дисульфид	Нет данных	Нет данных	3.059	[233]
Производные тиомочевины	0.141	Нет данных	Нет данных	[234]
Изоdifенилтиомочевина	0.189	0.205	Нет данных	[235]
Роданин	0.122	Нет данных	Нет данных	[236]
Диэтилдитиокарбамат аммония	0.320	Нет данных	Нет данных	[244]
Тиомочевина	0.284	Нет данных	0.227	[245]
Дитиооксамидированные полисилоксаны				
ДТОАП 0.3	0.379	0.184	0.787	Результаты настоящей работы
ДТОАП 0.7	0.871	0.628	1.263	
ДТОАП 0.9	1.102	0.801	1.348	

Важно отметить, что закрепление дитиооксамидных групп на полисилоксановой матрице позволяет получить сорбент с высокими значениями динамической обменной емкости по палладию (II) и платине (IV) по сравнению с известными в литературе. Таким образом, ДТОАП является конкурентноспособным сорбентом для извлечения данных металлов.

Однако необходимо учитывать, что вследствие конкурентного механизма при сорбции из многокомпонентных растворов значение обменной емкости по ионам конкретного металла может быть ниже, чем при сорбции из индивидуальных растворов. Поэтому дальнейшее исследование направлено на исследование селективных свойств ДТОАП в динамическом режиме.

4.3 Изучение конкурентной сорбции ионов металлов в динамическом режиме

Выбор сорбционных материалов для применения в динамическом режиме обусловлен следующим требованием: процесс сорбции и десорбции должен проходить с достаточно высокой скоростью. Для селективного извлечения ионов благородных металлов из сложных растворов авторы работ [226–232] исследовали около 10 комплексообразующих сорбентов, но лишь половина из них нашла применение в динамическом варианте концентрирования. При изучении динамики сорбции ионов переходных и щелочноземельных металлов ДТОАП с различными степенями модифицирования получены динамические выходные кривые (рисунки 4.5–4.7).

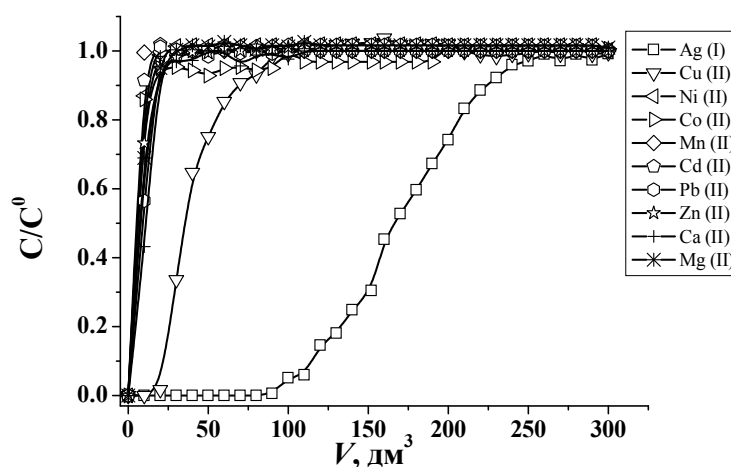


Рисунок 4.5 – Динамические выходные кривые сорбции ионов металлов ДТОАП 0.3.

Аммиачно-ацетатный буферный раствор, pH 6.0. $C_{Me}^0 = (2 \div 3) \cdot 10^{-4}$ моль/дм³;

$g_{сорб} = 0.0500$ г; $0.125 < d_{зерна} < 0.100$ мм

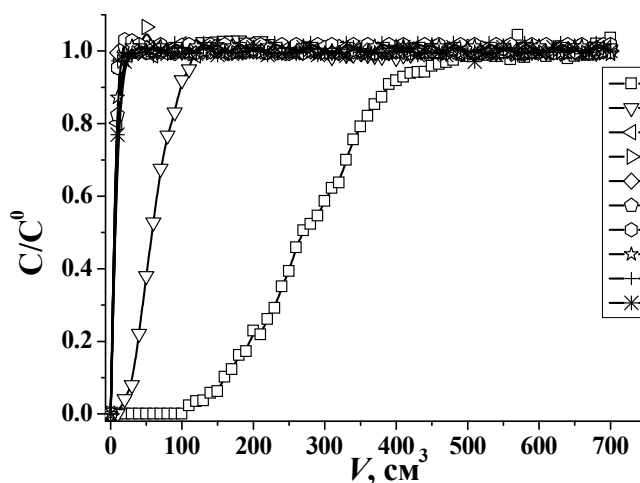


Рисунок 4.6 – Динамические выходные кривые сорбции ионов металлов ДТОАП 0.7.

Аммиачно-ацетатный буферный раствор, pH 6.0. $C_{Me}^0 = (2 \div 3) \cdot 10^{-4}$ моль/дм³;

$g_{сорб} = 0.0500$ г; $0.125 < d_{зерна} < 0.100$ мм

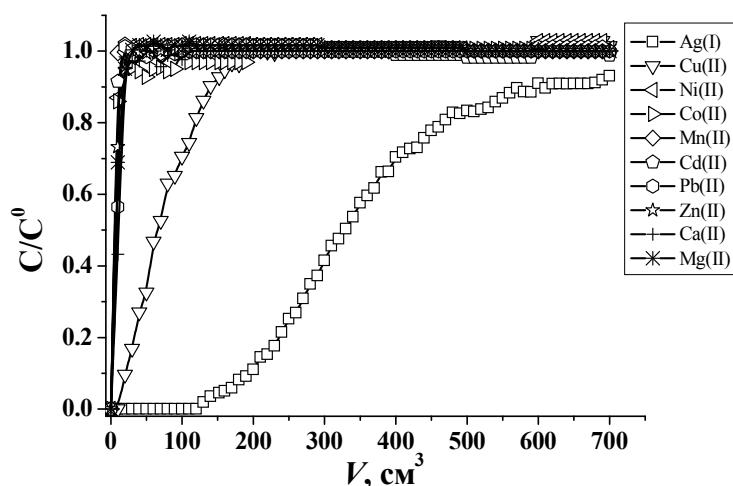


Рисунок 4.7 – Динамические выходные кривые сорбции ионов металлов ДТОАП 0.9.

Аммиачно-ацетатный буферный раствор, pH 6.0. $C_{Me}^0 = (2 \div 3) \cdot 10^{-4}$ моль/дм³;

$$g_{\text{сорб}} = 0.0500 \text{ г}; 0.125 < d_{\text{зерна}} < 0.100 \text{ мм}$$

Проскок для меди (II) и других ионов неблагородных металлов наблюдается уже в первых порциях фильтрата, по сравнению с серебром (I). Отличный от остальных металлов вид кривой сорбции наблюдается для меди (II). В качестве примера для более детального рассмотрения сорбции указанного металла на рисунке 4.8 представлены динамические выходные кривые сорбции серебра (I) и меди (II) на ДТОАП 0.7.

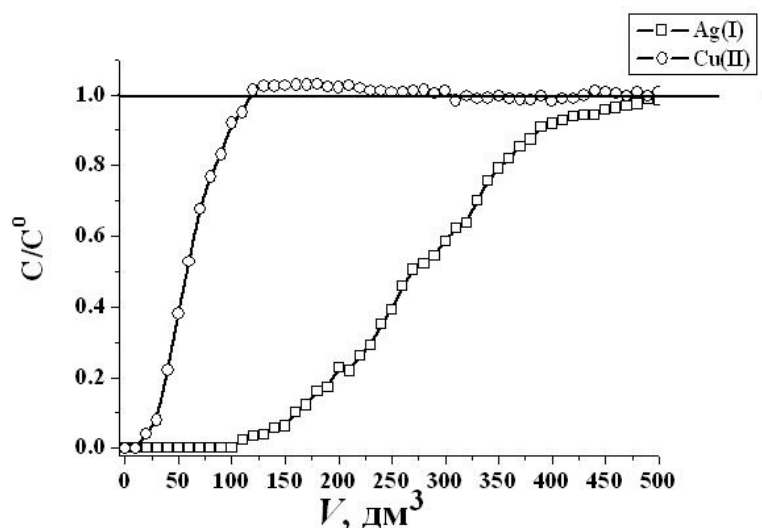


Рисунок 4.8 – Динамические выходные кривые сорбции серебра (I) и меди (II)

ДТОАП 0.7. Аммиачно-ацетатный буферный раствор, pH 6.0. $g_{\text{сорб}} = 0.0500 \text{ г};$

$$0.125 < d_{\text{зерна}} < 0.100 \text{ мм}; C_{Me}^0 = (2 \div 3) \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$$

Медь (II) извлекается на ДТОАП 0.7 при пропускании 100 см^3 сорбционного раствора. При пропускании объема больше 100 см^3 наблюдается увеличение концентрации ионов металла в фильтрате по сравнению с исходным раствором; об этом свидетельствует тот факт, что в указанном интервале на кривой сорбции меди (II) значение C/C^0 выше 1. Увеличение концентрации меди (II) связано с тем, что при пропускании раствора более 100 см^3 сорбируемые на поверхности сорбента ионы металла замещаются на серебро (I). Наблюдаемое явление также свидетельствует о различной устойчивости образующихся комплексов металлов с функциональными группами исследуемого полисилоксана [155].

Почти на всех полученных динамических кривых сорбции ионов металлов (рисунки 4.5–4.7) наблюдаются участки насыщения, что позволило рассчитать значения полной динамической обменной емкости (ПДОЕ) сорбентов (таблица 4.6).

Таблица 4.6 – Влияние концентрации дитиооксамидных групп на значение ПДОЕ в условиях конкурентной сорбции. Аммиачно-ацетатный буферный раствор, pH 6.0

Сорбент	ПДОЕ, ммоль/г									
	Ag	Cu	Ni	Co	Mn	Cd	Pb	Zn	Ca	Mg
ДТОАП 0.3	0.78	0.11	0.01	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
ДТОАП 0.7	1.15	0.15	0.01	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
ДТОАП 0.9	1.21	0.20	0.02	0.01	<0.01	<0.01	0.01	<0.01	0.02	<0.01

Полученные результаты (рисунки 4.5–4.7 и таблица 4.6) указывают на то, что дитиооксамидированные полисилоксаны избирательно извлекают серебро (I) из многокомпонентных систем. С увеличением концентрации дитиооксамидных групп в составе ДТОАП увеличивается значение динамической обменной емкости по меди (II) и серебру (I), в то время как сорбция остальных металлов близка к нулю.

При исследовании возможности разделения платиновых металлов на дитиооксамидированном полисилоксане через патрон с сорбентом пропускали раствор, содержащий платину (IV), палладий (II) и ряд неблагородных металлов, со скоростью $2 \text{ см}^3/\text{мин}$. Необходимо отметить, что серебро (I) в данный раствор не вводился по причине образования нерастворимых солей с хлоридными комплексами платиновых металлов. Полученные динамические кривые сорбции ионов металлов на дитиооксамидированных полисилоксанах приведены на рисунках 4.9–4.11.

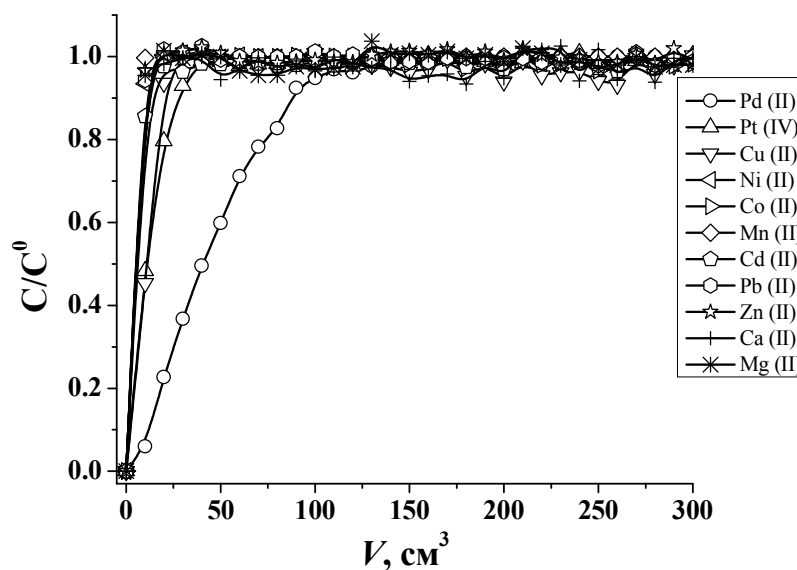


Рисунок 4.9 – Динамические выходные кривые сорбции ионов металлов ДТОАП 0.3.

Конкурентная сорбция. Ацетатный буферный раствор, pH 3.0. $g_{\text{сорб}}=0.0500$ г;

$$0.125 < d_{\text{зерна}} < 0.100 \text{ мм}; C_{\text{Ме}}^0 = (2 \div 3) \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$$

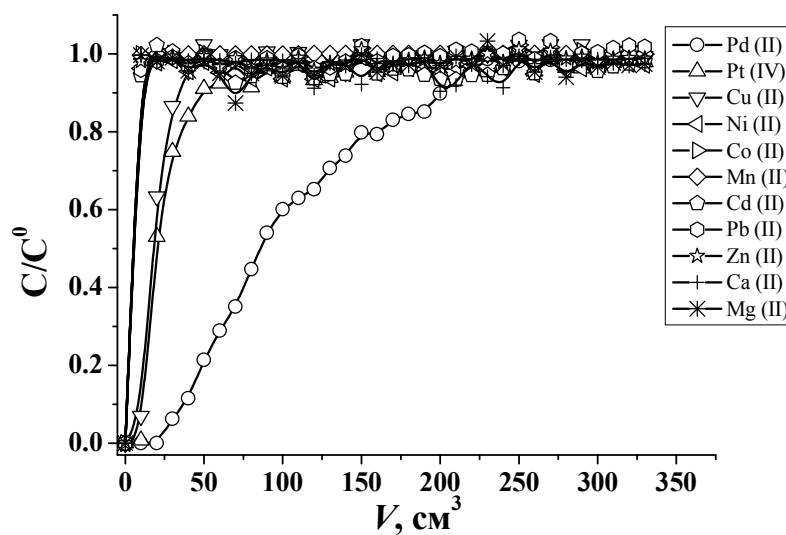


Рисунок 4.10 – Динамические выходные кривые сорбции ионов металлов ДТОАП 0.7.

Конкурентная сорбция. Ацетатный буферный раствор, pH 3.0. $g_{\text{сорб}}=0.0500$ г;

$$0.125 < d_{\text{зерна}} < 0.100 \text{ мм}; C_{\text{Ме}}^0 = (2 \div 3) \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$$

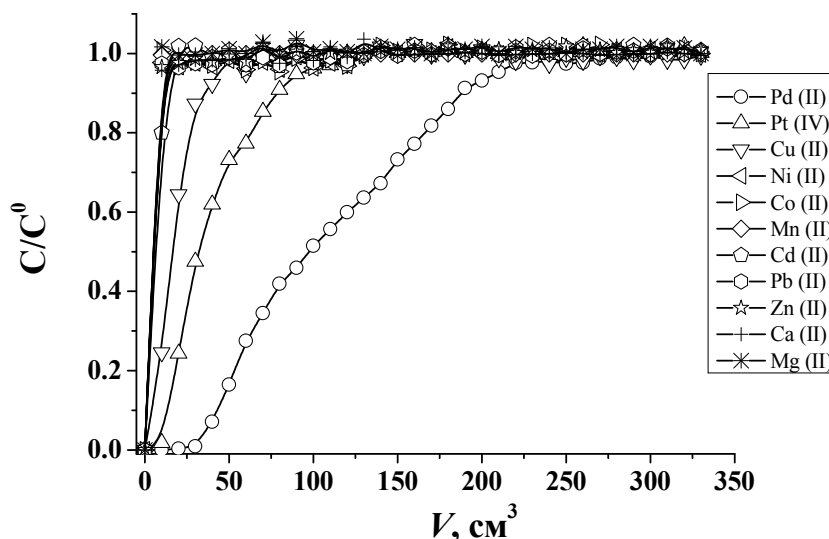


Рисунок 4.11 – Динамические выходные кривые сорбции ионов металлов ДТОАП 0.9.

Конкурентная сорбция. Ацетатный буферный раствор, pH 3.0. $g_{\text{сорб}}=0.0500$ г;

$$0.125 < d_{\text{зерна}} < 0.100 \text{ мм}; C_{\text{Ме}}^0 = (2 \div 3) \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$$

Представленные на рисунках 4.9–4.11 динамические выходные кривые свидетельствуют о возможности разделения платины (IV) и палладия (II) и отделении их от сопутствующих неблагородных металлов. Зависимости сорбции ионов металлов имеют участки насыщения; рассчитанные по ним значения ПДОЕ приведены в таблице 4.7.

Таблица 4.7 – Влияние концентрации дитиооксамидных групп на значение ПДОЕ в условиях конкурентной сорбции. Ацетатный буферный раствор, pH 3.0

Сорбент	ПДОЕ, ммоль/г										
	Pd	Pt	Cu	Ni	Co	Mn	Cd	Pb	Zn	Ca	Mg
ДТОАП 0.3	0.27	0.09	0.08	0.02	0.03	<0.01	0.04	0.01	0.02	0.04	0.02
ДТОАП 0.7	0.66	0.31	0.12	0.09	0.04	<0.01	0.09	0.01	0.06	0.06	0.06
ДТОАП 0.9	0.71	0.32	0.16	0.01	0.01	<0.01	0.03	0.01	0.06	0.04	0.02

В процессе сорбции из многокомпонентных систем происходит конкуренция между ионами металлов за свободные функциональные группы сорбента. В случае образования более устойчивого комплексного соединения ион металла может вытеснять другие сорбированные металлы с поверхности сорбента, что наблюдалось при сорбции серебра (I) (рисунки 4.5–4.7). Если же константы устойчивости

комплексов нескольких металлов по величине близки друг к другу, как в случае палладия (II) и платины (IV), то избирательная сорбция трудноосуществима. С другой стороны, в случае проведения сорбционного эксперимента в динамических условиях такие параметры, как скорость пропускания, высота сорбционного слоя, концентрация ионов металлов в растворе, оказывают существенное влияние на сорбцию [229]. Варьируя параметрами сорбционного процесса можно достичь избирательного извлечения аналита.

Полученные в главе 4 результаты по изучению сорбции ионов металлов в динамических условиях позволили установить следующее: наибольшая степень извлечения серебра (I) на фоне сопутствующих ионов меди (II) достигается при pH 6.0. При построении динамических выходных кривых сорбции серебра (I), платины (IV) и палладия (II) из индивидуальных растворов рассчитаны значения динамической обменной емкости до проскока дитиооксимирированных полисилоксанов. Показано, что данные значения в несколько раз превышают аналогичные значения для других кремнийорганических сорбентов. При обработке динамических кривых сорбции математическими моделями определено, что для описания полученных зависимостей подходят уравнения Томаса и Юна-Нельсона, которые подтверждают выводы, сделанные в разделе 3.4, что внешняя и внутренняя диффузия не определяют скорость сорбции.

При извлечении серебра (I), платины (IV) и палладия (II) в условиях конкурентной сорбции получены результаты, указывающие на то, что дитиооксимирированные полисилоксаны селективно сорбируют серебро (I) из многокомпонентных систем, а также свидетельствующие о разделении платины (IV) и палладия (II). С увеличением концентрации функциональных групп в составе ДТОАП увеличиваются значения полной динамической емкости сорбентов по ионам благородных металлов.

Таким образом, дитиооксимирированный полисилоксан является конкурентноспособным сорбентом для избирательного извлечения серебра (I) и палладия (II).

4.4 Изучение регенерационных свойств поверхности дитиооксамидированного полисилоксана в динамических условиях

Регенерационные свойства дитиооксамидированных полисилоксанов изучали также в динамических условиях. Через патрон с сорбентом пропускали определенный объем сорбционного раствора, содержащего медь (II), серебро (I), платину (IV) или палладий (II). Фильтрат на выходе из патрона собирали порциями по 10.0 см³ и определяли содержание в нем металла методами ПААС и АЭС. Сорбент промывали деионизованной водой и пропускали раствор элюента. Рассчитывали количество сорбированного и десорбированного металла. Результаты исследования десорбции меди (II), серебра (I), платины (IV) и палладия (II) с поверхности дитиооксамидированного полисилоксана в динамическом режиме представлены в таблице 4.8.

Таблица 4.8 – Результаты исследования десорбции ионов металлов с поверхности ДТОАП в динамическом режиме

Ион металла	Количество сорбированного металла, мг	Элюент	Количество элюированного металла, мг	$R_{дес}$, %
Pt (IV)	1.170	Этиловый спирт + HCl 1 моль/дм ³	0.585	50 %
	1.053	Тиомочевина 1 % + HCl 1 моль/дм ³	0.097	9.2 %
Pd (II)	1.092	Этиловый спирт + HCl 1 моль/дм ³	0.975	89.3 %
	1.378	Тиомочевина 1 % + HCl 1 моль/дм ³	1.372	99.6 %
Ag (I)	1.218	Тиомочевина 1 % + H ₂ SO ₄ 1 моль/дм ³	0.787	64.6 %
	2.652	HNO ₃ 1 моль/дм ³	0.873	32.9 %
Cu (II)	0.775	HNO ₃ 1 моль/дм ³	0.660	85.2 %
	1.575	ЭДТА 0.05 моль/дм ³	0.489	31.0 %

Сравнение результатов по элюированию ионов металлов показало, что степень десорбции металлов в динамических условиях (таблица 4.8) несколько выше

аналогичных результатов, полученных в статических условиях (рисунок 3.22). Причина заключается в том, что в динамическом режиме элюент воздействует на свежие слои сорбированного металла, которые не претерпели стадию высушивания, в отличие от статического режима. Как в статике, так и в динамике количественное элюирование после сорбции с использованием исследуемых регенерантов возможно для палладия (II).

Полученные в настоящей работе результаты (главы 3 и 4) позволяют заключить следующее: серебро (I) количественно извлекается на исследуемом дитиооксамидированном полисилоксане из растворов сложного состава в статических условиях. Использование динамического варианта сорбции позволило добиться избирательного извлечения ценного металла и отделения его от сопутствующих неблагородных металлов. При воздействии раствора элюента на свежие слои сорбированного металла степень десорбции серебра (I) превысила значение 60 %. Неколичественное извлечение металла с поверхности ДТОАП свидетельствует о прочном связывании серебра (I) функциональными группами сорбента.

Дитиооксамидированный полисилоксан обладает высоким сродством к палладию (II), в результате чего возможно селективное отделение последнего из многокомпонентного раствора. Возможность количественного элюирования металла с поверхности сорбента делает перспективным использование полисилоксана для создания сорбционно-спектроскопической методики определения палладия (II) в водных растворах.

ГЛАВА 5 ПРИМЕНЕНИЕ ДИТИООКСАМИДИРОВАННОГО ПОЛИСИЛОКСАНА В ПРАКТИКЕ АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ

5.1 Разработка способа извлечения палладия (II) с применением дитиооксамидированного полисилоксана

Полученные результаты исследования сорбционных свойств дитиооксамидированного полисилоксана в статических условиях (Глава 3) по отношению к ионам платиновых металлов показали, что ДТОАП обладает высоким сродством к палладию (II), в результате чего достигается селективное извлечение последнего из раствора на фоне сопутствующих компонентов. Исследование кинетических зависимостей (рисунок 3.15) позволило выявить минимальное время, необходимое для полного извлечения металла из раствора в фазу сорбента. Показано, что за 30 минут наблюдается почти количественная сорбция палладия (II). По изотермам сорбции (рисунок 3.17) установлено, что сорбционная емкость исследуемого полисилоксана по палладию (II) достигает величины 149 мг/г.

Селективное извлечение из многокомпонентных растворов, малое время установления равновесия и высокое значение сорбционной емкости позволили разработать способ извлечения палладия (II), основанный на концентрировании металла с помощью ДТОАП.

Сущность предлагаемого способа заключается в следующем: к анализируемому раствору, содержащему палладий (II), платину (IV) и ряд других переходных и щелочноземельных металлов, добавляют ацетатный буферный раствор с pH в диапазоне 2.0–4.0. Готовый раствор приливают к навеске дитиооксамидированного полисилоксана и перемешивают в течение 30 минут. По прошествии указанного времени сорбент отделяют от раствора фильтрованием, промывают дистиллированной водой и оставляют сушиться при комнатной температуре. Высушенный сорбент заливают 1 %-ым раствором тиомочевины в 1.0 моль/дм³ хлороводородной кислоте (25.0 см³) и определяют содержание ионов металлов в растворе элюата. В таблице 5.1 представлены результаты определения содержания металлов в анализируемом растворе до и после сорбции на ДТОАП 0.7.

Таблица 5.1 – Результаты определения содержания ионов металлов методом атомно-абсорбционной спектроскопии до и после концентрирования на ДТОАП 0.7

Ион металла	Введено в раствор, мг	Содержание металла в растворе элюата, мг	Степень извлечения металла, %	Степень десорбции металла, %
Pd (II)	0.342	0.265	86.5	89.8
Pt (IV)	0.396	0.093	36.9	65.0
Cu (II), Ni (II), Co (II), Cd (II), Zn (II), Pb (II), Mn (II), Ca (II), Mg (II)	0.25–0.85	менее 0.02	менее 15.6	менее 12.5

Из полученных результатов (таблица 5.1) видно, что содержащиеся в анализируемом растворе ионы неблагородных металлов извлекаются дитиооксамидированным полисилоксаном не более чем на 6 %, а платина (IV) – на 23.5 %. Таким образом, применение ДТОАП позволяет значительно упростить состав анализируемой пробы и способствует разделению платиновых металлов.

Анализ литературных данных показал, что предложенный в настоящей работе способ извлечения палладия (II) с применением дитиооксамидированного полисилоксана не уступает описанным в литературе и представленными в патентах [214, 246–255].

В настоящее время разработано и реализуется на практике большое количество способов извлечения палладия (II) с применением сорбционных материалов, отличающихся как природой сорбентов, так методом его определения.

Способы извлечения палладия (II) из растворов с помощью органических сорбентов, включающие стадию озоления твердого остатка, известны с конца 19 века [246–249]. Данные способы включают несколько стадий: сорбент помещают в раствор, содержащий палладий (II) и другие металлы; после сорбции сорбент отделяют от раствора фильтрованием и сжигают. Таким образом, получают металл в чистом виде. Однако существенным недостатком этих способов является невозможность повторного использования сорбционных материалов вследствие их

сжигания, в результате чего растут расходы, связанные с синтезом сорбентов в промышленных количествах.

Среди кремнийорганических сорбентов для решения проблемы селективного выделения палладия (II) из многокомпонентных растворов предложен способ, основанный на применении силикагеля, модифицированного меркаптогруппами [250, 251] и способ [252], в котором в качестве сорбента используют силикагель, модифицированный дитиокарбаминатными группами. В указанных способах методика извлечения палладия (II) заключается в количественной сорбции металла на силикагелях из солянокислых растворов, после чего определение содержания палладия (II) осуществляют в фазе сорбента методом измерения коэффициента диффузного отражения. Несмотря на относительно низкий предел обнаружения (0.1 мкг палладия (II) на 1 г силикагеля) в качестве недостатка необходимо отметить отсутствие возможности перевода палладия (II) из твердой фазы в раствор.

Предложен метод сорбционного концентрирования палладия (II) с использованием в качестве сорбента силикагеля, модифицированного аллилтиомочевинной или фенилтиомочевинной [214]. Этот способ состоит в том, что солянокислый раствор, полученный после стадии выщелачивания никелевого шлама (содержащий платиновые металлы), перемешивают с модифицированным силикагелем в течение не менее 15 мин. При этом из раствора совместно с палладием (II) извлекают и платину (IV). Достоинством данного способа является высокая скорость извлечения металлов, что значительно уменьшает временные затраты. Однако, авторы не приводят сведений о возможности элюирования металлов с поверхности сорбента, что не позволяет использовать его многократно.

По сравнению с [214] в работе [253], в которой для извлечения палладия (II) предложен кремнезем, модифицированный раствором 3-[2-(2-гидроксиэтилтио)-1-гидроксиэтокси]-пропилтриэтоксилана, показана возможность элюирования металла с поверхности сорбента с использованием солянокислого раствора тиомочевины. В качестве недостатка необходимо отметить низкую сорбционную емкость модифицированного кремнезема по палладию (II), которая достигает всего лишь 66.2 мг/г.

Близким по свойствам к ДТОАП является полисилоксан, модифицированный макроциклическим полиэфиром цис-ди(аминоциклогексил)-18-краун-6 [254]. Преимуществом данного сорбента по сравнению с модифицированным кремнеземом

[253] является более высокая сорбционная емкость по палладию (II), которая достигает 83.3 мг/г. Кроме того, достоинством данного полисилоксана является высокая скорость извлечения металла: практически полное извлечение палладия (II) происходит в течение 30 минут, а десорбция осуществляется с применением раствора тиомочевины. Несмотря на указанные достоинства, сорбционная емкость полисилоксана остается на достаточно низком уровне.

В качестве ближайшего аналога по способу извлечения палладия (II) можно указать способ, предложенный авторами [255], в котором изучен сорбент, полученный путем закрепления азотсодержащего циклического сульфида на матрице силикагеля. Этот способ состоит в том, что палладий (II) селективно извлекается на силикагеле из солянокислого раствора, в котором находятся другие металлы платиновой группы (платина (IV) и родий (III)). Для полного извлечения палладия (II) необходимо, по меньшей мере, 60 минут, а десорбцию осуществляли с применением раствора тиомочевины. В числе недостатков данного способа необходимо отметить следующее: во-первых, сложный и дорогостоящий процесс синтеза сорбента, который проводится в несколько стадий и при наличии термостатирующей установки, т.к. необходимо поддержание постоянства температуры: повышенной (40°C) и пониженной (0°C) для получения силикагеля с большим выходом (95.6%). Во-вторых, сорбционная емкость силикагеля по палладию (II) невелика и составляет лишь 40 мг/г, что, вероятно, может быть связано с низкой концентрацией сульфидных групп на поверхности сорбента, которая не превышает 1.9 ммоль/г.

По сравнению с [255] предлагаемый в настоящей работе способ извлечения палладия (II) с применением дитиооксамидированного полисилоксана отличается высокой скоростью сорбционного процесса и большой емкостью сорбента по палладию (II). Кроме того, необходимо отметить, что для получения ДТОАП использовался "золь-гель" метод, отличающийся тем, что процесс синтеза идет при комнатной температуре (нет необходимости приобретать термостатирующие установки) и не требует применения катализаторов. Помимо перечисленного, достоинством предлагаемого способа является то, что количество сорбента, необходимое для проведения анализа, может быть уменьшено в несколько раз по сравнению с навеской, указанной в [255], по причине высокой концентрации дитиооксамидных групп в структуре ДТОАП. Кроме того, существует возможность

количественного элюирования палладия (II) с поверхности сорбента, что позволяет использовать дитиооксамидированный полисилоксан многократно.

Поэтому предлагаемый способ сорбционного извлечения палладия (II) с применением дитиооксамидированного полисилоксана обладает оригинальностью, и по результатам сорбционных экспериментов оформлена заявка на выдачу патента на изобретение (Регистрационный номер 2016110278, входящий номер 016233, дата поступления 21.03.2016 г.).

5.2 Разработка сорбционно-спектроскопической методики определения палладия (II) в водных растворах

5.2.1 Исследование сорбции платиновых металлов из солянокислых растворов

В связи с возрастающим спросом на платиновые металлы, химическая технология их выделения из вторсырья приобретает все большее распространение.

В разделе 1.2 ранее упоминалось, что металлы платиновой группы в результате растворения, например, отработанных катализаторов, сплавов или порошков чаще всего находятся в виде хлоридных комплексов [1]. По этой причине в большинстве работ, посвященных извлечению металлов, сорбция платины (IV) и палладия (II) осуществляется из солянокислых растворов [55, 71–74, 77, 79, 80, 94, 87–90, 83–95, 133, 194].

Для создания условий, максимально приближенных к реальным, в настоящей работе изучены селективные свойства дитиооксамидированного полисилоксана в солянокислых растворах. Необходимую концентрацию хлороводородной кислоты в сорбционной системе создавали путем добавления соответствующего объема концентрированного раствора кислоты. Результаты исследования влияния концентрации хлороводородной кислоты на сорбцию исследуемых ионов металлов представлены на рисунке 5.1.

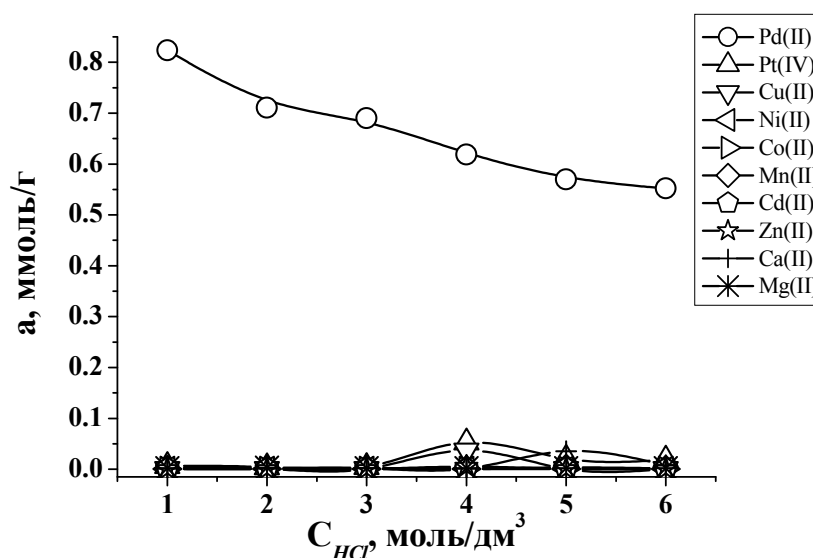


Рисунок 5.1 – Влияние концентрации хлороводородной кислоты на сорбцию ионов металлов на ДТОАП 0.7 в статических условиях при их совместном присутствии в растворе. $C_{Me}^0 = (2 \div 3) \cdot 10^{-4}$ моль/дм³; $g_{сорб} = 0.0100$ г; $d_{зерна} < 0.071$ мм

Представленные на рисунке 5.1 результаты указывают на то, что селективному извлечению палладия (II) не мешают эквивалентные количества платины (IV) и других исследуемых переходных и щелочноземельных металлов.

Уменьшение степени извлечения ионов платиновых металлов в сильноокислой среде (рисунок 5.1) может быть обусловлено влиянием большого количества хлорид-ионов в растворе. В работе [138] по изучению влияния концентрации хлорид-ионов на связывание палладия (II) и платины (IV) дитиооксамидированным силохромом высказано предположение о причине подобного явления. Авторы считают, что в растворах с высокой концентрацией хлорид-ионов большую роль играет конкуренция между анионами кислоты и хлоридными комплексами металлов при обмене с функциональными группами сорбента, что ограничивает сорбцию последних. При уменьшении кислотности среды эта конкуренция уменьшается и сорбция увеличивается.

Сравнение полученных результатов с сорбцией платиновых металлов из буферных систем сделано на основании расчета коэффициентов селективности. Рассчитанные значения $\beta_{Pd/Me}$ в случае сорбции из солянокислых растворов приведены в таблице 5.2.

Таблица 5.2 – Значения коэффициентов селективности $\beta_{\text{Pd/Me}}$ для ДТОАП 0.7 в солянокислых растворах в условиях конкурентной сорбции

$\beta_{\text{Pd/Me}}$	C(HCl), моль/дм ³					
	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0
Pt(IV)	799	633	456	108	158	93
Cu (II), Ni (II), Co (II), Cd (II), Zn (II), Pb (II), Mn (II), Ca (II), Mg (II)	$>10^3$	$>10^2$	$>10^2$	$>10^2$	$>10^2$	$>10^2$

Сравнительный анализ значений коэффициентов селективности, рассчитанных для сорбции металлов из буферных систем (таблица 3.10) и приведенных в таблице 5.2, указывает на то, что проведение сорбции в солянокислых растворах позволяет добиться наибольшего значения $\beta_{\text{Pd/Me}}$ среди всех используемых в настоящей работе сорбционных систем, что способствует избирательному извлечению палладия (II) из раствора, содержащего платину (IV) и другие переходные и щелочноземельные металлы.

Высокая сорбция палладия (II) по сравнению с благородными металлами обусловлена его высоким сродством к дитиооксамидным группам и, как следствие, образованием комплексных соединений с функциональными группами ДТОАП высокой устойчивости.

Малая степень извлечения платины (IV) непосредственно связана с ее комплексообразующими свойствами. Известно, что в растворах с высокой концентрацией хлорид-ионов (>1.0 моль/дм³) платина (IV) образует очень устойчивые и кинетически инертные комплексы состава $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ по сравнению с хлоридными комплексами палладия (II) [51, 94, 205]. Общая константа устойчивости $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ по некоторым данным достигает $7.9 \cdot 10^{33}$ [52], в то время как данное значение для $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ лежит в интервале $1.3 \cdot 10^{11}$ – $1.7 \cdot 10^{12}$ [46–49]. Прочное удерживание платины (IV) в растворе в виде хлоридных комплексов приводит к ее низкой сорбции на поверхности модифицированного полисилоксана в отличие от палладия (II).

Таким образом, полученные экспериментальные данные позволяют заключить следующее: по причине различий в кинетической активности и устойчивости

хлоридных комплексов платиновых металлов, при сорбции в кислой среде существует возможность разделения платины (IV) и палладия (II). Это создает предпосылки для разработки методики сорбционно-спектроскопического определения палладия (II) в водных растворах.

5.2.2 Выбор способа определения палладия (II)

За первые 15 лет XXI столетия учеными-исследователями предложено не малое количество сорбционно-спектроскопических методов определения палладия (II) с применением кремнийорганических сорбентов (таблица 5.3). Данные таблицы 5.3 показывают, что определение следовых количеств палладия (II) осуществляется с применением современных инструментальных методов анализа, в число которых входят спектрометрия диффузного отражения (СДО) [80, 214, 250–252], масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП), пламенная атомно-абсорбционная спектрометрия (ПААС) [63, 66, 78, 80, 234–236, 245, 258], атомно-абсорбционная спектрометрия с электротермической атомизацией (ААС-ЭТА) [77, 80], атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) [65, 80, 81]. Выбор того или иного метода является важной частью химического анализа.

Возможность осуществления количественного элюирования палладия (II) с поверхности дитиооксимирированного полисилоксана позволяет определять металл не только в фазе сорбента, но и в растворе элюата, что определяет применение таких методов анализа как МС-ИСП, ПААС, ААС-ЭТА и АЭС-ИСП. В качестве основного аналитического прибора в большинстве современных химических лабораторий предпочтение отдается атомно-абсорбционному спектрометру. Относительно простой и недорогой в эксплуатации ПААС нашел широкое применение для определения содержания ионов металлов в водных растворах. Кроме указанного, отличительной особенностью данного метода является низкий предел обнаружения ионов металлов ($1\text{--}5\text{ мкг/дм}^3$), что обеспечивается селективным поглощением конкретного элемента вследствие малого числа линий в спектре [256, 257]. По этим причинам атомно-абсорбционная спектрометрия выбрана нами в качестве основного метода определения содержания палладия (II) в растворе.

Таблица 5.3 – Основные характеристики методов концентрирования и определения палладия (II)

Сорбент	Метод анализа	Предел обнаружения	Методические указания	Источник
1	2	3	4	5
Силикагель, модифицированный диметилглиоксимом	ПААС	1.2 мкг/дм ³	Цитратный буферный раствор pH 3.0–5.0. Десорбция 1 М HCl в ацетоне. Определению не мешают Na (I), K (I), Mg (II), Al (III) и Fe (III) до 2500 мг/дм ³ ; Ca (II) до 5000 мг/дм ³ ; 500 мг/дм ³ Pb (II); 125 мг/дм ³ Zn (II); 50 мг/дм ³ Cu (II) и 25 мг/дм ³ Ni (II).	[63]
Полисилоксан, модифицированный макроциклическим полиэфиром цис-ди(аминоциклогексил)-18-краун-6	АЭС-ИСП	Не указан	Кислотность 0.1 М HNO ₃ . Скорость 5 см ³ /мин. Десорбция 1%-ым раствором тиомочевина в 1 М HNO ₃ . Не мешают определению 5-кратные избытки Cr (III), Cd (II), Ba (II), Rb (I), Zr (IV), Sr (II), Ru (III), Ni (II), Nd (III), Mo (VI), Fe (III,II), Cs (I).	[65]
Силикагель, модифицированный аминопропильными группами	ПААС	ниже 0.1 мкг/дм ³	Фосфатный буферный раствор pH 7.0. Десорбция 7.0 см ³ 0.1 М раствором тиомочевина в 3.0 М HCl. Скорость 6 см ³ /мин.	[66]
Силикагель, модифицированный группами цистеина	ААС-ЭТА, ОЭС-ИСП	6 мкг/дм ³	Диапазон кислотности 0.1–2.0 М HCl. Время установления сорбционного равновесия 5 мин. Десорбция 5–0.1 М раствором тиомочевина в 0.1 М HCl. Возможно определение в присутствии Cu (II), Mn (II), Fe (II, III), Zn(II).	[77]

Продолжение табл. 5.3

1	2	3	4	5
Силикагель, модифицированный дифенилкетонмоно тиосемикарбазоном	ПААС	5 мкг/ дм ³	Ацетатный буферный раствор pH 4.0–5.0. Десорбция 0.5 М раствором тиомочевины в 2 М HCl. Не мешают определению 5-кратные избытки Mo (VI), Fe (II), Al (III), Co (II), Cr (III), Cd (II), Zn (II), Cu (II), Mg (II), Ca (II), Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻ , NO ₃ ⁻ .	[78]
Силикагель, модифицированный дипропилдисульфидными группами	ПААС, ААС-ЭТА, АЭС-ИСП, СДО	Не указан	Диапазон кислотности 4.0 М HCl–pH 4. Время установления сорбционного равновесия 10 минут. Десорбция 10 см ³ 1%-ого раствором тиомочевины в 1 М HCl при 50°C.	[80]
Силикагель, модифицированный тиофен-2- карбальдегидными группами	АЭС-ИСП	0.2 мкг/ дм ³	Ацетатный буферный раствор pH 4.0. Время установления равновесия 1 минута. Десорбция 1.0 М раствором тиомочевины. Не мешают определению 10 000-кратные избытки Li (I), K (I), Na (I), Ca (II), Mg (II), Ba (II), Sr (II) и 1000-кратные избытки Cl ⁻ , Br ⁻ , SO ₄ ²⁻ , Ag (I), Co (II), Cd (II), Ni (II), Zn (II), Mn (II), Pb (II), Al (III), Cr (III), Fe (III) и Pt (IV).	[81]
Силикагель, модифицированный группами фенилтиомочевины и аллилтиомочевины	СДО	Не указан	Диапазон кислотности 0.5–4.0 М HCl. Время установления сорбционного равновесия 10–20 мин. Возможно определение в присутствии Rh (III) и Ir (IV), а также на фоне преобладающих концентраций цветных металлов.	[214]

Продолжение табл. 5.3

1	2	3	4	5
Силикагель, модифицированный производными тиомочевины	ПААС	17 мкг/дм ³	Диапазон кислотности 0.1–6.0 М HNO ₃ или HCl. Скорость 4–5 см ³ /мин. Десорбция 5%-ым раствором тиомочевины в 1 М HCl. Возможно определение в растворе с концентрацией анионов Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻ , ClO ₄ ⁻ 20 г/дм ³ , катионов Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Cu ²⁺ , Fe ³⁺ , Al ³⁺ , Ni ²⁺ , Pb ²⁺ , Mn ²⁺ , Zn ²⁺ , Cr ³⁺ 2.0 г/дм ³ и Co ²⁺ , Cd ²⁺ 1.0 г/дм ³ .	[234]
Силикагель, модифицированный изодифенилтиомочевинной	ПААС	4.7 мкг/дм ³	Диапазон кислотности 0.5–3.0 М HNO ₃ или HCl. Скорость 5.0 см ³ /мин. Десорбция 2%-ым раствором тиомочевины в 1 М HCl. Не мешают определению 100-кратные избытки и 400-кратные избытки анионов Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻ and ClO ₄ ⁻ .	[235]
Силикагель, модифицированный роданином	ПААС	0.019 мг/дм ³	Диапазон кислотности 0.2–5.0 М HNO ₃ или HCl. Скорость 5 см ³ /мин. Десорбция 0.5%-ым раствором тиомочевины в 0.5 М HCl. Не мешают определению 1000-кратные избытки Ca (II), Mg (II), Cu (II), Fe (III), Al (III), Ni (II), Pb (II), Co (II), Mn (II), Zn (II), Cr (III), Cd (II), Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻ .	[236]
Силикагель, модифицированный тиомочевинной	ПААС	21 мкг/дм ³	Кислотность 0.5 М HCl. Скорость 2.5 см ³ /мин. Десорбция 5%-ым раствором тиомочевины. Не мешают определению 1000-кратные избытки Ca (II), Mg (II), Cu (II), Fe (III), Al (III), Ni (II), Pb (II), Co (II), Mn (II), Zn (II), Cr (III), Cd (II), Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻ , NO ₃ ⁻ , ClO ₄ ⁻ .	[245]

Продолжение табл. 5.3

1	2	3	4	5
Силикагель, модифицированный меркаптогруппами	СДО	0.5 мкг металла на 1 г сорбента	Диапазон кислотности 8.0 М HCl–pH 6. Время установления сорбционного равновесия не превышает 1–2 мин. Возможно определение в присутствии 10-кратных избытков Cu (II), Ni (II), Co (II), Sr (II), Ca (II), Mg (II), Fe (III), 100-кратных – Rh (III), Os(IV); 50-кратных – Ir (IV); 20-кратных – Ru (IV), Bi (III); 10-кратных – Pt (IV), Au (III).	[250, 251]
Силикагель, модифицированный дитиокарбаминатными группами	СДО	0.1 мкг металла на 1 г сорбента	Диапазон кислотности 0.5–3.0 М HCl. После сорбции необходима обработка сорбента $1 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-4}$ М раствором дитизона в 50–60%-ном растворе этилового спирта в воде.	[252]
Кремнезем, модифицированный 3-[2-(2- гидроксиэтилтио)-1- гидроксиэтокси]- пропилтриэтоксисаном в бензоле	Не указан	Не указан	Кислотность среды 0.7 М HCl, солевой фон – 30 г/дм ³ NaCl. Десорбция 5–10%-ным раствором тиомочевины в 0.01 М HCl.	[253]
Силикагель, модифицированный бис(3-аминопропил)амином	ПААС	0.36 мг/дм ³	Кислотность среды pH 1.0. Скорость 5 см ³ /мин. Десорбция 5.0 см ³ 0.1 М раствора тиомочевины в 3.0 М HCl.	[258]

Необходимо отметить, что предлагаемые сорбционные методики определения палладия (II) реализуются именно в динамическом варианте сорбции-десорбции (таблица 5.3), который отличается от статического высокими коэффициентами концентрирования и возможностью автоматизации всего цикла анализа (раздел 4.1). Поэтому в настоящей работе для разработки сорбционно-спектроскопической методики определения палладия (II) сорбцию осуществляли с применением концентрирующего патрона ДИАПАК путем пропускания анализируемого раствора через слой сорбента.

5.2.3 Исследование влияния скорости пропускания раствора на степень извлечения палладия (II) в динамических условиях

С целью определения максимально высокой скорости пропускания раствора через слой сорбента, при которой происходит количественное извлечение палладия (II) из сложных систем, через патрон с ДТОАП 1.2 пропускали 50.0 см³ анализируемого раствора со скоростью от 2 до 6 см³/мин. Затем осуществляли десорбцию 10.0 см³ солянокислым раствором тиомочевины.

Известно, что в случае образования координационных соединений с компонентами элюирующего раствора, высокая температура благоприятно сказывается на десорбции благородных металлов: примеры применения горячего элюента описаны во многих работах [64, 78, 80, 82, 116]. В настоящей работе показано, что тиомочевина, входящая в состав раствора элюента, также образует комплексные соединения с платиновыми металлами. По этой причине для осуществления десорбции раствор элюента перед пропусканием через сорбент нагревали до температуры 70°C.

Результаты концентрирования ионов металлов при разной скорости пропускания раствора через патрон с сорбентом представлены в таблице 5.4.

Таблица 5.4 – Результаты концентрирования ионов металлов на ДТОАП 1.2 при разной скорости пропускания раствора. 1 моль/дм³ HCl, объем анализируемого раствора 50.0 см³

Состав анализируемого раствора		Содержание металла в растворе элюата, мкг				
Ион металла	m, мкг	2 см ³ /мин	3 см ³ /мин	4 см ³ /мин	5 см ³ /мин	6 см ³ /мин
Pd (II)	42.6	42.5	42.1	43.6	34.1	32.9
Pt (IV)	956	57.1	57.4	55.6	61.1	55.3
Cu (II)	1531	40.0	41.0	36.2	33.5	30.1
Ni (II)	2085	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Co (II)	2120	<0.1	0.13	0.14	0.16	0.21
Cd (II)	4474	0.95	2.2	2.9	2.1	2.2
Zn (II)	2238	0.74	2.2	1.2	1.0	0.99
Ca (II)	933	2.4	6.4	3.1	7.3	5.5
Mg (II)	607	1.1	0.70	1.4	0.77	0.73

Из полученных данных (таблица 5.4) видно, что количественное извлечение палладия (II) наблюдается в присутствии больших избытков сопутствующих металлов. Несмотря на то, что количество платины (IV) и меди (II) в элюате соотносится с содержанием палладия (II), степень извлечения первых не превышает 6 % и 4 %, соответственно. Это указывает на то, что использование ДТОАП позволяет значительно упростить состав анализируемой пробы и способствует отделению палладия (II) от платины (IV).

Для большинства исследуемых ионов металлов установлено, что с повышением скорости пропускания раствора через слой сорбента происходит уменьшение содержания их в растворе элюата по причине неколичественной сорбции металлов. При пропускании анализируемого раствора со скоростью до 4 см³/мин происходит количественное извлечение палладия (II), при последующем увеличении скорости сорбция падает. Данные результаты позволили установить, что оптимальной скоростью для сорбции благородного металла является 4 см³/мин. Эта величина использовалась нами в последующей экспериментальной работе.

5.2.4 Результаты определения палладия (II) в водных растворах

Для оценки применимости дитиооксамидированного полисилоксана для анализа реальных объектов использовали сорбент с концентрацией привитых групп 1.17 ммоль/г (ДТОАП 1.2). В качестве анализируемых объектов использовали модельные растворы с высоким солевым фоном, содержащие помимо платиновых ионы переходных и щелочноземельных металлов. Данная задача актуальна для извлечения палладия (II) из растворов выщелачивания руды, сточных вод гидрометаллургических производств, отходов гальванического ювелирного производства.

Для приготовления анализируемого раствора в мерные колбы вместимостью 500.0, 100.0 и 50.0 см³ (V_l) помещали аликвотный объем стандартного образца раствора палладия (II) (ГСО 8432-2003) для создания концентрации металла в конечном растворе 0.01, 0.1 и 1.0 мг/дм³, соответственно. Таким образом, содержание палладия (II) в анализируемом растворе составляло не менее 5 мкг. Кроме определяемого металла в каждую колбу добавляли соли меди (II), никеля (II), кобальта (II), марганца (II), кадмия (II), цинка (II), кальция (II), магния (II), бария (II), стронция (II) и платины (IV) разного количества и приливали мерным цилиндром необходимый объем хлороводородной кислоты для создания кислотности среды: 1 моль/дм³ HCl.

Полученные растворы пропускали через концентрирующий патрон ДИАПАК, в который предварительно была помещена навеска сорбента ДТОАП 1.2 массой 0.030 ± 0.005 г, со скоростью 3–4 см³ в минуту. После пропускания приготовленного раствора сорбент в патроне промывали 10 см³ дистиллированной воды. Для десорбции палладия (II) с поверхности ДТОАП через патрон пропускали 5.0 см³ 1 %-ого раствора тиомочевины в 1 моль/дм³ соляной кислоте, нагретого до температуры 70°C.

Массовую концентрацию палладия (II) в растворе элюата P_{el} , мг/дм³ определяли на атомно-абсорбционном спектрометре методом градуировочного графика (методика 2.5). Массовую концентрацию определяемого металла в исходной пробе P^0 , мг/дм³ рассчитывали по формуле:

$$P^0 = \frac{P_{el} \cdot V_{el}}{V_1}, \quad (5.1)$$

где V_{el} – объем раствора элюента, 5.0 см^3 ; V_1 – объем анализируемого раствора пробы, см^3 .

Полученные средние значения массовой концентрации палладия (II) рассчитаны по четырем параллельным измерениям и представлены в таблице 5.5.

Таблица 5.5 – Результаты определения массовой концентрации палладия (II) в водных растворах

№ образца	Содержание палладия (II) в анализируемом растворе, мг/дм^3	Найдено палладия (II), мг/дм^3
1	1.00 ± 0.03	1.01 ± 0.02
2	0.100 ± 0.003	0.100 ± 0.007
3	0.0100 ± 0.0002	0.0098 ± 0.0008

По сравнению с известными методами определения палладия (II) (таблица 5.3) предлагаемая методика не требует использования токсических растворителей, как в случае [63, 252], исключает процедуру приготовления буферных растворов, которая присутствует в [63, 66, 78, 81]. Кроме того, в рассматриваемой методике для регенерации поверхности сорбента и десорбции палладия (II) требуется не более 5.0 см^3 раствора элюента, по сравнению с [66, 79]. Достоинством предлагаемой методики также является ее высокая селективность: определению палладия (II) не мешают 300-кратные избытки меди (II), никеля (II), кобальта (II), кадмия (II), цинка (II), марганца (II), кальция (II), магния (II), бария (II) и стронция (II), а также 100-кратные избытки платины (IV).

На основании проведенной экспериментальной работы и полученных результатов предложена методика определения массовой концентрации палладия (II) в водных растворах с предварительным концентрированием на дитиооксимиридованном полисилоксане (Приложение В). Проведена аттестация рассматриваемой методики в Уральском научно-исследовательском институте метрологии. Получено свидетельство об аттестации № 251.0092/01.00258/2016 от 27.06.2016 г. "Методика измерений массовой концентрации палладия в водных растворах сорбционно-атомно-абсорбционным методом".

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. При исследовании влияния кислотности среды на сорбцию ионов металлов показано, что палладий (II) и платина (IV) в наибольшей степени извлекаются из ацетатного и аммиачно-ацетатного буферных растворов при pH 2.0–4.5, серебро (I) количественно сорбируется во всех исследуемых буферных системах. Максимальная сорбция благородных металлов наблюдается в аммиачном буферном растворе. Установлено повышение рассчитанных значений коэффициентов распределения и селективности в отношении палладия (II) и серебра (I) с увеличением степени модифицирования полисилоксана.

2. Выявлено существенное взаимное влияние ионов металлов при сорбции серебра (I), палладия (II) и платины (IV) из многокомпонентных систем. Установлено, что на фоне сопутствующих благородных металлов ДТОАП селективно извлекает серебро (I), а также способствует отделению палладия (II) от платины (IV); с повышением концентрации привитых групп на поверхности полисилоксана увеличивается степень извлечения ионов металлов.

3. Изучена кинетика сорбции ионов металлов из сложнокомпонентных систем на ДТОАП 0.3. Анализ кинетических кривых показал, что сорбционное равновесие для серебра (I) устанавливается в течение 120 минут, для палладия (II) – в течение 30 минут. Обработка кинетических кривых моделями химической кинетики позволила заключить, что лимитирующей стадией сорбции является химическая реакция между ионами металлов и функциональными группами сорбента.

4. Впервые построены изотермы сорбции серебра (I), палладия (II), платины (IV) на ДТОАП с различной концентрацией привитых групп. Установлено, что сорбционная емкость сорбента по платине (IV) достигает 0.82 ммоль/г. Значения сорбционной емкости исследуемых сорбентов по серебру (I) и палладию (II) получены путем обработки изотерм сорбции уравнением модели Тота и составляют 2.60 и 1.90 ммоль/г, соответственно.

5. Проведено исследование поверхности дитиооксамидированных полисилоксанов до и после сорбции серебра (I), палладия (II) и платины (IV) методами ИК- и РФЭ-спектроскопии. Показано, что извлечение ионов благородных металлов на ДТОАП происходит за счет образования связей с атомами азота и серы

дитиооксамидных групп. Впервые с применением метода РФЭ-спектроскопии установлено, что в процессе сорбции платина (IV) восстанавливается до платины (II).

6. Определены условия селективного извлечения палладия (II) на ДТОАП в статических условиях, на основании которых предложен способ концентрирования металла из многокомпонентных систем. Оформлена заявка на выдачу патента на изобретение: "Способ извлечения палладия с помощью полисилоксана" (регистрационный номер 2016110278 от 21.03.2016 г.).

7. Впервые построены динамические выходные кривые сорбции серебра (I), палладия (II) и платины (IV) из индивидуальных растворов на полисилоксанах с разной степенью дитиооксамидирования. Путем обработки полученных зависимостей математическими моделями определены кинетические параметры сорбции ионов металлов, которые указывают на то, что стадия диффузии не определяет скорость сорбционного процесса. Рассчитаны значения динамической обменной емкости до проскока и полной динамической обменной емкости полисилоксанов по ионам серебра (I) и палладия (II).

8. При исследовании сорбции ионов металлов из многокомпонентных систем в динамическом режиме получены зависимости, свидетельствующие о селективном извлечении серебра (I) и возможном разделении палладия (II) и платины (IV). С повышением степени дитиооксамидирования полисилоксана увеличиваются значения полной динамической обменной емкости ДТОАП по ионам серебра (I), палладия (II) и платины (IV).

9. Установлено, что сорбция палладия (II) в статических и динамических условиях имеет обратимый характер; количественная десорбция возможна при обработке сорбента солянокислым раствором тиомочевины.

10. В процессе исследования селективных свойства ДТОАП в солянокислых растворах показано, что в диапазоне кислотности 1.0–6.0 моль/дм³ HCl палладий (II) селективно извлекается на модифицированном полисилоксане на фоне присутствующих в растворе ионов платины (IV) и неблагородных металлов. Установлены условия количественного извлечения палладия (II). Разработана и аттестована методика сорбционно-атомно-абсорбционного определения массовой концентрации палладия (II) в водных растворах. Выдано свидетельство об аттестации методики измерений № 251.0092/01.00258/2016 от 27.06.2016 г.

Перспективы развития научного направления

Апробация дитиооксамидированных полисилоксанов для концентрирования и определения серебра (I) в реальных объектах сорбционно-спектроскопическим методом. Исследование возможности применения ДТОАП для извлечения золота (III) из многокомпонентных растворов.

Определение состава, структуры и констант устойчивости дитиооксамидных комплексов благородных металлов спектрофотометрическим методом.

Изготовление угольно-пастовых электродов, модифицированных дитиооксамидированным полисилоксаном, с целью улучшения их электрохимических характеристик и создания высокочувствительных ионоселективных сенсоров для потенциометрического определения благородных металлов в реальных объектах.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- a_{LF} – коэффициент сродства изотермы Ленгмюра-Фрейндлиха, $\text{дм}^3/\text{ммоль}$;
- a_{max} – максимальная сорбционная емкость, $\text{ммоль}/\text{г}$;
- a_R – коэффициент сродства изотермы Редлиха-Петерсона, $(\text{дм}^3)^\varphi/\text{ммоль}^\varphi$;
- a_e и a_t – количество сорбированного металла на единицу массы сорбента в состоянии равновесия и в момент времени t , соответственно, $\text{ммоль}/\text{г}$;
- a_T – константа сорбции Тота, $(\text{ммоль}/\text{дм}^3)^q$;
- C_{Me}^0 и C_t – исходная концентрация и концентрация металла в растворе после сорбции в момент времени t , соответственно, $\text{ммоль}/\text{дм}^3$;
- C_{dec} – концентрация металла в растворе, определенная после десорбции, $\text{ммоль}/\text{дм}^3$;
- C – равновесная концентрация сорбата в водной фазе, $\text{ммоль}/\text{дм}^3$;
- D – коэффициент распределения металла между раствором и сорбентом;
- $d_{\text{зерна}}$ – диаметр зерна сорбента, мм ;
- ε – константа уравнения Еловича, $\text{г}\cdot\text{ммоль}^{-1}$;
- F – степень достижения равновесия в системе;
- g – масса сорбента, г ;
- k_1, k_2 – константы скорости реакции, $1/\text{мин}$, $\text{г}/(\text{ммоль}\cdot\text{мин})$;
- k_d – константа скорости внутренней диффузии, $\text{ммоль}\cdot\text{г}^{-1}\cdot\text{мин}^{-0.5}$;
- K_F – константа изотермы Фрейндлиха, $(\text{дм}^3)^{1/n}\cdot(\text{ммоль})^{1-1/n}/\text{г}$;
- K_L – константа изотермы Ленгмюра, $\text{дм}^3/\text{ммоль}$;
- K_{LF} – константа изотермы Ленгмюра-Фрейндлиха, $\text{дм}^3/\text{г}$;
- K_R – константа изотермы Редлиха-Петерсона, $\text{дм}^3/\text{г}$;
- k_{Th} – константа скорости уравнения Томаса, $\text{дм}^3/(\text{мин}\cdot\text{ммоль})$;
- k_{YN} – константа скорости уравнения Юна-Нельсона, $1/\text{мин}$;
- k_{AB} – константа скорости в уравнении Адамса-Бохарда, $\text{дм}^3/(\text{ммоль}\cdot\text{мин})$;
- N_0 – динамическая емкость колонки, $\text{ммоль}/\text{дм}^3$;
- P^0 – массовая концентрация металла в исходной пробе, $\text{мг}/\text{дм}^3$;
- P_{el} – массовая концентрация металла в растворе элюата, $\text{мг}/\text{дм}^3$;
- pH – водородный показатель;
- Q – скорость потока, $\text{дм}^3/\text{мин}$;
- $q, \varphi, 1/n, 1/p$ – коэффициент гетерогенности;

R^2 – квадрат коэффициента корреляции;

R_{dec} – степень десорбции, %;

t – время, мин;

U_0 – линейная скорость потока, см/мин;

V – объем сорбционного раствора, дм³;

V_{el} – объем раствора элюента, дм³;

Z – высота колонки, см;

α – начальная скорость сорбционного процесса, г/(ммоль·мин);

β – коэффициент селективности;

γ – константа уравнения внешней диффузии;

λ – длина волны, нм;

τ – время, требуемое для выхода из колонки 50 % сорбата, мин;

ω – массовая доля элемента, %;

ААС-ЭТА – атомно-абсорбционная спектрометрия с электротермической атомизацией;

АППС – аминопропилполисилоксан;

АПТЭС – аминопропилтэтраэтоксисилан;

АЭС-ИСП – атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой;

ДООЕ – динамическая обменная емкость, ммоль/г;

ДТОА – дитиооксамид;

ДТОАП – дитиооксамидированный полисилоксан;

МС-ИСП – масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой;

ПААС – пламенная атомно-абсорбционная спектрометрия;

ПДООЕ – полная динамическая обменная емкость, ммоль/г;

РВК – рубеоноводородная кислота;

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия;

СДО – спектроскопия диффузного отражения;

СЗ – степень замещения атомов водорода аминогрупп на дитиооксамид;

СОЕ – статическая обменная емкость, ммоль/г;

ТФЭ – твердофазная экстракция;

ЭДТА – динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты;

ЭО – электроотрицательность.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дробот, Д. В. Редкие и платиновые металлы в XX-XXI вв / Д. В. Дробот, Т. М. Буслаева // Российский химический журнал. – 2001. – Т. 45. – № 2. – С. 46–55.
2. Буслаева, Т. М. Платиновые металлы и их роль в современном обществе // Соросовский образовательный журнал. – 1999. – № 11. – С. 45–49.
3. Coruh, S. A comparison of the properties of natural clinoptilolites and their ion-exchange capacities for silver removal / S. Coruh, G. Senel, O. N. Ergun // Journal of Hazardous Materials. – 2010. – V. 180. – № 1–3. – P. 486–492.
4. Jamieson, E. R. Structure, recognition, and processing of cisplatin-DNA adducts / E. R. Jamieson, S. J. Lippard // Chemical Reviews. – 1999. – V. 99. – № 9. – P. 2467–2498.
5. Merget, R. Evaluation of the health risk of platinum group metals emitted from automotive catalytic converters / R. Merget, G. Rosner // Science of the Total Environment. – 2001. – V. 270. – № 1–3. – P. 165–173.
6. Panchompoo, J. Irreversible uptake of palladium from aqueous systems using l-cysteine methyl ester physisorbed on carbon black / J. Panchompoo, L. Aldous, R. G. Compton // Journal of Materials Chemistry. – 2011. – V. 21. – P. 9513–9522.
7. Hubicki, Z. A comparative study of chelating and cationic ion exchange resins for the removal of palladium (II) complexes from acidic chloride media / Z. Hubicki, A. Wolowicz // Journal of Hazardous Materials. – 2009. – V. 164. – № 2–3. – P. 1414–1419.
8. Zhou, L. M. Adsorption of platinum (IV) and palladium (II) from aqueous solution by thiourea-modified chitosan microspheres / L. M. Zhou, J. H. Liu, Z. R. Liu // Journal of Hazardous Materials. – 2009. – V. 172. – № 1. – P. 439–446.
9. Adhikari, C. R. Dimethylamine-modified waste paper for the recovery of precious metals / C. R. Adhikari, D. Parajuli, H. Kawakita [et al.] // Environmental Science and Technology. – 2008. – V. 42. – № 15. – P. 5486–5491.
10. Flemming, C. A. Copper toxicity and chemistry in the environment: a review / C. A. Flemming, J. T. Trevors // Water, Air, Soil Pollution. – 1989. – V. 44. – № 1. – P. 143–158.
11. Ratte, H. T. Bioaccumulation and toxicity of silver compounds: a review / H. T. Ratte // Environmental Toxicology and Chemistry. – 2009. – V. 18. – № 1. – P. 89–108.

12. Fung, M. C. Silver products for medical indications: risk-benefit assessment / M. C. Fung, D. L. Bowen // *Journal of Toxicology – Clinical Toxicology*. – 1996. – V. 34. – № 1. – P. 119–126.
13. Song, X. H. Surface Activated Carbon Nanospheres for Ultrafast Adsorption of Silver Ions from Aqueous Solutions / X. H. Song, P. S. Gunawan, S. J. Leong [et al.] // *Journal of Hazardous Materials*. – 2011. – V. 194. – № 1. – P. 162–168.
14. Venugopal, B. Metal toxicity in mammals. V. 2. Chemical toxicity of metals and metalloids / B. Venugopal, T. D. Luckey. – New York : Plenum Press, 1978. – 409 p.
15. Kielhorn, J. Palladium – a review of exposure and effects to human health / J. Kielhorn, C. Melber, D. Keller [et al.] // *International Journal of Hygiene and Environmental Health*– 2002. – V. 205. – № 6. – P. 417–432.
16. Wiseman, C. L. S. Airborne particulate matter, platinum group elements and human health: a review of recent evidence / C. L. S. Wiseman, F. Zereini // *Science of the Total Environment*. – 2009. – V. 407. – № 8. – P. 2493–2500.
17. Chwastowska, J. Determination of platinum and palladium in environmental samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry after separation on dithizone sorbent / J. Chwastowska, W. Skwara, E. Sterlińska [et al.] // *Talanta*. – 2004. – V. 64. – № 1. – P. 224–229.
18. Balcerzak, M. Sample digestion methods for the determination of traces of precious metals by spectrometric techniques / M. Balcerzak // *Analytical Sciences*. – 2002. – V. 18. – № 7. – P. 737–750.
19. Barefoot, R. R. Recent advances in the determination of the platinum group elements and gold / R. R. Barefoot, J. C. Van Loon // *Talanta*. – 1999. – V. 49. – № 1. – P. 1–14.
20. Pyrzynska, K. Recent advances in solid-phase extraction of platinum and palladium / K. Pyrzynska // *Talanta*. – 1998. – V. 47. – № 4. – P. 841–848.
21. Пат. 1570315 SU, МПК C22B3/00. Способ разделения платиновых металлов / Е. А. Голубова, Г. В. Волкова, А. Ф. Золотов. № 4413310/02 ; заявл. 20.04.1988 ; опубл. 20.07.1999. – 6 с.
22. Faye, G. H. A Scheme for the Separation of Platinum, Palladium, Rhodium, and Iridium by Solvent Extraction / G. H. Faye, W. R. Inman // *Analytical Chemistry*. – 1963. – V. 35. – № 8. – P. 985–988.

23. Pyle, J. T. Solvent Extraction of Platinum and Palladium with Derivatives of Dithiocarbamic Acid / J. T. Pyle, W. D. Jacobs // *Analytical Chemistry*. – 1964. – V. 36. – № 9. – P. 1796–1799.
24. Пат. 2200132 RU, МПК C01G055/00. Способ извлечения и разделения металлов платиновой группы / В. П. Карманников, Ю. Н. Назаров, М. С. Игумнов [и др.] № 2002106724/12 ; заявл. 15.03.2002 ; опубл. 10.03.2003. – 5 с.
25. Пат. 327817 SU, МПК C22B11/04. Способ извлечения и разделения платиновых металлов из растворов экстракцией / А. В. Николаев, Р. И. Новоселов, А. М. Еренбург [и др.] № 1477203 ; заявл. 16.09.1970 ; опубл. 25.09.1976. – 2 с.
26. Чекушин, В. С. Экстракция благородных металлов сульфидами и сульфоксидами / В. С. Чекушин, В. Ф. Борбат. – М. : Наука, 1984. – 132 с.
27. Liang, P. Dispersive liquid–liquid microextraction preconcentration of palladium in water samples and determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry / P. Liang, E. Zhao, F. Li // *Talanta*. – 2009. – V. 77. – № 5. – P. 1854–1857.
28. Пат. 2110591 RU, МПК C22B11/00. Способ очистки и разделения платины и палладия / В. А. Шипачев, Г. А. Горнева. № 96103212/02 ; заявл. 20.02.1996 ; опубл. 10.05.1998. – 7 с.
29. Пат. 2161130 RU, МПК C01G55/00, C22B11/00. Способ извлечения и разделения металлов платиновой группы / В. П. Карманников, М. С. Игумнов, М. А. Клименко [и др.] № 2000101683/12 ; заявл. 26.01.2000 ; опубл. 27.12.2000. – 6 с.
30. Gómez, M. B. ICP-MS determination of Pt, Pd and Rh in airborne and road dust after tellurium coprecipitation / M. B. Gómez, M. M. Gómez, M. A. Palacios // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. – 2003. – V. 18. – P. 80–83.
31. Tunçeli, A. Determination of Palladium in Alloy by Flame Atomic Absorption Spectrometry after Preconcentration of Its Iodide Complex on Amberlite XAD-16 / A. Tunçeli, A. R. Türker // *Analytical Sciences*. – 2000. – V. 16. – № 1. – P. 81–85.
32. Kovalev, I. A. FIA-FAAS system including on-line solid phase extraction for determination of palladium, platinum and rhodium in alloys and ores / I. A. Kovalev, L. V. Bogacheva, G. I. Tysin [et al.] // *Talanta*. – 2000. – V. 52. – № 1. – P. 39–50.
33. Богачева, Л. В. Проточное сорбционно-атомно-абсорбционное определение палладия в растворах / Л. В. Богачева, И. А. Ковалев, Г. И. Цизин [и др.] // *Вестник Московского университета. Серия 2. Химия*. – 1999. – Т. 40. – № 2. – С. 110–114.

34. Yamane, T. Simple, rapid and sensitive determination of bismuth in iron and steel based on in-line preconcentration/separation directly coupled with spectrophotometric detection in a continuous flow system / T. Yamane, H. Ishikawa, T. Tanaka // *ISIJ International*. – 2004. – V. 44. – № 4. – P. 698–703.
35. Novikov, E. A. Flow injection atomic absorption spectrometry manifold for lead determination in seawater / E. A. Novikov, L. K. Shpigun, Yu. A. Zolotov // *Analytica Chimica Acta*. – 1990. – V. 230. – P. 157–162.
36. Pourreza, N. Determination of copper by flame atomic absorption spectrometry after solid-phase extraction / N. Pourreza, K. Ghanemi // *Spectroscopy Letters*. – 2006. – V. 39. – № 2. – P. 127–134.
37. Золотов, Ю. А. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов для целей химического анализа / Ю. А. Золотов, Г. И. Цизин, Е. И. Моросанова [и др.] // *Успехи химии*. – 2005. – Т. 74. – № 1. – С. 41–66.
38. Koster, G. Separation of noble metals from base metals by means of a new chelating resin / G. Koster, G. Schmuckler // *Analytica Chimica Acta*. – 1967. – V. 38. – P. 179–184.
39. Chessa, G. Matrix effects on palladium (II) chelation by two macroporous polystyrene resins with 2,6-bis(methylthiomethyl) pyridine groups / G. Chessa, G. Marangoni, B. Pitteri [et al.] // *Reactive and Functional Polymers*. – 1992. – V. 18. – № 1. – P. 7–14.
40. Cortina, J. L. Modification and preparation of polymeric adsorbents for precious-metal extraction in hydrometallurgical processes / J. L. Cortina, E. Meinhardt, O. Roijals [et al.] // *Reactive and Functional Polymers*. – 1998. – V. 36. – № 2. – P. 149–165.
41. *Металлургия благородных металлов* / под ред. Чугаева Л. В. – М. : *Металлургия*, 1987. – 432 с.
42. Золотов, Ю. А. Аналитическая химия металлов платиновой группы / Ю. А. Золотов, Г. М. Варшал, В. М. Иванов. – М. : *КомКнига*, 2003. – 592 с.
43. Семиколенов, В. А. Современные подходы к приготовлению катализаторов "палладий на угле" / В. А. Семиколенов // *Успехи химии*. – 1992. – Т. 61. – № 2. – С. 320–331.
44. Симанова, С. А. Получение и свойства модифицированного серосодержащего поливинилового спирта как сорбента платиновых металлов /

С. А. Симанова, Л. С. Бобрицкая, А. В. Калямин [и др.] // Журнал прикладной химии. – 1984. – Т. 57. – № 11. – С. 2470–2474.

45. Симанова, С. А. О механизме сорбции платиновых металлов модифицированными ПВС волокнами / С. А. Симанова, Л. С. Бобрицкая, Ю. Н. Кукушкин [и др.] // Журнал прикладной химии. – 1981. – Т. 54. – № 4. – С. 764–771.

46. Щукарев, С. А. Спектрофотометрическое исследование хлоридных комплексов двухвалентного палладия в водном растворе / С. А. Щукарев, О. А. Лобанева, М. А. Иванова [и др.] // Вестник Ленинградского государственного университета. Физико-химическая серия. – 1961. – Т. 16. – № 10. – С. 152–157.

47. Шленская, В. И. О составе и константах устойчивости хлоридных комплексов двухвалентного палладия / Шленская В. И., Бирюков А. А. // Журнал неорганической химии. – 1964. – Т. 9. – № 4. – С. 813–816.

48. Шленская, В. И. Спектрофотометрическое исследование хлоридных и бромидных комплексов палладия (II) в ультрафиолетовой области / В. И. Шленская, А. А. Бирюков // Журнал неорганической химии. – 1966. – Т. 11. – № 1. – С. 54–59.

49. Elding, L. I. Palladium (II) halide complexes. I. Stabilities and spectra of palladium (II) chloro and bromo aqua complexes / L. I. Elding // Inorganica Chimica Acta. – 1972. – V. 6. – № 2. – P. 647–651.

50. Elding, L. J. Stabilities of platinum (II) chloro and bromo complexes and kinetics for anation of the tetraaquaplatinum (II) ion by halides and thiocyanate / L. J. Elding // Inorganica Chimica Acta. – 1978. – V. 28. – № 1. – P. 255–262.

51. Гринберг, А. А. Исследования надгидроксосоединений четырехвалентной платины / А. А. Гринберг, Ф. М. Филинов // Известия АН СССР. – 1937. – № 4. – С. 907–916.

52. Лещ, И. Ю. Некоторые данные по термодинамике соединений платиновых металлов / И. Ю. Лещ, И. Г. Рубель // Труды института "Гипроникель". – 1964. – № 19. – С. 26–49.

53. Лурье, Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. – М. : Альянс, 2007. – 448 с.

54. Гринберг, А. А. О константах нестойкости аммиачных комплексов палладия (II) / А. А. Гринберг, Н. В. Киселева, М. И. Гельфман // Доклады Академии наук СССР. – 1967. – Т. 172. – № 4. – С. 856–860.
55. Гинзбург, С. И. Аналитическая химия платиновых металлов / С. И. Гинзбург, Н. А. Езерская, И. В. Прокофьева [и др.] – М. : Наука, 1972. – 614 с.
56. Пятницкий, И. В. Аналитическая химия серебра / И. В. Пятницкий, В. В. Сухан. – М. : Наука, 1975. – 264 с.
57. Wołowicz, A. Carbon-based adsorber resin Lewatit AF 5 applicability in metal ion recovery / A. Wołowicz, Z. Hubicki // Microporous Mesoporous Materials. – 2016. – V. 224. – P. 400–414.
58. Eremina, A. O. Sorption of Palladium by Carbon Sorbents from Aqueous Solutions / A. O. Eremina, V. V. Golovina, A. A. Soboleva [et al.] // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. – 2015. – V. 8. – № 4. – P. 541–549.
59. Sharififard, H. Evaluation of activated carbon and bio-polymer modified activated carbon performance for palladium and platinum removal / H. Sharififard, M. Soleimani, F. Z. Ashtiani // Journal of the Taiwan Institute Chemical Engineering. – 2012. – V. 43. – № 5. – P. 696–703.
60. Chakrapani, G. Preconcentration of traces of gold, silver and palladium on activated carbon and its determination in geological samples by flame AAS after wet ashing / G. Chakrapani, P. L. Mahanta, D. S. R. Murty [et al.] // Talanta. – 2001. – V. 53. – № 6. – P. 1139–1147.
61. Yia, Q. Recovery of palladium (II) from nitric acid medium using a natural resin prepared from persimmon dropped fruits residues / Q. Yia, R. Fana, F. Xiec [et al.] // Journal of the Taiwan Institute Chemical Engineering. – 2016. – V. 61. – P. 299–305.
62. Москва, В. В. Понятие кислоты и основания в органической химии / В. В. Москва // Соросовский образовательный журнал. – 1996. – № 12. – С. 33–40.
63. Tokaloğlu, Ş. Determination of palladium in various samples by atomic absorption spectrometry after preconcentration with dimethylglyoxime on silica gel / Ş. Tokaloğlu, T. Oymakb, Ş. Kartala // Analytica Chimica Acta. – 2004. – V. 511. – №. 2. – P. 255–260.
64. Коншина, Дж. Н. Получение и исследование свойств силикагелей с ковалентно иммобилизованными азогидразонными (формазиновыми) группами для

извлечения благородных металлов / Дж. Н. Коншина, В. В. Коншин, Р. Х. Дженлода [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2014. – Т. 14. – № 3. – С. 485–493.

65. Baia, F. Highly selective recovery of palladium by a new silica-based adsorbent functionalized with macrocyclic ligand / F. Baia, G. Yea, G. Chenb [et al.] // Separation and Purification Technology. – 2013. – V. 106. – № 3. – P. 38–46.

66. Ebrahimzadeh, H. Determination of very low levels of gold and palladium in wastewater and soil samples by atomic absorption after preconcentration on modified mcm-48 and mcm-41 silica / H. Ebrahimzadeh, N. Tavassoli, M. M. Amini [et al.] // Talanta. – 2010. – V. 81. – № 4–5. – P. 1183–1188.

67. Mehrani, K. Dipyriddyamine-modified nanoporous silicas as new sorbents for the separation and pre-concentration of palladium / K. Mehrani, A. Mehrani, M. Amini [et al.] // Microchimica Acta. – 2011. – V. 173. – № 1. – P. 521–527.

68. Tu, Z. Selective solid-phase extraction and separation of trace gold, palladium and platinum using activated carbon modified with ethyl-3-(2-aminoethylamino)-2-chlorobut-2-enoate / Z. Tu, S. Lu, X. Chang [et al.] // Microchimica Acta. – 2011. – V. 173. – № 1. – P. 231–239.

69. Gurunga, M. Persimmon tannin-based new sorption material for resource recycling and recovery of precious metals / M. Gurunga, B. B. Adhikaria, S. Alama [et al.] // Chemical Engineering Journal. – 2013. – V. 228. – P. 405–414.

70. Yia, Q. Selective recovery of Au (III) and Pd (II) from waste PCBs using ethylenediamine modified persimmon tannin adsorbent / Q. Yia, R. Fana, F. Xie [et al.] // Procedia Environmental Science. – 2016. – V. 31. – P. 185–194.

71. Park, C. Separation and preconcentration method for palladium, platinum and gold from some heavy metals using Amberlite IRC 718 chelating Resin / C. Park, J. S. Chung, K. W. Cha // Bulletin of Korean Chemical Society. – 2000. – V. 21. – № 1. – P. 121–124.

72. Wołowicz, A. Applicability of new acrylic, weakly basic anion exchanger purolite a-830 of very high capacity in removal of palladium (II) chloro-complexes / A. Wołowicz, Z. Hubicki // Industrial and Engineering Chemistry Research. – 2012. – V. 51. – № 21. – P. 7223–7230.

73. Fujiwara, K. Adsorption of platinum (IV), palladium (II) and gold (III) from aqueous solutions onto l-lysine modified crosslinked chitosan resin / K. Fujiwara, A. Ramesh, T. Maki // *Journal of Hazardous Materials*. – 2007. – V. 146. – № 1–2. – P. 39–50.
74. Xua, L. Z. J. Adsorption of platinum (IV) and palladium (II) from aqueous solution by magnetic cross-linking chitosan nanoparticles modified with ethylenediamine / L. Z. J. Xua, X. Lianga, Z. Liub // *Journal of Hazardous Materials*. – 2010. – V. 182. – № 1–3. – P. 518–524.
75. Schilling, T. Separation of Noble Metal Ions on Silica with Chemically Bonded Ligands / T. Schilling, P. Schramel, B. Michalke [et al.] // *Microchimica Acta*. – 1994. – V. 116. – № 1. – P. 83–90.
76. Stewart, A. E. Metal complexes of dithiooxamides characterized as coordination polymers : dis. ... Ph. D. : 0488 / Stewart Albert Elvyn. – United States-Nebraska, 1972. – 153 p.
77. Mladenova, E. Column solid phase extraction and determination of ultra-trace au, pd and pt in environmental and geological samples / E. Mladenova, I. Dakova, I. Karadjova [et al.] // *Microchemical Journal*. – 2012. – V. 101. – P. 59–64.
78. Sharma, R. K. An optimized procedure for preconcentration, determination and on-line recovery of palladium using highly selective diphenyldiketone-monothiosemicarbazone modified silica gel / R. K. Sharma, A. Pandey, S. Gulati, A. Adholeya // *Journal of Hazardous Materials*. – 2012. – V. 209–210. – № 1. – P. 285–292.
79. Pu, Q. 2-Mercaptobenzothiazolebonded silica gel as selective adsorbent for preconcentration of gold, platinum and palladium prior to their simultaneous inductively coupled plasma optical emission spectrometric determination / Q. Pu, Z. Su, Z. Hu [et al.] // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. – 1998. – V. 13. – № 4. – P. 249–253.
80. Losev, V. N. Sorption-spectrometric determination of palladium and gold using silica chemically modified with dipropyl disulfide groups / V. N. Losev, E. V. Borodina, O. V. Buiko [et al.] // *Journal of Analytical Chemistry*. – 2014. – V. 69. – № 5. – P. 413–419.
81. Jamali, M. R. Application of thiophene-2-carbaldehyde-modified mesoporous silica as a new sorbent for separation and preconcentration of palladium prior to inductively

coupled plasma atomic emission spectrometric determination / M. R. Jamali, Y. Assadi, F. Shemirani [et al.] // *Talanta*. – 2007. – V. 71. – № 4. – P. 1524–1529.

82. Liu, P. On-line preconcentration and separation of platinum using thiourea modified silica gel with microwave assisted desorption for FAAS determination / P. Liu, Q. Pu, Z. Su // *Analyst*. – 2000. – V. 125. – № 6. – P. 1205–1209.

83. Seshadri, T. Silica immobilized 2-(2-triethoxysilyl)ethylthioaniline as a selective sorbent for the separation and preconcentration of palladium / T. Seshadri, H.-J. Haupt // *Analytical Chemistry*. – 1988. – V. 60. – № 1. – P. 47–52.

84. Barczak, M. Synthesis and application of thiolated mesoporous silicas for sorption, preconcentration and determination of platinum / M. Barczak, J. Dobrzyńska, M. Oszust [et al.] // *Materials Chemistry and Physics*. – 2016. – V. 181. – P. 126–135.

85. Sharma, S. Efficacy of a heterocyclic ligand anchored biopolymer adsorbent for the sequestration of palladium / S. Sharma, M. Barathi, N. Rajesh // *Chemical Engineering Journal*. – 2015. – V. 259. – P. 457–466.

86. Asakawa, T. Adsorption of silver on dithiocarbamate type of chemically modified chitosan / T. Asakawa, K. Inoue, T. Tanaka // *Kagaku Kogaku Ronbun*. – 2000. – V. 26. – № 3. – P. 321–326.

87. Guibal, E. Sulfur derivatives of chitosan for palladium sorption / E. Guibal, N. Von Offenbergh Sweeney, T. Vincent [et al.] // *Reactive and Functional Polymers*. – 2002. – V. 50. – № 2. – P. 149–163.

88. Guibal, E. Competitive sorption of platinum and palladium on chitosan derivatives / E. Guibal, N. Von Offenbergh Sweeney, M. C. Zikan [et al.] // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2001. – V. 28. – № 5. – P. 401–408.

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

90. Yirikoglu, H. Separation and recovery of silver (I) ions from basemetal ions by melamine–formaldehyde–thiourea (MFT) chelating resin / H. Yirikoglu, M. Gulfen // *Separation Science and Technology*. – 2008. – V. 43. – № 2. – P. 376–388.

91. Sharma, S. 2-Mercaptobenzothiazole impregnated cellulose prepared by ultrasonication for the effective adsorption of precious metal palladium / S. Sharma, N. Rajesh // *Chemical Engineering Journal*. – 2014. – V. 241. – P. 112–121.

92. El-Ghaffar, M. A. A. Adsorption of silver (I) on synthetic chelating polymer derived from 3-amino-1,2,4-triazole-5-thiol and glutaraldehyde / M. A. A. El-Ghaffar, M. H. Mohamed, K. Z. Elwakeel // *Chemical Engineering Journal*. – 2009. – V. 151. – № 1–3. – P. 30–38.
93. Atia, A. A. Comparative study of the recovery of silver(I) from aqueous solutions with different chelating resins derived from glycidyl methacrylate / A. A. Atia, A. M. Donia, A. M. Yousif // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2005. – V. 97. – № 3. – P. 806–812.
94. Адеева, Л. Н. Сорбция платины (IV) и палладия (II) на хелатной смоле Purolite S920 / Л. Н. Адеева, А. В. Миронов // *Вестник Омского университета*. – 2013. – Т. 10. – № 4. – С. 128–131.
95. Sharma, S. Augmenting the adsorption of palladium from spent catalyst using a thiazole ligand tethered on an amine functionalized polymeric resin / S. Sharma, N. Rajesh // *Chemical Engineering Journal*. – 2016. – V. 283. – P. 999–1008.
96. Зверев, М. П. Хемосорбционные волокна / М. П. Зверев. – М. : Химия, 1981. – 191 с.
97. Копылова, В. Д. Сорбция палладия (II) низкоосновными анионитами / В. Д. Копылова, Т. Б. Погодина, Н. В. Ключев // *Журнал физической химии*. – 1990. – Т. 64. – № 3. – С. 724–728.
98. Мясоедова, Г. В. Хелатообразующие сорбенты / Г. В. Мясоедова, С. Б. Саввин. – М. : Наука, 1984. – 173 с.
99. Иониты. Основы ионного обмена / под ред. С. М. Черноброва. – М. : Изд-во иностр. лит-ры, 1962. – 492 с.
100. Тулупов, П. Е. Стойкость ионообменных материалов / П. Е. Тулупов. – М. : Химия, 1984. – 231 с.
101. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии / под ред. Г. В. Лисичкина. – М. : Химия, 1986. – 248 с.
102. El-Nahhal, I. M. A review on polysiloxane-immobilized ligand systems: synthesis, characterization and applications / I. M. El-Nahhal, N. M. El-Ashgar // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2007. – V. 692. – № 14. – P. 2861–2886.

103. Dabrowski, A. Bridged polysilsesquioxane xerogels functionalized by amine- and thiol-groups: synthesis, structure, adsorption properties / A. Dabrowski, M. Barczak, N. Stolyarchuk [et. al.] // *Adsorption*. – 2005. – V. 11. – № 5–6. – P. 501–517.
104. Trofimchuk, A. K. Comparison of the complexation abilities of bifunctional polysiloxane xerogels and chemically modified silica gels / A. K. Trofimchuk, V. A. Kuzovenko, I. V. Melnik [et. al.] // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2006. – V. 79. – № 2. – P. 229–235.
105. Sliesarenko, V. V. Immobilization of phosphomolybdic acid on the surface of mesoporous silica functionalized with alkylammonium groups / V. V. Sliesarenko, O. A. Dudarko, A. K. Matkovskii [et. al.] // *Colloid Journal*. – 2014. – V. 76. – № 3. – P. 366–371.
106. Dudarko, O. A. Synthesis of mesoporous silica-tethered phosphonic acid sorbents for uranium species from aqueous solutions / O. A. Dudarko, C. Gunathilake, N. P. Wickramaratne [et. al.] // *Colloids and Surfaces A*. – 2015. – V. 482. – P. 1–8.
107. Ahmed, M. A. Synthesis and characterization of immobilized-polysiloxane monoamine-thiol triacetic acid and its diamine and triamine derivatives / M. A. Ahmed, A. A. A. Shaweesh, N. M. El-Ashgar [et. al.] // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. – 2016. – V. 78. – № 3. – P. 660–672.
108. El-Ashgar, N. M. Extraction of Co, Ni, Cu, Zn and Cd ions using 2-aminophenylaminopropylpolysiloxane / N. M. El-Ashgar, I. M. El-Nahhal, M. M. Chehimi [et. al.] // *Environmental Chemistry Letters*. – 2010. – V. 8. – № 4. – P. 311–316.
109. El-Ashgar, N. M. Preparation of ethylenediaminetriacetic acid silica-gel immobilised ligand system and its application for trace metal analysis in aqueous samples / N. M. El-Ashgar, I. M. El-Nahhal, M. M. Chehimi [et. al.] // *International Journal of Environment Analytical Chemistry*. – 2009. – V. 89. – № 14. – P. 1057–1069.
110. Лакиза, Н. В. Равновесие и кинетика процессов разделения и концентрирования ионов переходных металлов карбоксиэтилированными полисилоксанами : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.04 / Лакиза Наталья Владимировна. – Екатеринбург, 2007. – 122 с.
111. Лакиза, Н. В. Золь-гель синтез и физико- химические свойства кремнийорганических материалов, функционализированных аминогруппами /

Н. В. Лакиза, Л. К. Неудачина, А. В. Пестов [и др.] // Физика и химия стекла. – 2011. – Т. 37. – № 5. – С. 537–544.

112. Лакиза, Н. В. Синтез и физико-химические характеристики полисилоксана, функционализированного группами аминокислоты / Н. В. Лакиза, Л. К. Неудачина // Журнал физической химии. – 2016. – Т. 90. – № 7. – С. 1072–1077.

113. Zasuhin, A. S. Sorption equilibria of heavy metals on polysiloxane with grafted 2-aminoethylpyridine functional groups / A. S. Zasuhin, L. K. Neudachina, Yu. G. Yatluk [et. al.] // Chemistry, Physics and Technology of Surface. – 2010. – V. 1. – № 3. – P. 263–268.

114. Неудачина, Л. К. Кинетика сорбции ионов тяжелых металлов пиридилэтилированным аминопропилполисилоксаном / Л. К. Неудачина, Ю. С. Петрова, А. С. Засухин [и др.] // Аналитика и контроль. – 2011. – Т. 15. – № 1. – С. 87–95

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

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

117. Борягина, И. В. Сорбция хлоридных комплексов палладия и платины химически модифицированными кремнеземами / И. В. Борягина, Е. В. Волчкова, Т. М. Буслаева [и др.] // Цветные металлы. – 2012. – Т. 5. – С. 59–64.

118. Sandell, E. B. Photometric Determination of Traces of Metals: General Aspects / E. B. Sandell, H. Onishi. – New York : John Wiley & Sons Limited, 1978. – 1085 p.

119. Saha, M. B. Spectrophotometric determination of Ni with rubeanic acid in presence of quinoline and collidine / M. B. Saha, A. K. Chakraborty // Journal of Indian Chemical Society. – 1983. – V. 60. – P. 281–282.

120. Saha, M. B. Spectrophotometric determination of cobalt with rubeanic acid in presence of quinoline and collidine / M. B. Saha, A. K. Chakraborty // Journal of Indian Chemical Society. – 1983. – V. 60. – P. 176–177.

121. Kalbus, L. H. The potentiometric titration of silver and copper with dithiooxamide / L. H. Kalbus, G. E. Kalbus // *Analytica Chimica Acta*. – 1971. – V. 53. – № 2. – P. 225–231.
122. Kalbus, L. H. Potentiometric determination of silver with dithiooxamide / L. H. Kalbus, G. E. Kalbus // *Analytica Chimica Acta*. – 1967. – V. 39. – № 3. – P. 335–340.
123. Kalbus, G. E. Potentiometric determination of mercury (II) with dithiooxamide / G. E. Kalbus, R. D. Wesley, L. H. Kalbus // *Analyst*. – 1971. – V. 96. – № 1144. – P. 488–493.
124. Hurd, R. N. Preparation of dithiooxamide derivatives / R. N. Hurd, G. De La Mater, G. C. McElheny [et al.] // *Journal of Organic Chemistry*. – 1961. – V. 26. – № 10. – P. 3980–3987.
125. Abdullin, I. F. Determination of copper and cadmium by atomic absorption spectrometry with electrochemical and sorption preconcentration / I. F. Abdullin, E. N. Turova, G. K. Budnikov // *Journal of Analytical Chemistry*. – 2000. – V. 55. – № 6. – P. 567–569.
126. Itoh, J. Determination of trace amounts of Cu (II), Ni (II), Co (II) and Cd (II) in river water by preconcentration of their rubeanates on a micro-membrane filter and atomic absorption detection using direct ashing method / J. Itoh, T. Miyake, M. Komata // *Nippon Kagaku Kaishi*. – 1996. – V. 7. – P. 645–649.
127. Won, M. S. Differential pulse voltammetric determination of copper (I) ion with a rubeanic acid-modified carbon paste electrode / M. S. Won, M. J. Kim, Y. B. Shim // *Bulletin of Korean Chemical Society*. – 1996. – V. 17. – P. 1142–1146.
128. Santelli, R. E. Atomic absorption determination of Cu in silicate rocks by continuous precipitation reconcentration / R. E. Santelli, M. Gallego, M. Valcarcel // *Analytical Chemistry*. – 1989. – V. 61. – № 13. – P. 1427–1430.
129. Dutta, S. Synthesis, characterization, and application of a new chelating resin functionalized with dithiooxamide / S. Dutta, A. K. Das // *Journal of applied polymer science*. – 2007. – V. 103. – № 4. – P. 2281–2285.
130. Dolak, I. Synthesis and preconcentration of Amberlite XAD-4 resin modified by rubeanic acid / I. Dolak, I. Tegin, R. Guzel [et al.] // *Asian Journal of Chemistry*. – 2009. – V. 21. – № 1. – P. 165–175.

131. Soy lak, M. Sorbent extraction of rubeanic acid-metal chelates on a new adsorbent: Sepabeads SP70 / M. Soy lak, M. Tuzen // *Journal of Hazardous Materials*. – 2006. – V. 138. – № 1. – P. 195–200.
132. Jorgetto, A. O. Incorporation of dithiooxamide as a complexing agent into cellulose for the removal and pre-concentration of Cu (II) and Cd (II) ions from natural water samples / A. O. Jorgetto, R. I. V. Silva, M. M. Longo [et al.] // *Applied Surface Science*. – 2013. – V. 264. – P. 368–374.
133. Chanda, M. Polybenzimidazole resin based new chelating agents. Palladium (II) and platinum (IV) sorption on resin with immobilized dithiooxamide / M. Chanda, G. L. Rempel // *Reactive and Functional Polymers*. – 1990. – V. 12. – № 1. – P. 83–94.
134. Chanda, M. Attaching chelating ligands to polybenzimidazole via epoxidation to obtain metal selective sorbents / M. Chanda, G. L. Rempel // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 1989. – V. 27. – P. 3237–3250.
135. Khunathai, K. Dithiooxamide-Immobilized Microalgal Residue for the Selective Recovery of Pd (II) and Pt (IV) / K. Khunathai, K. Inoue, K. Ohto [et al.] // *Separation Science and Technology*. – 2012. – V. 47. – № 8. – P. 1185–1193.
136. Çelik, Z. Synthesis of a novel dithiooxamide-formaldehyde resin and its application to the adsorption and separation of silver ions / Z. Çelik, M. Gulfen, A. O. Aydın // *Journal of Hazardous Materials*. – 2010. – V. 174. – № 1–3. – P. 556–562.
137. Deschatre, M. Sorption of copper (II) and silver (I) by four bacterial exopolysaccharides / M. Deschatre, F. Ghillebaert, J. Guezennec [et al.] // *Applied Biochemistry and Biotechnology*. – 2013. – V. 171. – № 6. – P. 1313–1327.
138. Kravchenko, O. V. Complexing of Pd (II) and Pt (II) by dithiooxamide immobilized on SiO₂ / O. V. Kravchenko, K. B. Yatsimirskii, L. A. Belyakova [et al.] // *Theoretical and Experimental Chemistry*. – 1998. – V. 34. – № 6. – P. 338–342.
139. Пузырев, И. С. Получение сорбционных материалов на основе дитиооксамидированного аминопропилполисилоксана / И. С. Пузырев, А. С. Холмогорова, Л. К. Неудачина [и др.] // *Журнал прикладной химии*. – 2014. – Т. 87. – № 6. – С. 721–726.
140. Полонская, И. Н. Синтез и свойства органокремнеземного сорбента с химически закрепленными дитиооксамидными группами / И. Н. Полонская, Л. А. Белякова // *Украинский химический журнал*. – 1995. – Т. 61. – № 11. – С. 26–30.

141. Safa, K. Trisyl modification of epoxy- and chloromethyl-polysiloxanes / K. Safa, A. Bahadori, S. Tofangdarzadeh [et. al.] // Journal of the Iran Chemical Society. – 2008. – V. 5. – № 1. – P. 37–47.
142. Matos, J. R. Ordered mesoporous silica with large cage-like pores: structural identification and pore connectivity design by controlling the synthesis temperature and time / J. R. Matos, M. Kruk, L. P. Mercuri [et al.] // Journal of the American Chemical Society. – 2003. – V. 125. – № 3. – P. 821–829.
143. Лосев, В. Н. Кремнеземы, химически модифицированные серосодержащими группами, для концентрирования, разделения и определения благородных и цветных металлов : автореф. дис. ... доктор. хим. наук : 02.00.02 / Лосев Владимир Николаевич. – Томск, 2007. – 43 с.
144. Добрянская, Г. И. Влияние соотношения $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4/(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SH}$ на структурно-адсорбционные характеристики образующихся ксерогелей и доступность функциональных групп в их поверхностном слое / Г. И. Добрянская, И. В. Мельник, Ю. Л. Зуб [и др.] // Журнал физической химии. – 2006. – Т. 80. – № 6. – С. 1071–1077.
145. Воюцкий, С. С. Курс коллоидной химии / С. С. Воюцкий. – М. : Химия, 1975. – 512 с.
146. Шварценбах, Г. Комплексометрическое титрование / Г. Шварценбах, Г. Флашка. – М. : Химия, 1970. – 360 с.
147. Коростелев, П. П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ / П. П. Коростелев. – М. : АН СССР, 1962. – 312 с.
148. Сусленникова, В. М. Руководство по приготовлению титрованных растворов / В. М. Сусленникова, Е. К. Киселева. – Л. : Химия, 1978. – 96 с.
149. ГОСТ 12553.1–77 Сплавы платино-палладиевые. Метод определения палладия. – М. : Издательство стандартов, 1978. – 4 с.
150. Ayres, G. Spectrophotometric study of the platinum (IV)-tin (II) chloride system / G. Ayres, A. Meyer // Analytical Chemistry. – 1951. – V. 23. – P. 299–304.
151. Nilsch, W. Die photometrische bestimmung des palladiums mit thioharnstoff / W. Nilsch // Microchimica Acta. – 1954. – V. 42. – P. 530–536.
152. Дёрффель, К. Статистика в аналитической химии / под ред Ю. П. Адлера. – М. : Мир, 1994. – 268 с.

153. Салдадзе, К. М. Комплексообразующие иониты (комплекситы) / К. М. Салдадзе, В. Д. Копылова-Валова. – М. : Химия, 1980. – 336 с.
154. Неудачина, Л. К. Кинетика сорбционного извлечения платины (IV) полисилоксанами / Л. К. Неудачина, А. Я. Голуб, Ю. Г. Ятлук // Бутлеровские сообщения. – 2011. – Т. 27. – № 14. – С. 55–68.
155. Холмогорова, А. С. Сорбционное извлечение переходных металлов дитиооксамидированным полисилоксаном / А. С. Холмогорова, Л. К. Неудачина, И. С. Пузырев [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2014. – Т. 87. – № 10. – С. 1449–1456.
156. Антонова, А. С. Применение модифицированных фосфоновым комплексоном магнитных оксидов железа для сорбции катионов тяжелых металлов / А. С. Антонова, Т. Н. Кропачева, Ю. Я. Колида [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2015. – Т. 15. – № 6. – С. 784–793.
157. Kolling, O. W. Dithiooxamide as an analytical reagent / O. W. Kolling. – Kansas : KSCAAS, 1958. – 69 p.
158. Warshawsky, A. The separation of platinum group metals (PGM) in chloride media by isothiuronium resins / A. Warshawsky, M. M. B. Fieberg, P. Mihalik [et al.] // Separation and Purification Review. – 1980. – V. 9. – № 2. – P. 209–265.
159. Saha, B. Sorption of trace heavy metals by thiol containing chelating resins / B. Saha, M. Iglesias, I. W. Cumming [et al.] // Solvent Extraction and Ion Exchange. – 2000. – V. 18. – № 1. – P. 133–167.
160. Симанова, С. А. Комплексообразование палладия при сорбции сополимером полиакрильного волокна с поли-2-метил-винилпиридином (ПАН-МВП) / С. А. Симанова, Г. Н. Молодкина, Л. В. Коновалов [и др.] // Журнал прикладной химии. – 1990. – Т. 63. – № 7. – С. 1464–1470.
161. Шаулина, Л. П. Изучение сорбции ионов благородных металлов сетчатой структуры полимерами вини-лимидазолов с акриловой кислотой / Л. П. Шаулина, А. И. Скушникова, Е. С. Домнина [и др.] // Журнал прикладной химии. – 1991. – Т. 64. – № 1. – С. 194–196.
162. Федюнина, Н. Н. Сорбционное концентрирование и масс-спектрометрическое определение редкоземельных и благородных металлов в горных

породах : автореф. дис. ... канд. хим. наук : 02.00.02 / Федюнина Наталья Николаевна. – М., 2013. – 19 с.

163. Химия привитых поверхностных соединений / под ред. Лисичкина Г. В. – М. : Физматлит, 2003. – 592 с.

164. Ионообменная хроматография в аналитической химии / под ред. Чмутова К. В. – М. : Мир, 1973. – 376 с.

165. Мархол, М. И. Ионообменники в аналитической химии. В 2-х частях / М. И. Мархол. – М. : Мир, 1985. – 264 с.

166. Burger, K. Chemistry of complexes of heavy donor atoms. V. Equilibrium study of dithiooxamide complexes of transition metals / K. Burger, G. Szanto-Horvath, E. Papp-Molnar // *Acta Chimica Sinica*. – 1972. – V. 71. – № 2. – P. 127–136.

167. Antolini, L. Apparent formation constants of dithiooxamide and substituted dithiooxamide complexes of cobalt (II, III), nickel (II) and copper (II) in strongly acidic media / L. Antolini, L. Menabue, G. C. Pellacani // *Analytica Chimica Acta*. – 1976. – V. 83. – P. 337–342.

168. Подчайнова, В. Н. Аналитическая химия элементов. Медь / В. Н. Подчайнова, Л. Н. Симонова. – М. : Наука, 1990. – 279 с.

169. Пятницкий, И. В. Аналитическая химия кобальта / И. В. Пятницкий. – М. : Наука, 1965. – 261 с.

170. Вознесенский, С. А. Труды института чистых реактивов / С. А. Вознесенский, М. А. Пазельский. – М. : ГОНТИ НКТП, 1939. – 155 с.

171. Soylak, M. Copper (II)-rubeanic acid coprecipitation system for separation–preconcentration of trace metal ions in environmental samples for their flame atomic absorption spectrometric determinations / M. Soylak, N. D. Erdogan // *Journal of Hazardous Materials*. – 2006. – V. 137. – I. 2. – P. 1035–1041.

172. Cheung, W. H. Kinetic analysis of the sorption of copper (II) ions on chitosan / W. H. Cheung, J. C. Y. Nog, G. McKay // *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. – 2003. – V. 78. – № 5. – P. 562–571.

173. Muñoz, J. Speciation of copper by using a new fullerene derivative as a mixed-mode sorbent / J. Muñoz, M. Gallego, M. Valcárcel // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. – 2006. – V. 21. – № 12. – P. 1396–1402.

174. Suna, S. Adsorption properties of Cu (II) ions onto N-succinyl-chitosan and crosslinked N-succinyl-chitosan template resin / S. Suna, Q. Wang, A. Wang // *Biochemical Engineering Journal*. – 2007. – V. 36. – № 2. – P. 131–138.
175. Bratskaya, S. Yu. N-(2-(2-pyridyl)ethyl)chitosan: Synthesis, characterization and sorption properties / S. Yu. Bratskaya, Yu. A. Azarova, E. G. Matochkina [et al.] // *Carbohydrate Polymers*. – 2012. – V. 87. – № 1. – P. 869–875.
176. Deschatre, M. Sorption of copper (II) and silver (I) by four bacterial exopolysaccharides / M. Deschatre, F. Ghillebaert, J. Guezennec [et al.] // *Applied Biochemistry and Biotechnology*. – 2013. – V. 171. – № 6. – P. 1313–1327.
177. Abd El-Ghaffar, M. A. Extraction and separation studies of silver (I) and copper (II) from their aqueous solution using chemically modified melamine resins / M. A. Abd El-Ghaffar, Z. H. Abdel-Wahab, K. Z. Elwakeel // *Hydrometallurgy*. – 2009. – V. 96. – № 1–2. – P. 27–34.
178. Рима́н, В. Ионнообменная хроматография в аналитической химии / В. Рима́н, Г. Уолтон. – М. : Мир, 1973. – 376 с.
179. McKay, G. Kinetics and diffusion processes in colour removal from effluent using wood as an adsorbent / G. McKay, V. J. P. Poots // *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. – 1980. – V. 30. – № 1. – P. 279–292.
180. Augustine, A. A. Adsorption kinetics and modeling of Cu (II) ion sorption from aqueous solution by mercaptoacetic acid modified cassava (*manihot sculenta cranz*) wastes / A. A. Augustine, B. D. Orike, A. D. Edidiong // *Electronic Journal of Environmental, Agricultural and Food Chemistry*. – 2007. – V. 6. – № 4. – P. 2221–2234.
181. Ионный обмен / под ред. Я. Маринского. – М. : Мир, 1968. – 567 с.
182. Зейналов, Р. З. Концентрирование и определение меди, цинка и кадмия хелатообразующим модифицированным сорбентом / Р. З. Зейналов, С. Д. Татаева, Н. И. Атаева // *Аналитика и контроль*. – 2013. – Т. 17. – № 1. – С. 89–96.
183. Ho, Y. S. Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: review / Y. S. Ho, J. C. Y. Ng, G. McKay // *Separation and Purification Methods*. – 2000. – V. 29. – № 2. – P. 189–232.
184. Хелатообразующие ионообменники / под ред. В. А. Баранова. – М. : Мир, 1971. – 263 с.

185. Холин, Ю. В. Количественный физико-химический анализ комплексообразования в растворах и на поверхности химически модифицированных кремнеземов: содержательные модели, математические методы и их приложения / Ю. В. Холин. – Х. : Фолио, 2000. – 288 с.
186. Nan, L. Copper adsorption on chitosan-cellulose hydrogel beads: behaviors and mechanisms / L. Nan, B. Renbi // *Separation and Purification Technology*. – 2005. – V. 42. – № 3. – P. 237–247.
187. He, J. Equilibrium and thermodynamic parameters of adsorption / J. He, S. Hong, L. Zhang [et al.] // *Fresenius Environment bulletin*. – 2010. – V. 19. – № 11a. – P. 2651–2656.
188. Onyango, M. S. Adsorption equilibrium modeling and solution chemistry dependence of fluoride removal from water by trivalent-cation-exchanged zeolite F-9 / M. S. Onyango, Y. Kojima, O. Aoyi [et al.] // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2004. – V. 279. – № 2. – P. 341–350.
189. Giles, C. H. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids / C. H. Giles, T. H. MacEwan, S. N. Nakhwa [et al.] // *Journal of Chemical Society*. – 1960. – V. 3. – P. 3973–3993.
190. Кокотов, Ю. А. Равновесие и кинетика ионного обмена / Ю. А. Кокотов, В. А. Пасечник. – Л. : Химия, 1970. – 336 с.
191. Симанова, С. А. Комплексообразование платиновых металлов в процессе сорбции полимерами стирольного типа с меркаптогруппами / С. А. Симанова, Г. П. Федотова, Л. В. Коновалов [и др.] // *Журнал прикладной химии*. – 1989. – Т. 62. – № 12. – С. 2692–2696.
192. Бурмистрова, Н. М. Реакции комплексообразования палладия в сорбционных процессах : автореф. дисс. ... канд. хим. наук : 02.00.01 / Бурмистрова Наталья Михайловна. – Санкт-Петербург, 2000. – 20 с.
193. Пестов, А. В. Синтез в геле, строение и свойства серосодержащих производных хитозана / А. В. Пестов, О. В. Корякова, И. И. Леонидов [и др.] // *Журнал прикладной химии*. – 2010. – Т. 83. – № 5. – С. 737–744.

194. Bratskaya, S. Yu. Thiocarbamoyl chitosan: Synthesis, characterization and sorption of Au (III), Pt (IV), and Pd (II) / S. Yu. Bratskaya, A. Yu. Ustinova, Y. A. Azarova [et al.] // Carbohydrate Polymers. – 2011. – V. 85. – № 4. – P. 854–861.
195. Афонин, М. В. Сорбционное извлечение хлорокомплексов платины (II) и платины (IV) гетероцепным серосодержащим сорбентом / М. В. Афонин, С. А. Симанова, Н. М. Бурмистрова [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2008. – Т. 81. – № 11. – С. 1816–1821.
196. Grote, M. Matrix effects of dehydrodithizone modified polymers on the sorption and desorption of precious metals / M. Grote, M. Sandrock, A. Kettrup // Reactive and Functional Polymers. – 1990. – V. 13. – № 3. – P. 267–290.
197. Goeminne, A. A spectrophotometric study of the palladium (II) complexes of N,N'-bis(2-Sulphoethyl)dithio-oxamide) / A. Goeminne, M. Herman, Z. Eeckhaut // Bulletin of Belges Chemical Society. – 1968. – V. 77. – № 7–8. – P. 357–370.
198. Guibal, E. Synthesis and characterization of a thiourea derivative of chitosan for platinum recovery / E. Guibal, T. Vincent, R. Navarro Mendoza // Journal of Applied Polymer Science. – 2000. – V. 75. – № 1. – P. 119–134.
199. Li, W. Polymer pendant ligand chemistry. Recovery of precious metal ions from strongly acidic solution with a polymer-supported o-phenylenediamine hydrochloride ligand / W. Li, M. Coughlin, R. L. Albright [et al.] // Reactive and Functional Polymers. – 1995. – V. 28. – № 1. – P. 89–96.
200. Mikhailov, O. V. From novel complexing conditions to novel coordination compounds of nickel (II) with dithiooxamide and its bulky analogues / O. V. Mikhailov // Transition Metal Chemistry. – 1996. – V. 21. – № 4. – P. 363–369.
201. Son, S. Separation of a nickel (II)-rubeanic acid complex prepared on interlamellar surfaces of molybdenum trioxide / S. Son, N. Kinomura, F. Kanamaru [et al.] // Journal of Chemical Society. – 1980. – № 7. – P. 1029–1031.
202. Janaki, J. Thermal stability of a fullerene-amine adduct / J. Janaki, M. Premila, P. Gopalan [et al.] // Thermochimica Acta. – 2000. – V. 356. – № 1. – P. 1109–1116.
203. Jiang, N. Selective solid-phase extraction of nickel (II) using a surface-imprinted silica gel sorbent / N. Jiang, X. Chang, H. Zheng [et al.] // Analytica Chimica Acta. – 2006. – V. 577. – № 2. – P. 225–231.

204. Bois, L. Functionalized silica for heavy metal ions adsorption / L. Bois, A. Bonhommé, A. Ribes [et al.] // *Colloids and Surfaces A*. – 2003. – V. 221. – № 1–3. – P. 221–230.
205. Ливингстон, С. Химия рутения, родия, палладия, осмия, иридия, платины / С. Ливингстон. – М. : Мир, 1978. – 366 с.
206. Азарова, Ю. А. Сорбционные свойства новых материалов на основе тиокарбамоильных, пиридилэтилированных и имидазолметилированных производных хитозана : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.04 / Азарова Юлия Александровна. – Владивосток, 2015. – 129 с.
207. Голуб, А. Я. РФЭС-исследование тиомочевинных комплексов Pt на поверхности тиокарбамойлполисилоксана / А. Я. Голуб, Л. К. Неудачина, М. В. Кузнецов [и др.] // Тезисы докладов XX Всероссийской научной конференции "Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь". Новосибирск, 2010. – С. 112.
208. Qu, R. Syntheses and characterization of polystyrene-supported 2,5-dimercapto-1,3,4-thiodiazole and its sorption behavior for Pd (II), Pt (IV), and Au (III) / R. Qu, C. Sun, C. Ji [et al.] // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2006. – V. 101. – № 1. – P. 631–637.
209. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / под ред. Бриггса Д., Сиха М. П. – М. : Мир, 1987. – 600 с.
210. Moulder, J. F. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy / J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol [et al.] – Enzo : ULVAC-PHI, 1992. – 261 p.
211. Wojnicki, M. Adsorption and reduction of platinum (IV) chloride complex ions on activated carbon / M. Wojnicki, K. Paclawski, R. P. Socha [et al.] // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. – 2013. – V. 23. – № 4. – P. 1147–1156.
212. Van Dam, H. E. Preparation of platinum on activated carbon / H. E. Van Dam, H. Van Bekkum // *Journal of Catalysis*. – 1991. – V. 131. – № 2. – P. 335–349.
213. Chen, S. Reduction-adsorption behavior of platinum ions on activated carbon fibers / S. Chen, R. Xu, H. Huang [et al.] // *Journal of Materials Science*. – 2007. – V. 42. – № 23. – P. 9572–9581.
214. Пат. 2103394 RU, МПК C22B11/00, C22B3/24. Способ извлечения платины и палладия из промышленных продуктов, содержащих платиновые металлы /

И. П. Бахвалова, М. П. Бахтина, Г. В. Волкова [и др.] № 96111154/02 ; заявл. 04.06.1996 ; опубл. 27.01.1998. – 3 с.

215. Борягина, И. В. Сорбция хлоридных комплексов палладия и платины химически модифицированными кремнеземами / И. В. Борягина, Е. В. Волчкова, Т. М. Буслаева [и др.] // Цветные металлы. – 2012. – Т. 5. – С. 59–64.

216. Копылова, В. Д. Сорбция палладия (II) низкоосновными анионитами / В. Д. Копылова, Т. Б. Погодина, Н. В. Ключев // Журнал физической химии. – 1990. – Т. 64. – № 3. – С. 724–728.

217. Симанова, С. А. Сорбционное извлечение хлорокомплексов палладия (II) новыми азот-, азотсеросодержащими волокнами ГЛИПАН / С. А. Симанова, Н. М. Бурмистрова, Ю. Е. Казакевич [и др.] // Журнал прикладной химии. – 1996. – Т. 69. – № 5. – С. 772–777.

218. Мясоедова, Г. В. Комплексообразующие сорбенты для извлечения и концентрирования платиновых металлов / Г. В. Мясоедова, П. Н. Комозин // Журнал неорганической химии. – 1994. – Т. 39. – № 2. – С. 280–288.

219. Шленская, В. И. Спектрофотометрическое изучение тиомочевинных комплексов двухвалентного палладия / В. И. Шленская, А. А. Бирюков, Е. М. Московкина // Журнал неорганической химии. – 1966. – Т. 11. – № 3. – С. 600–605.

220. Rao, G. P. C. Solid phase extraction of trace metals in seawater using morpholine dithiocarbamate-loaded Amberlite XAD-4 and determination by ICP-AES / G. P. C. Rao, S. S. Veni, K. Pratap [et al.] // Analytical Letters. – 2006. – V. 39. – № 5. – P. 1009–1021.

221. Tuzen, M. Microwave and wet digestion procedures for atomic absorption spectrometric determination of trace metals contents of sediment samples / M. Tuzen, H. Sari, M. Soylak // Analytical Letters. – 2004. – V. 37. – № 9. – P. 1925–1936.

222. Пат. 2266342 RU, МПК C22B11/00, C22B3/24. Способ раздельного получения золота и серебра из растворов / Н. В. Даниленко, А. Г. Холмогоров, С. В. Качин [и др.] № 2004117521/02 ; заявл. 08.06.2004 ; опубл. 20.12.2005. – 5 с.

223. Wang, Y. Preparation of a novel chelating resin containing amidoxime–guanidine group and its recovery properties for silver ions in aqueous solution / Y. Wang, X. Ma, Ya. Li [et al.] // Chemical Engineering Journal. – 2012. – V. 209. – P. 394–400.

224. Wang, L. Recovery of silver (I) using a thiourea-modified chitosan resin / L. Wang, R. G. Xing, S. Liu [et al.] // *Journal of Hazardous Materials*. – 2010. – V. 180. – № 1–3. – P. 577–582.
225. Веницианов, Е. В. Динамика сорбции из жидких сред / Е. В. Веницианов, Р. Н. Рубинштейн. – М. : Наука, 1983. – 236 с.
226. Refikera, H. Solid-phase extraction of silver in geological samples and its determination by FAAS / H. Refikera, M. Merdivanb, R. S. Aygün // *Separation Science and Technology*. – 2008. – V. 43. – № 1. – P. 179–191.
227. Tuzena, M. Column solid-phase extraction of nickel and silver in environmental samples prior to their flame atomic absorption spectrometric determinations / M. Tuzena, M. Soylak // *Journal of Hazardous Materials*. – 2009. – V. 164. – № 2–3. – P. 1428–1432.
228. Atia, A. A. Adsorption of silver (I) and gold (III) on resins derived from bithiourea and application to retrieval of silver ions from processed photo films / A. A. Atia // *Hydrometallurgy*. – 2005. – V. 80. – № 1–2. – P. 98–106.
229. Cantuaria, M. L. Removal and recovery of silver by dynamic adsorption on bentonite clay using a fixed-bed column system / M. L. Cantuaria, E. S. Nascimento, A. F. Almeida Neto [et al.] // *Adsorption Science and Technology*. – 2015. – V. 33. – № 2. – P. 91–103.
230. Behbahania, M. Solid phase extraction using nanoporous MCM-41 modified with 3,4-dihydroxybenzaldehyde for simultaneous preconcentration and removal of gold (III), palladium (II), copper (II) and silver (I) / M. Behbahania, F. Najafia, M. M. Aminia [et al.] // *Journal of Industrial Engineering Chemistry*. – 2014. – V. 20. – № 4. – P. 2248–2255.
231. Abd El-Ghaffar, M. A. Extraction and separation studies of silver (I) and copper (II) from their aqueous solution using chemically modified melamine resins / M. A. Abd El-Ghaffar, Z. H. Abdel-Wahab, K. Z. Elwakel // *Hydrometallurgy*. – 2009. – V. 96. – № 2. – P. 27–34.
232. Song, X. Surface activated carbon nanospheres for fast adsorption of silver ions from aqueous solutions / X. Song, P. Gunawan, R. Jiang [et al.] // *Journal of Hazardous Materials*. – 2011. – V. 194. – P. 162–168.
233. Akhond, M. Di (n-propyl) thiuram disulfide bonded on silica gel as a new sorbent for separation, preconcentration, and measurement of silver ion from aqueous

samples / M. Akhond, G. Absalan, L. Sheikhan [et al.] // Separation and Purification Technology. – 2006. – V. 52. – № 1. – P. 53–59.

234. Zhang, S. Synthesis of amidinothioureido-silica gel and its application to flame atomic absorption spectrometric determination of silver, gold and palladium with on-line preconcentration and separation / S. Zhang, Q. Pu, P. Liu [et al.] // Analytica Chimica Acta. – 2002. – V. 452. – № 2. – P. 223–230.

235. Liu, P. Application of isodiphenylthiourea immobilized silica gel to flow injection on-line microcolumn preconcentration and separation coupled with flame atomic absorption spectrometry for interferencefree determination of trace silver, gold, palladium and platinum in geological and metallurgical samples / P. Liu, Z. Su, X. Wu [et al.] // Journal of Analytical Atomic Spectrometry. – 2002. – V. 17. – № 2. – P. 125–130.

236. Liu, P. Synthesis of rhodanine-bonded silica gel and its application in the preconcentration and separation of noble metals / P. Liu, Q. S. Pu, Q. Y. Sun [et al.] // Fresenius Journal of Analytical Chemistry. – 2000. – V. 366. – № 8. – P. 816–820.

237. Pu, Q. S. Application of 2-mercaptobenzothiazole- modified silica gel to on-line preconcentration and separation of silver for its atomic absorption spectrometric determination / Q. S. Pu, Q. Y. Sun, Z. D. Hu [et al.] // Analyst. – 1998. – V. 123. – № 2. – P. 239–243.

238. Семенович, А. В. Динамическая сорбция катионов Cu^{2+} модифицированной корой *Abies Sibirica* Ledeb / А. В. Семенович // Химия растительного сырья. – 2015. – № 3. – С. 161–168.

239. Dolphen, R. Adsorption of reactive Red 141 from wastewater onto modified chitin / R. Dolphen, N. Sakkayanwong, P. Thiravetyan [et al.] // Journal of Hazardous Materials. – 2007. – V. 145. – № 1–2. – P. 250–255.

240. Bohart, G. S. Some aspects of the behavior of charcoal with respect to chlorine / G. S. Bohart, E. Q. Adams // Journal of the Chemical Society. – 1920. – V. 42. – № 3. – P. 523–529.

241. Yoon, Y. H. Application of gas adsorption kinetics. Part 1. A theoretical model for respirator cartridge service time / Y. H. Yoon, J. H. Nelson // American Industrial Hygiene Association Journal. – 1984. – V. 45. – № 8. – P. 509–516.

242. Thomas, H. C. Heterogeneous ion exchange in a flowing system / H. C. Thomas // Journal of the American Chemical Society. – 1944. – V. 66. – № 10. – P. 1466–1664.

243. Loderio, P. The use of protonated *Sargassum muticum* as biosorbent for cadmium removal in a fixed-bed column / P. Loderio, R. Herreo, M. E. Sastre de Vicentes // *Journal of Hazardous Materials*. – 2006. – V. 137. – № 1. – P. 244–253.

244. Ramachandran, S. P. Online flow injection preconcentration and flame atomic absorption spectrometric determination of palladium (II) using inorganic and inorganic-organic hybrid materials-packed microcolumns / S. P. Ramachandran, D. Sobhi, P. R. Talasila // *Analytical Letters*. – 2006. – V. 39. – № 6. – P. 1187–1199.

245. Liu, P. Synthesis of silica gel immobilized thiourea and its application to the on-line preconcentration and separation of silver, gold and palladium / P. Liu, Q. Pu, Z. Su // *Analyst*. – 1999. – V. 125. – № 1. – P. 147–150.

246. Пат. 2102508 RU, МПК C22B11/00, C22B3/24. Способ извлечения золота и палладия из растворов / Р. С. Алеев, Ю. С. Дальнова, Р. И. Аксененко [и др.] № 94040693/02 ; заявл. 04.11.1994 ; опубл. 20.01.1998. – 4 с.

247. Pat. CA2294239 FR, Int. Cl. C08F010/02, C08F004/60. Process for the preparation of copolymers of ethylene with alpha-olefins / D. Tiziano, R. Luigi. № 98201287.4 ; appl. 13.04.1999 ; pub. 28.10.1999. – 37 p.

248. Адеева Л. Н. Миронов А. В. Сорбция платины (IV) и палладия (II) на хелатной смоле Purolite S920 / Л. Н. Адеева, А. В. Миронов // *Вестник Омского университета*. – 2013. – Т. 70. – № 4. – С. 128–131.

249. Мясоедова, Г. В. Комплексообразующие сорбенты для извлечения и концентрирования платиновых металлов / Г. В. Мясоедова, П. Н. Комозин // *Журнал неорганической химии*. – 1994. – Т. 39. – № 2. – С. 280–288.

250. Лосев, В. Н. Применение силикагеля, химически модифицированного меркаптогруппами, для выделения, концентрирования и определения палладия спектроскопическими методами / В. Н. Лосев, Ю. В. Кудрина, Н. В. Мазняк [и др.] // *Журнал аналитической химии*. – 2003. – Т. 58. – № 2. – С. 146–150.

251. Пат. 2187566 RU, МПК C22B11/00, G01N21/78. Способ определения палладия / В. Н. Лосев, Ю. В. Кудрина, А. К. Трофимчук. № 2001112051/02 ; заявл. 03.05.2001 ; опубл. 20.08.2002. – 5 с.

252. Пат. 2426986 RU, МПК G01N31/22. Способ определения палладия (II) / В. Н. Лосев, Ю. Д. Макаренко, А. К. Трофимчук. № 2010130917/15 ; заявл. 23.07.2010 ; опубл. 20.08.2011. – 7 с.

253. Пат. 2354448 RU, МПК B01J20/10, C01G55/00. Сорбент на основе модифицированного кремнезема и его использование для извлечения ионов палладия / Т. М. Буслаева, Г. В. Эрлих, Г. В. Лисичкин [и др.] № 2008112996/15 ; заявл. 07.04.2008 ; опубл. 10.05.2009. – 7 с.

254. Baia, F. Highly selective recovery of palladium by a new silica-based adsorbent functionalized with macrocyclic ligand / F. Baia, G. Yea, G. Chen [et al.] // Separation and Purification Technology. – 2013. – V. 106. – № 3. – P. 38–46.

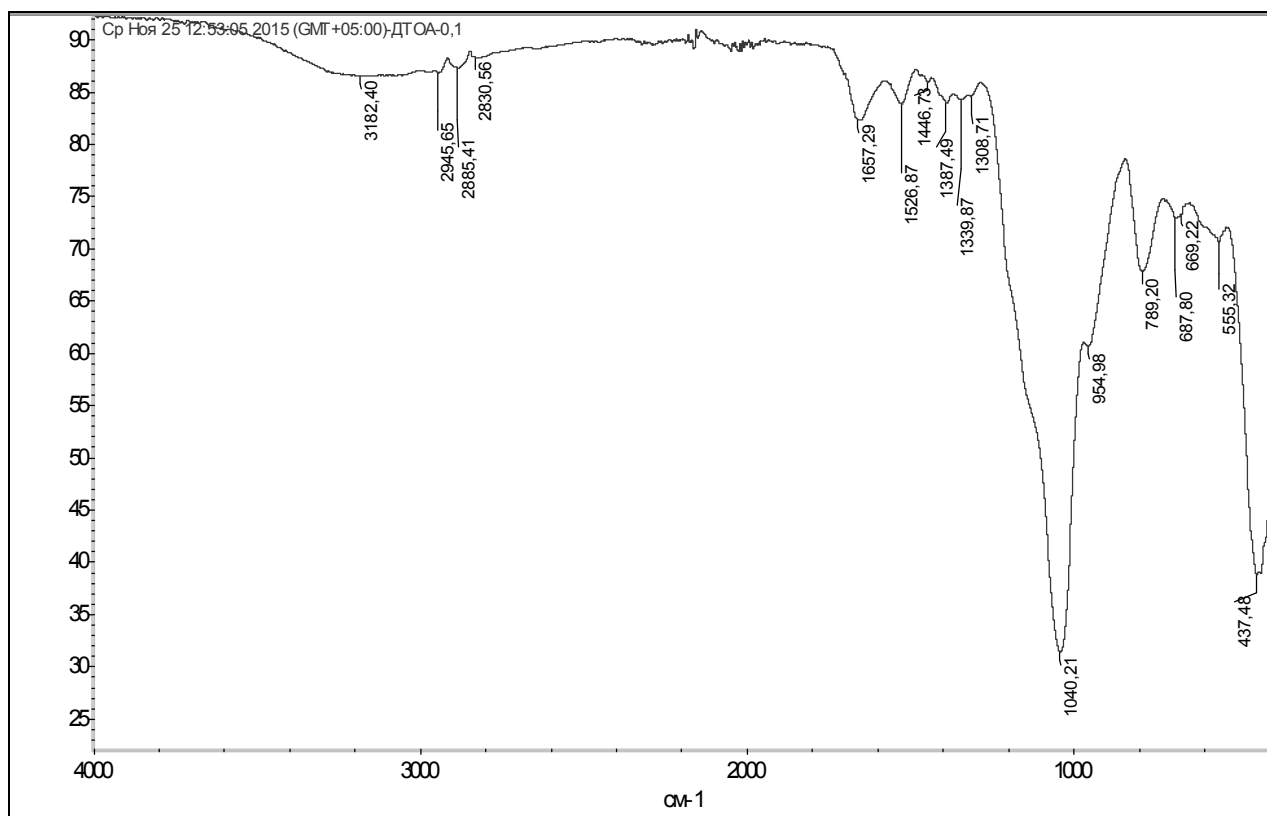
255. Pat. 20070172404 US, Int. Cl. C22B11/00, C07C323/39. Extractant for palladium and method for separation and recovery of palladium / N. Hirokazu, T. Mikiya. № 10/590,799 ; appl. 23.02.2005 ; pub. 26.07.2007. – 7 p.

256. Andrada, D. Determination of Ag, Au, and Bi in ethanol by ETAAS using zirconium as permanent modifier / D. Andrada, M. D. Rollemberg, J. B. B. da Silva // Atomic Spectroscopy. – 2005. – V. 26. – № 4. – P. 151–157.

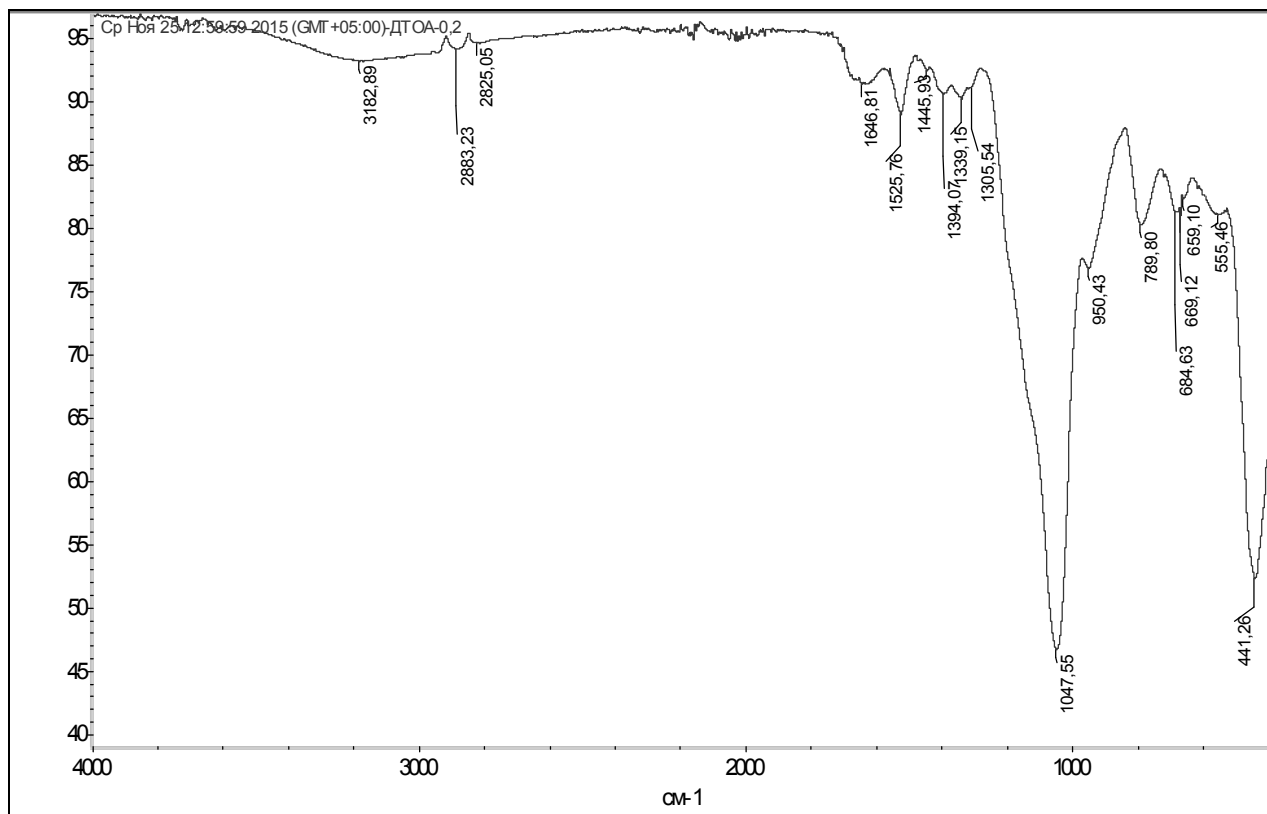
257. Willie, S. N. The Determination of Trace Elements in Water / S. N. Willie // Comparative Analytical Chemistry. – 2003. – V. 41. – P. 857–902.

258. Sivrikaya, S. Separation, preconcentration and recovery of Pd (II) ions using newly modified silica gel with bis(3-aminopropyl)amine / S. Sivrikaya, H. Altundag, M. Zengin [et al.] // Separation Science and Technology. – 2011. – V. 46. – № 13. – P. 2032–2040.

ПРИЛОЖЕНИЕ А – ИК-спектры диффузного отражения дитиооксидированных полисилоксанов с различными концентрациями привитых групп

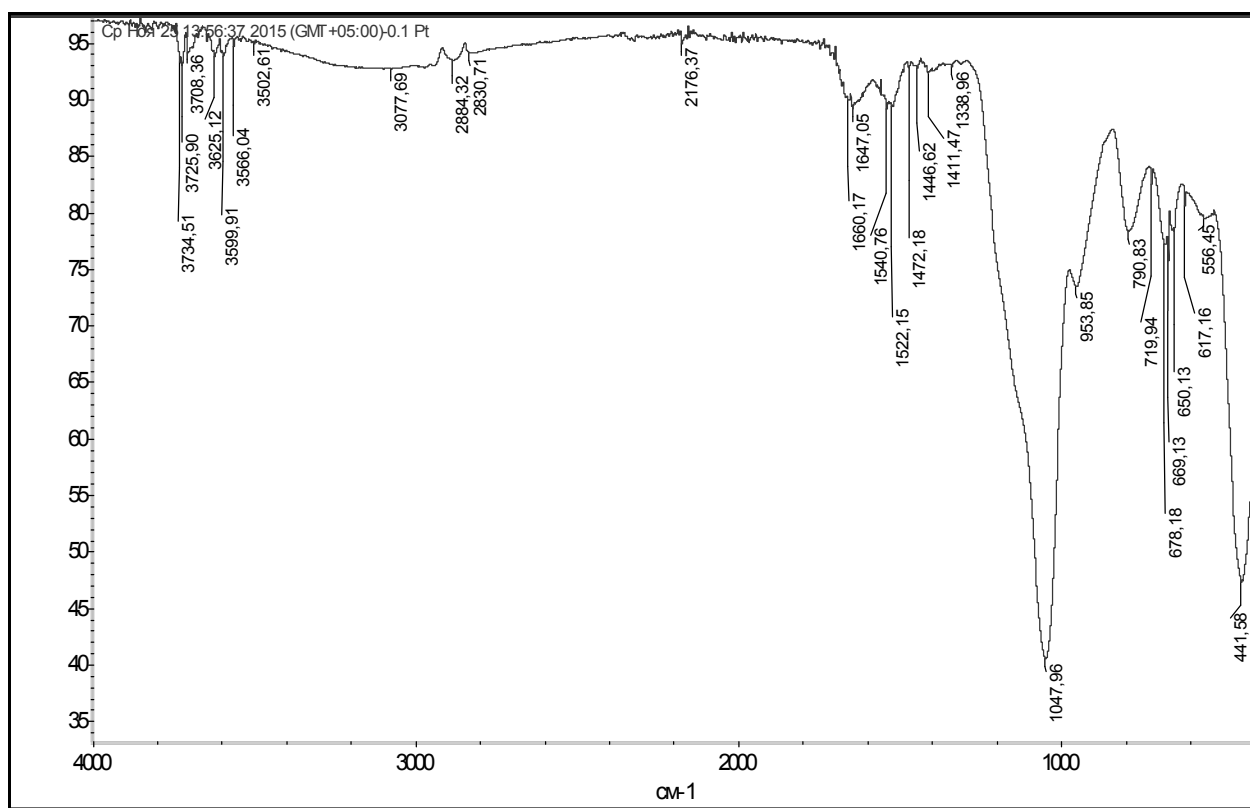


ИК-спектр диффузного отражения ДТОАП 0.3

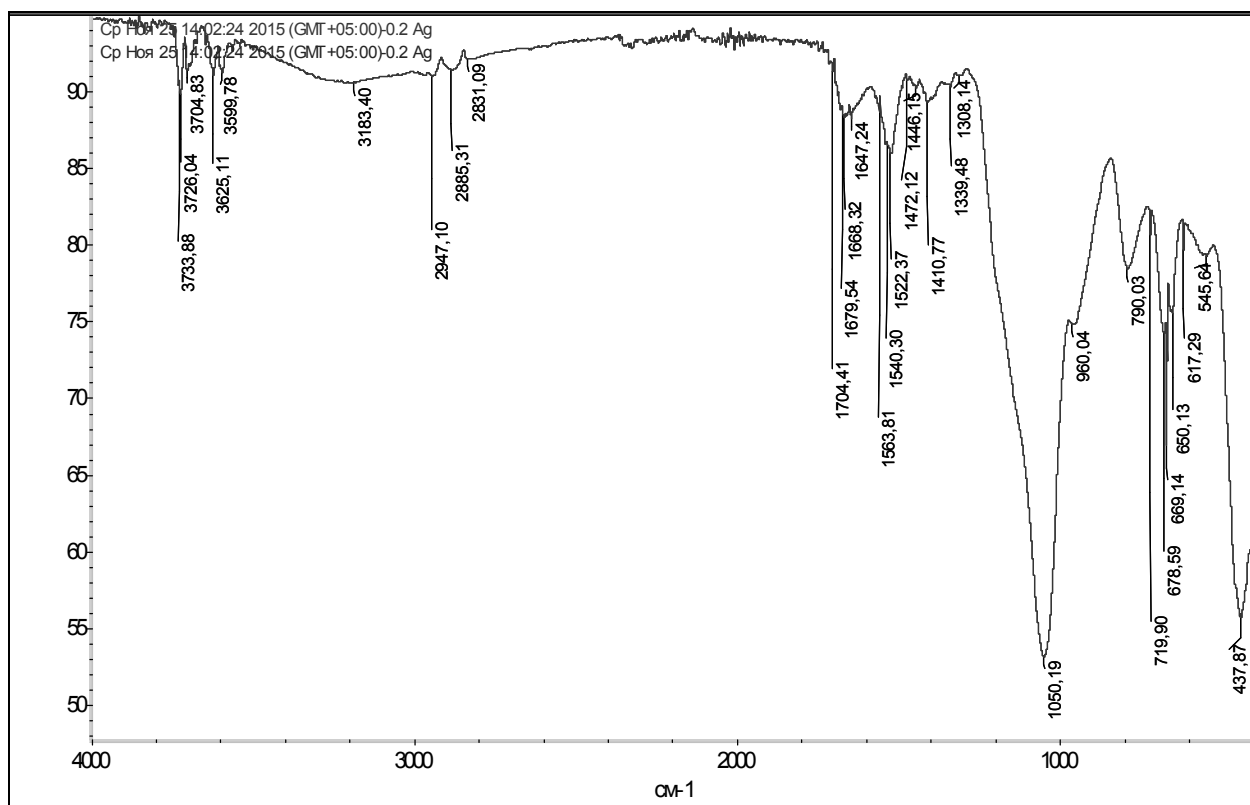


ИК-спектр диффузного отражения ДТОАП 0.7

ПРИЛОЖЕНИЕ Б – ИК-спектры диффузного отражения дитиооксидированных полисилоксанов после сорбции ионов металлов



ИК-спектр диффузного отражения ДТОАП 0.3 после сорбции платины (IV)



ИК-спектр диффузного отражения ДТОАП 0.7 после сорбции серебра (I)

ПРИЛОЖЕНИЕ В – Методика измерений массовой концентрации палладия в водных растворах сорбционно-атомно-абсорбционным методом

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
УРАЛЬСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени первого Президента России Б. Н. Ельцина
(ФГАОУ ВО «УрФУ»)

УТВЕРЖДАЮ
Директор Института естественных наук
Германенко А.В.
« 24 » _____ 2016 г.



МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ПАЛЛАДИЯ В ВОДНЫХ
РАСТВОРАХ СОРБЦИОННО-АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫМ МЕТОДОМ

М.251.0092/01.00258/2016

Аттестована
Федеральным государственным унитарным
предприятием «Уральский научно-исследовательский
институт метрологии»
(ФГУП «УНИИМ»)

Регистрационный номер
в Федеральном информационном
фонде по обеспечению единства
измерений

Екатеринбург

2016

Предисловие

СВЕДЕНИЯ О РАЗРАБОТКЕ

РАЗРАБОТАНА: Федеральным государственным автономным образовательным учреждением высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина», 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, тел. (343) 261-75-53.

Директор Института естественных наук Германенко Александр Викторович.

«24» июня 2016 г.

СВЕДЕНИЯ ОБ АТТЕСТАЦИИ

АТТЕСТОВАНА: Федеральным государственным унитарным предприятием «Уральский научно-исследовательский институт метрологии» (ФГУП «УНИИМ»), 620000, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4.

Аттестат аккредитации на право аттестации методик (методов) измерений и проведения метрологической экспертизы документов № 01.00258 от 29.06.2011 г.

СВЕДЕНИЯ О РЕГИСТРАЦИИ

Регистрационный номер методики измерений в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений: _____.

ВВЕДЕНА ВПЕРВЫЕ

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ПАЛЛАДИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ СОРБЦИОННО-АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫМ МЕТОДОМ

1 Назначение и область применения

1.1 Настоящий документ распространяется на водные растворы и устанавливает методику измерений массовой концентрации ионов палладия (II) в них сорбционно-атомно-абсорбционным методом в диапазоне от 0,01 до 1,0 мг/дм³. Определению не мешают 300-кратные избытки меди, никеля, кобальта, кадмия, цинка, марганца, кальция, магния, бария и стронция, а также 100-кратные избытки платины.

1.2 Методика предназначена для применения на кафедре аналитической химии Института естественных ФГАОУ ВО "Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина".

1.3 Методика предназначена для применения вне сферы государственного регулирования обеспечения единства измерений.

2 Нормативные ссылки

В настоящей методике использованы ссылки на следующие нормативные документы:

ГОСТ OIML R 76-1–2011 Государственная система обеспечения единства измерений. Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания

ГОСТ ISO 7886-1–2011 Шприцы инъекционные однократного применения стерильные. Часть 1. Шприцы для ручного использования

ГОСТ 12.0.004–90 Система стандартов безопасности труда. Организация обучения безопасности труда. Общие положения

ГОСТ 12.1.004–91 Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования

ГОСТ 12.1.005–88 Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны

ГОСТ 12.1.007–76 Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности

ГОСТ 12.4.009–83 Система стандартов безопасности труда. Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание

ГОСТ 857–95 Кислота соляная синтетическая техническая. Технические условия

ГОСТ 1770–74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 3118–77 Реактивы. Кислота соляная. Технические условия

ГОСТ 5457–75 Ацетилен растворенный и газообразный технический. Технические условия

ГОСТ 6344–73 Реактивы. Тиомочевина. Технические условия

ГОСТ 6709–72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 10354–82 Пленка полиэтиленовая. Технические условия

ГОСТ 12026–76 Бумага фильтровальная лабораторная. Технические условия

ГОСТ 14919–83 Электроплиты, электроплитки и жарочные электрошкафы бытовые.

Общие технические условия

ГОСТ 18481–81 Ареометры и цилиндры стеклянные. Общие технические условия

ГОСТ 25336–82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры

ГОСТ 27460–82 Трубки, капилляры и палочки из боросиликатного стекла 3,3. Общие технические условия

ГОСТ 28498–90 Термометры жидкостные стеклянные. Общие технические требования. Методы испытаний

ГОСТ 29227–91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования

ГОСТ Р 12.1.019–79 Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты

ГОСТ Р 52501–2005 Вода для лабораторного анализа. Технические условия

РМГ 61–2010 Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки

РМГ 76–2014 Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа

Примечание – При пользовании настоящей методикой измерений целесообразно проверить действие ссылочных документов на территории Российской Федерации по соответствующему указателю стандартов, составленному по состоянию на 1 января текущего года, и по соответствующим информационным указателям, опубликованным в текущем году. Если ссылочный документ заменен (изменен), то при пользовании настоящей методикой измерений следует руководствоваться замененным (измененным) документом. Если ссылочный документ отменен без замены, то положение, в котором

дана ссылка на него, применяется, в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Требования к показателям точности измерений

3.1 Выполнение измерений по настоящей методике обеспечивает получение результатов измерений массовой концентрации палладия в водных растворах в диапазоне измерений и с характеристиками точности измерений при доверительной вероятности $P = 0,95$, приведенными в Таблице 1.

Таблица 1 – Диапазон измерений, значения показателей повторяемости, внутрилабораторной прецизионности, правильности и точности результатов измерений

Диапазон измерений массовой концентрации палладия, мг/дм ³	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), $\sigma_{r,0}$, %	Показатель внутрилабораторной прецизионности (относительное среднеквадратическое отклонение внутрилабораторной прецизионности), $\sigma_{R,0}$, %	Показатель правильности (границы допускаемой относительной неисключенной систематической погрешности измерений), $\pm\delta_c$, %, при $P = 0,95$	Показатель точности (границы допускаемой относительной погрешности измерений), $\pm\delta$, %, при $P = 0,95$
От 0,01 до 1,0 вкл.	7	10	5	21

3.2 Показатели качества результатов измерений по настоящей методике измерений могут быть уточнены с учетом обеспечиваемых лабораторией значений с оформлением протокола РМГ 76.

4 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, материалам и реактивам

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений, стандартные образцы, вспомогательные устройства, материалы и реактивы:

4.1 Средства измерений

4.1.1 Весы электронные лабораторные ALC-210d4 фирмы "Acculab", США, I (специального) класса точности по ГОСТ OIML R 76-1 (ФИФ № 29912-05).

4.1.2 Спектрофотометр атомно-абсорбционный Solaar M6 фирмы "Thermo Electron", США (ФИФ № 15675-05) с программным обеспечением Solaar AA 10.14 (далее – прибор).

4.1.3 Ареометры АОН-1 1120-1180, 1180-1240 по ГОСТ 18481.

4.1.4 Цилиндры 1(2)-50-2, 1(2)-200-2, 1(2)-500-2 по ГОСТ 1770.

4.1.5 Колбы 1-25-2, 1-50-2, 1-200-2, 1-500-2 по ГОСТ 1770.

4.1.6 Пипетки 1-1-2-5, 1-1-2-10 по ГОСТ 29227.

4.1.7 Пипетки 2-2-5, 2-2-25, 2-2-50 по ГОСТ 29169.

4.1.8 Секундомер механический СОСпр-26 II класса точности по ТУ 25-1894.003-90 (ФИФ № 11519-11).

4.1.9 Термометр стеклянный лабораторный ТЛ-2 с ценой деления шкалы 1 °С класса точности I по ГОСТ 28498.

4.1.10 Шприцы медицинские инъекционные номинальной вместимостью 20 см³ по ГОСТ ISO 7886-1.

4.1.11 Барометр-анероид метеорологический БАММ-1, обеспечивающий измерение давления в диапазоне от 80 до 106 кПа с пределами допускаемой абсолютной погрешности $\pm 0,5$ кПа (ФИФ № 5738-76).

4.1.12 Гигрометр психрометрический ВИТ-2 с пределами допускаемой абсолютной погрешности измерения температуры $\pm 0,2$ °С, с пределами допускаемой абсолютной погрешности измерения влажности ± 6 % при температуре от 10 до 30 °С (ФИФ № 9364-08).

П р и м е ч а н и е – Средства измерений должны иметь действующее свидетельство о поверке.

4.2 Стандартные образцы

4.2.1 Стандартный образец утвержденного типа состава раствора ионов палладия (II) с аттестованным значением массовой концентрации ионов палладия (II) 1,00 мг/см³ и относительной погрешностью аттестованного значения при $P = 0,95$ не более $\pm 1,0$ % (далее – ГСО).

4.3 Реактивы

4.3.1 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

4.3.2 Вода деионизованная 2 степени чистоты по ГОСТ Р 52501.

4.3.3 Кислота соляная по ГОСТ 3118, х.ч.

4.3.4 Тиомочевина по ГОСТ 6344, ч.д.а.

4.3.5 Ацетилен технический газообразный по ГОСТ 5457.

4.4 Вспомогательные устройства и материалы

4.4.1 Стаканы В-1-50, В-1-100, В-1-500 ТС по ГОСТ 25336.

4.4.2 Шкаф вытяжной.

4.4.3 Электрическая плита по ГОСТ 14919.

4.4.4 Воронка В-36-50 ХС по ГОСТ 25336.

4.4.5 Фильтры обеззоленные "синяя лента" по ТУ 2642-001-68085491-2011.

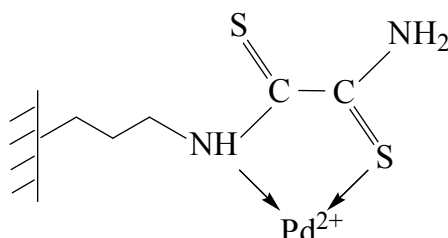
4.4.6 Палочки стеклянные по ГОСТ 27460.

4.4.7 Концентрирующий патрон ДИАПАК в виде колонки объемом 1 см³.

П р и м е ч а н и е – Допускается использование других средств измерения, стандартных образцов, вспомогательного оборудования, материалов и реактивов, имеющих аналогичные или лучшие метрологические и технические характеристики.

5 Метод измерений

Метод основан на сорбции ионов палладия (II) из водных растворов на дитиооксамидированном полисилоксане, синтезируемом в соответствии с методикой, приведенной в приложении. В случае многокомпонентного раствора палладий (II) количественно извлекается сорбентом по сравнению с другими металлами, содержащимися в растворе, за счет образования устойчивых координационных связей с функциональными группами полисилоксана в соответствии со схемой:



Определение массовой концентрации палладия (II) осуществляют методом атомно-абсорбционной спектроскопии в растворе элюата, полученном в результате обработки после стадии сорбции сорбента солянокислым раствором тиомочевины.

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

6.1 При выполнении измерений массовой концентрации палладия (II) должны быть соблюдены требования к технике безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007, требования электробезопасности при работе с электрооборудованием по ГОСТ Р 12.1.019 и [1].

6.2 Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009. Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать допустимых значений по ГОСТ 12.1.005.

6.3 Организация обучения работающих безопасности труда должна соответствовать ГОСТ 12.0.004.

6.4 Отработанные растворы собираются в отдельную плотно закрывающуюся тару. К работе с отходами допускаются лица не моложе 18 лет, прошедшие инструктаж на рабочем месте, овладевшие практическими навыками безопасного выполнения работ и прошедшие проверку знаний по охране труда. По мере хранения и накопления до установленной нормы отработанные растворы передаются для утилизации на

специализированное предприятие, в соответствии с документацией, утвержденной в ФГАОУ ВО "УрФУ".

7 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица с высшим или средним специальным образованием, не имеющие медицинских противопоказаний, изучившие руководство по эксплуатации прибора, прошедшие инструктаж на рабочем месте, освоившие метод в процессе обучения под руководством опытного специалиста и уложившиеся в нормы оперативного контроля при выполнении процедур контроля точности.

8 Требования к условиям выполнения измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

- температура окружающего воздуха, °С
20±5;
- относительная влажность воздуха, %
не более 80;
- атмосферное давление, кПа
95±11;
- напряжение в сети переменного тока, В
220±22.

9 Подготовка к выполнению измерений

При подготовке к выполнению измерений проводят следующие работы.

9.1 Приготовление вспомогательных растворов

9.1.1 Раствор соляной кислоты молярной концентрации 10 моль/дм³

Раствор готовят разбавлением концентрированной соляной кислоты. Измеряют плотность исходного раствора соляной кислоты в соответствии с ГОСТ 857 (Приложение Б) и рассчитывают молярную концентрацию исходного раствора кислоты C^0 , моль/дм³ по формуле

$$C^0 = \frac{10 \cdot \rho \cdot \omega}{M_{\text{HCl}}}, \quad (1)$$

где ρ – плотность раствора соляной кислоты, г/см³;

ω – массовая доля соляной кислоты в соответствии с Приложением Б ГОСТ 857, %;

M_{HCl} – молярная масса HCl, 36,46 г/моль.

Рассчитывают объем исходного раствора соляной кислоты, необходимый для приготовления раствора, V^0 , см^3 , по формуле

$$V^0 = \frac{C \cdot V}{C^0}, \quad (2)$$

где C – концентрация разбавленного раствора соляной кислоты, 1 моль/дм^3 ;

V – объем разбавленного раствора соляной кислоты, 200 см^3 .

В мерную колбу вместимостью 200 см^3 помещают около 5 см^3 дистиллированной воды, осторожно при перемешивании прибавляют рассчитанный объем исходного раствора соляной кислоты, отмеренный цилиндром, доводят объем раствора дистиллированной водой до метки и перемешивают.

9.1.2 Раствор соляной кислоты молярной концентрации 1 моль/дм^3

В мерную колбу вместимостью 500 см^3 пипеткой помещают 50 см^3 раствора соляной кислоты концентрации 10 моль/дм^3 , доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают.

9.1.3 Раствор соляной кислоты молярной концентрации $0,1 \text{ моль/дм}^3$

В мерную колбу вместимостью 50 см^3 пипеткой помещают 5 см^3 раствора соляной кислоты концентрации 1 моль/дм^3 , доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают.

9.1.4 Раствор тиомочевина с массовой долей 10%

На лабораторных электронных весах I (специального) класса точности отбирают навеску тиомочевина массой $(20,00 \pm 0,01) \text{ г}$, помещают ее в мерную колбу вместимостью 200 см^3 , растворяют в небольшом количестве раствора соляной кислоты молярной концентрации 10 моль/дм^3 и доводят объем до метки тем же раствором кислоты.

9.1.5 Раствор тиомочевина с массовой долей 1%

В мерную колбу вместимостью 500 см^3 пипеткой помещают 50 см^3 раствора тиомочевина с массовой долей 10% , доводят до метки раствором соляной кислоты концентрации 1 моль/дм^3 и перемешивают.

9.1.6 Стандартный раствор ионов палладия (II) с массовой концентрацией 20 мг/дм^3

В мерную колбу вместимостью 200 см^3 помещают пипеткой 4 см^3 ГСО и доводят до метки дистиллированной водой.

9.1.7 Градуировочные растворы

В четыре мерные колбы вместимостью 50 см^3 помещают пипеткой указанный в таблице 2 объем стандартного раствора палладия (II) с концентрацией 20 мг/дм^3 , 5 см^3 раствора тиомочевина с массовой долей 10% и доводят до метки дистиллированной водой.

Таблица 2 – Приготовление градуировочных растворов

Номер градуировочного раствора	1	2	3	4
Объем стандартного раствора, см ³	0	2,5	10	25
Концентрация палладия (II), мг/дм ³	0	1	4	10

9.2 Подготовка сорбента к работе

Сорбент помещают в химический стакан вместимостью 100 см³, цилиндром приливают 50 см³ раствора соляной кислоты с концентрацией 0,1 моль/дм³; оставляют на 30 минут, периодически перемешивая стеклянной палочкой; фильтруют через фильтр "синяя лента"; промывают 10 раз дистиллированной водой порциями по 10 см³ и высушивают на воздухе в течение 48 часов до воздушно-сухого состояния.

9.3 Подготовка атомно-абсорбционного спектрофотометра к работе

Подготовку прибора к работе проводят в соответствии с руководством по эксплуатации прибора.

9.4 Построение градуировочной характеристики

9.4.1 Устанавливают следующие параметры работы прибора: расход ацетилена – 1,1 дм³/мин; число параллельных измерений – 3; время каждого измерения – 4 с; ток лампы – 75 %; без фоновой компенсации. Для определения содержания иона металла в растворе используют длину волны 247,6 нм.

Перед началом измерений капилляр промывают деионизованной водой. Проводят измерения оптической плотности градуировочных растворов, приготовленных по п. 9.1.7, опуская капилляр прибора в колбу с раствором, начиная с раствора с наименьшей концентрацией.

9.4.2 Построение градуировочной характеристики в координатах "оптическая плотность – концентрация ионов палладия (II), мг/дм³" проводят с помощью программного обеспечения прибора, используя функцию квадратичной зависимости. Градуировочная зависимость признается удовлетворительной, если квадрат коэффициента корреляции превышает 0,99. В случае невыполнения указанного условия повторяют измерения оптической плотности градуировочных растворов. При повторном невыполнении условия процедуру построения градуировочной характеристики повторяют, начиная с п. 9.1.7.

9.4.3 Построение градуировочной характеристики проводят ежедневно перед началом измерений.

9.5 Подготовка проб

9.5.1 В химический стакан помещают отобранную мерным цилиндром пробу объемом V_1 и добавляют мерным цилиндром объем концентрированной соляной кислоты V_{HCl} .

П р и м е ч а н и е – Значения V_1 , см³ и V_{HCl} , см³ выбирают в соответствии с таблицей 3 в зависимости от предполагаемой концентрации палладия (II) в пробе таким образом, чтобы масса ионов палладия (II) в растворе находилась в интервале от 5 до 50 мкг.

Таблица 3 – Приготовление проб для анализа

Концентрация палладия в пробе C_{Pd} , мг/дм ³	Объем пробы V_1 , см ³	Объем соляной кислоты V_{HCl} , см ³
От 0,01 до 0,1 вкл.	500	50
Св. 0,1 до 0,5 вкл.	100	10
Св. 0,5 до 1,0 вкл.	50	5

9.5.2 В концентрирующий патрон ДИАПАК помещают навеску сорбента массой $(0,030 \pm 0,005)$ г, отобранную на лабораторных электронных весах I (специального) класса точности.

9.5.3 Через патрон с сорбентом пропускают с помощью шприца весь объем раствора, приготовленного по п. 9.5.1, со скоростью $(3-4)$ см³ в минуту. По окончании через патрон с сорбентом пропускают 10 см³ дистиллированной воды.

9.5.4 Для десорбции ионов палладия с поверхности сорбента через патрон пропускают 5 см³ раствора тиомочевины с массовой долей 1 %, нагретого на плитке до температуры (70 ± 1) °С. Раствор элюата собирают в мерную колбу вместимостью 25 см³. Элюат анализируемой пробы используют для атомно-абсорбционного анализа.

9.5.5 Повторяют операции по п. 9.5.1 – 9.5.4 для получения трех растворов элюата для последующих параллельных измерений.

10 Порядок выполнения измерений

10.1 Массовую концентрацию палладия в растворе элюата P_{el} , мг/дм³ определяют с использованием атомно-абсорбционного спектрофотометра с атомизацией в пламени ацетилен-воздух методом градуировочного графика. Параметры работы прибора устанавливают в соответствии с п. 9.4.1. Измерения проводят путем опускания капилляра прибора в анализируемый раствор. Между анализами капилляр промывают деионизованной водой.

11 Обработка результатов измерений

11.1 Массовую концентрацию ионов палладия (II) в исходной пробе P^0 , мг/дм³

рассчитывают по формуле

$$P^0 = \frac{P_{el} \cdot V_{el}}{V_1}, \quad (3)$$

где V_{el} – объем раствора элюата, 5 см³;

V_1 – объем раствора пробы, выбранный в соответствии с таблицей 3, см³.

11.2 За результат измерения массовой концентрации палладия (II) принимают среднее арифметическое значение результатов трех измерений, полученных для одной и той же пробы в условиях повторяемости (одним оператором, с использованием одного и того же оборудования, мерной посуды и реактивов, в течение короткого промежутка времени), рассчитываемое по формуле

$$\overline{P^0} = \frac{\sum_{i=1}^3 P_i^0}{3}, \quad (4)$$

если они удовлетворяют критерию приемлемости.

11.3 Оценку приемлемости результатов измерений проводят следующим образом.

Рассчитывают относительную разность $r'_{\text{отн}}$, % между максимальным P_{max}^0 и минимальным P_{min}^0 значениями результатов трех параллельных измерений по формуле

$$r'_{\text{отн}} = \frac{P_{\text{max}}^0 - P_{\text{min}}^0}{P^0} \cdot 100. \quad (5)$$

11.3.1 Если значение $r'_{\text{отн}}$ не превышает значения критического диапазона $CR_{0,95}(3)$, приведенного в таблице 4, то результаты трех параллельных измерений признают приемлемыми и за результат измерений принимают среднее арифметическое значение, рассчитанное по формуле (4).

Таблица 4 – Диапазон измерений, значение критического диапазона и предела внутрилабораторной прецизионности при доверительной вероятности $P=0,95$

Диапазон измерений массовой концентрации палладия, мг/дм ³	Критический диапазон (для $n = 3$ результатов измерений) $CR_{0,95}(3)$, %	Критический диапазон (для $n = 6$ результатов измерений) $CR_{0,95}(6)$, %	Предел внутрилабораторной прецизионности (для $m = 2$ результатов измерений), $R_{\text{Лотн}}$, %
От 0,01 до 1,0 вкл.	23	28	28

11.3.2 Если $r'_{\text{отн}} > CR_{0,95}(3)$, получают еще три результата измерений для той же пробы. Рассчитывают относительную разность $r''_{\text{отн}}$, % между максимальным и

минимальным значениями результатов шести параллельных измерений и сравнивают ее с величиной $CR_{0,95}(6)$, приведенной в таблице 4.

При $r''_{\text{отн}} \leq CR_{0,95}(6)$ за результат измерений принимают среднее арифметическое значение шести результатов измерений, рассчитываемое по формуле

$$\overline{P^0} = \frac{\sum_{i=1}^6 P_i^0}{6}. \quad (6)$$

При $r''_{\text{отн}} > CR_{0,95}(6)$ выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.

12 Оформление результатов измерений

12.1 Результат измерений массовой концентрации палладия представляют в виде

$$\overline{P^0} \pm \Delta, P = 0,95, \quad (7)$$

где $\overline{P^0}$ – результат измерений, мг/дм³;

$\Delta = \frac{\delta \cdot \overline{P^0}}{100}$ – границы абсолютной погрешности измерений, мг/дм³;

δ – границы относительной погрешности измерений, % (таблица 1).

12.2 Числовое значение результата измерения должно содержать последнюю цифру в том же разряде, что и последняя значащая цифра характеристики погрешности.

13 Контроль качества результатов измерений

13.1 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- оперативный контроль процедуры измерений на основе контроля повторяемости результатов параллельных измерений, внутрилабораторной прецизионности и точности результатов измерений;
- контроль стабильности результатов измерений.

13.2 Контроль повторяемости результатов измерений проводят в соответствии с п. 11.3 настоящей методики.

13.3 При контроле внутрилабораторной прецизионности определяют относительное расхождение между результатами двух измерений массовой концентрации палладия в одной и той же пробе, выполненных в условиях внутрилабораторной прецизионности (разными операторами, в разное время, с использованием разных наборов посуды, оборудования и реактивов), и сравнивают полученную величину с пределом внутрилабораторной прецизионности $R_{\text{Лотн}}$, приведенным в таблице 4:

$$\frac{|P_i^0 - P_j^0|}{P_i^0 + P_j^0} \cdot 200 \leq R_{\text{ЛЮН}} \quad (8)$$

где P_i^0 и P_j^0 – результаты измерений массовой концентрации ионов палладия (II), полученные в условиях внутрилабораторной прецизионности, мг/дм³.

При невыполнении условия (8) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, устраняют их и повторяют процедуру внутрилабораторного контроля.

13.4 Контроль точности результатов измерений проводят методом добавок.

13.4.1 Пробу делят на две равные части. В одну из частей вводят расчетную добавку ионов палладия (II), используя стандартный образец утвержденного типа состава раствора ионов палладия (II). Величину добавки P_d , мг/дм³, устанавливают с учетом рекомендаций РМГ 76.

13.4.2 Пробы готовят к анализу в соответствии с п. 9.5. Измерения проводят в соответствии с разделом 10, получая результаты в одинаковых условиях, т.е. анализ проводит один оператор с использованием одного набора мерной посуды и одной партии реактивов.

13.4.3 Рассчитывают среднее арифметическое результатов измерения массовой концентрации ионов палладия (II) в пробе $\bar{P}_n$ и в пробе с добавкой $\bar{P}_{n+d}$.

13.4.4 Рассчитывают результат контрольной процедуры K' , мг/дм³ по формуле

$$K' = \bar{P}_{n+d} - \bar{P}_n - P_d \quad (9)$$

и сравнивают полученное значение с нормативом контроля K , мг/дм³, рассчитываемым по формуле

$$K = \sqrt{(\Delta_{n+d})^2 + (\Delta_n)^2}, \quad (10)$$

где Δ_{n+d} и Δ_n – границы абсолютной погрешности результатов измерений величин $\bar{P}_{n+d}$ и $\bar{P}_n$, соответственно, мг/дм³.

13.4.5 Рассчитанное значение K' не должно превышать по абсолютной величине значения норматива контроля точности K :

$$|K'| \leq K. \quad (11)$$

При невыполнении условия (11) измерения повторяют. При повторном превышении указанного норматива выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.

14.5 Периодичность оперативного контроля процедуры измерений, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов измерений регламентируются во внутренних документах лаборатории.

Методика синтеза сорбента

Дитиооксамидированный полисилоксан синтезируют по "золь-гель" технологии в две стадии по следующей методике.

Синтез аминопропилполисилоксана: 6,25 г (30 ммоль) тетраэтоксисилана при охлаждении смешивают с 1,5 см³ (83 ммоль) дистиллированной воды и приливают 3,49 см³ (15 ммоль) (3-аминопропил)триэтоксисилана. Полученный гель сушат при 100 °С до постоянной массы, промывают водой и снова сушат.

Синтез дитиооксамидированного полисилоксана: к 8 см³ этанола добавляют 0,24 г (2 ммоль) рубеановодородной кислоты и 0,644 г аминопропилполисилоксана. Кипятят при перемешивании в течение 48 часов. После охлаждения до комнатной температуры твердый продукт отфильтровывают, промывают разбавленной соляной кислотой, затем несколько раз дистиллированной водой до отрицательной реакции на хлорид-ионы. Сушат при 70 °С в течение 24 часов. Для удаления несвязанной ковалентно рубеановодородной кислоты проводят горячую экстракцию хлороформом. Сушат сорбент при 70 °С.

БИБЛИОГРАФИЯ

[1] Приказ Минтруда России от 24.07.2013 № 328н "Об утверждении Правил по охране труда при эксплуатации электроустановок".

УДК 546.98:543.062:544.726

Ключевые слова: палладий, сорбция, атомно-абсорбционная спектроскопия

Страница 19

ИСПОЛНИТЕЛИ:

Заведующий кафедрой аналитической химии
Института естественных наук ФГАОУ ВО "УрФУ"

Л.К. Неудачина

Аспирант кафедры аналитической химии
Института естественных наук ФГАОУ ВО "УрФУ"

А.С. Холмогорова



002432

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО
ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ
(Росстандарт)**

Федеральное государственное унитарное предприятие
«Уральский научно-исследовательский институт метрологии»
(ФГУП «УНИИМ»)
Государственный научный метрологический институт

СВИДЕТЕЛЬСТВО об аттестации методики (метода) измерений

№ 251.0092/01.00258/2016

Методика измерений массовой концентрации палладия в водных растворах

наименование методики, включая наименование измеряемой величины, и, при необходимости, сорбционно-атомно-абсорбционным методом
объекта измерений, дополнительных параметров и реализуемый способ измерений

предназначенная для применения на кафедре аналитической химии Института

естественных наук ФГАОУ ВО "Уральский федеральный университет имени первого

Президента России Б.Н. Ельцина"

разработанная ФГАОУ ВО "Уральский федеральный университет имени первого

наименование и адрес организации (предприятия), разработавшей методику
президента России Б.Н. Ельцина" (620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19)

и содержащаяся в методике М.251.0092/01.00258/2016 "Методика измерений массовой

концентрации палладия в водных растворах сорбционно-атомно-абсорбционным

методом", 2016 год, 19 страниц

Методика аттестована в соответствии с ФЗ № 102 "Об обеспечении единства измерений" и ГОСТ Р 8.563-2009.

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов по

разработке методики измерений и теоретических и экспериментальных

исследований

В результате аттестации методики измерений установлено, что методика измерений

нормативно-правовой документ в области обеспечения единства измерений (при наличии) и ГОСТ Р 8.563
соответствует требованиям, предъявляемым ГОСТ Р 8.563-2009 "Государственная система

обеспечения единства измерений. Методики (методы) измерений"

Показатели точности измерений приведены в приложении на 1 л.

Директор

С.В. Медведевских

Зав. лабораторией

Е.П. Собиная

Дата выдачи

27.06.2016

Рекомендуемый срок пересмотра
методики измерений:

27.06.2021



Россия, 620000, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4
Тел.: (343) 350-26-18, факс: (343) 350-20-39. E-mail: uniim@uniim.ru



Автор глубоко признателен научному руководителю, заведующему кафедрой аналитической химии и химии окружающей среды ИЕНиМ УрФУ, кандидату химических наук, профессору Людмиле Константиновне Неудачиной

Автор благодарен кандидату химических наук, научному сотруднику Института органического синтеза (ИОС УрО РАН) Пузыреву Игорю Сергеевичу за предоставление объектов исследования.

Автор благодарен коллегам и студентам кафедры аналитической химии и химии окружающей среды ИЕНиМ УрФУ, которые принимали участие в подготовке, представлении, публичной защите и обсуждении диссертации.

Автор выражает глубокую благодарность родным и близким за моральную поддержку, оказываемую в процессе написания и подготовки к защите диссертации.
