Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» Институт естественных наук и математики Кафедра аналитической химии и химии окружающей среды

На правах рукописи

Капитанова Елена Ивановна

# РАЗДЕЛЕНИЕ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ НА СУЛЬФОЭТИЛИРОВАННЫХ АМИНОПОЛИМЕРАХ

1.4.4. – физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

> Научный руководитель кандидат химических наук, доцент Неудачина Людмила Константиновна

Екатеринбург - 2021

# оглавление

ВВЕДЕНИЕ
ГЛАВА 1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ 10
1.1 Классификация сорбентов. Материалы на основе аминополимеров 10
1.2 Влияние кислотности среды на сорбцию ионов металлов комплексообразующими
сорбентами
1.3 Сорбционное равновесие: изотермы сорбции
1.4 Кинетика сорбции ионов металлов комплексообразующими сорбентами 28
1.5 Динамическое концентрирование ионов металлов на комплексообразующих сорбентах. 33
1.6 Верификация обработки математическими моделями
1.7 Постановка задачи исследования 41
ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ
2.1 Синтез и идентификация сульфоэтилированных реагентов и аминополимеров
2.1.1 Сульфоэтилированные хитозаны со степенями модифицирования 0.3, 0.5, 0.7, 1.0 43
2.1.2 Сульфоэтилированные полиэтиленимины со степенями модифицирования 0.34,
0.58, 0.74
2.1.3 Производные таурина
2.2 Методики приготовления растворов
2.3 Используемая аппаратура
2.4 Методика атомно-эмиссионного определения ионов металлов
2.5 Методика атомно-абсорбционного определения ионов металлов
2.6 Методика проведения сорбционных экспериментов в статических условиях
2.7 Методика определения СОЕ сорбентов по гидроксид-ионам
2.8 Методика определения ДОЕ сорбентов по гидроксид-ионам
2.9 Методика исследования степени набухания сорбентов
2.10 Методика проведения сорбционных экспериментов в динамических условиях
2.11 Методика потенциометрических измерений 50
2.11.1 Определение констант диссоциации органических реагентов и констант
устойчивости их комплексных соединений с ионами металлов
2.11.2 Определение констант диссоциации сульфоэтилированных аминополимеров,
констант устойчивости их комплексов с ионами металлов
ГЛАВА 3 ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА
СУЛЬФОЭТИЛИРОВАННЫХ РЕАГЕНТОВ И АМИНОПОЛИМЕРОВ 53
3.1 Протолитические и комплексообразующие свойства производных таурина 53

3.2 Кислотно-основные и комплексообразующие свойства несшитых сульфоэтилированных
полиэтилениминов
ГЛАВА 4 СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СУЛЬФОЭТИЛИРОВАННЫХ
АМИНОПОЛИМЕРОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ ПЕРЕХОДНЫХ И
ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ
4.1 Идентификация сшитых сульфоэтилированных полиэтилениминов и их кислотно-
основные свойства
4.2 Влияние кислотности среды на сорбцию ионов переходных и щелочноземельных
металлов сульфоэтилированными полиэтилениминами 64
4.3 Кинетика сорбции ионов переходных и щелочноземельных металлов
сульфоэтилированными полиэтилениминами
4.4 Влияние концентрации иона-комплексообразователя на сорбцию индивидуальных ионов
переходных металлов сульфоэтилированными аминополимерами
4.5 Влияние концентрации иона-комплексообразователя на сорбцию ионов металлов СЭХ 1.0
при их совместном присутствии в растворе
ГЛАВА 5 СОРБЦИЯ ИОНОВ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ СУЛЬФОЭТИЛИРОВАННЫМИ
АМИНОПОЛИМЕРАМИ
5.1 Влияние кислотности среды и степени модифицирования на селективность сорбции
платины (IV), палладия (II), золота (III) сульфоэтилированными аминополимерами
5.1.1 Сорбция платины (IV), палладия (II), золота (III) сульфоэтилированными сорбентами
на основе хитозана
5.1.2 Сорбция платины (IV), палладия (II), золота (III) сульфоэтилированными сорбентами
на основе полиэтиленимина
5.2 Кинетика сорбции платины (IV), палладия (II), золота (III) сульфоэтилированными
аминополимерами
5.3 Динамическое концентрирование платины (IV), палладия (II), золота (III)
сульфоэтилированными аминополимерами
5.4 Регенерационные свойства сульфоэтилированных аминополимеров 125
5.5 Физико-химическое обоснование возможности сорбционно-спектроскопического
определения палладия (II) и золота (III) с использованием сульфоэтилированных
аминополимеров
ЗАКЛЮЧЕНИЕ
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ 144

#### введение

#### Актуальность темы исследования

Аминополимеры являются веществами, которые можно модифицировать путем введения различных функциональных групп. При этом получаются сорбенты, способные к извлечению целевых компонентов как в процессе ионного обмена на поверхности полученного материала, так и за счет комплексообразования. Это позволит использовать тонкие различия для близких по физико-химическим свойствам аналитов, таких как ионы благородных металлов, методы разделения которых до настоящего времени недостаточно проработаны.

Так, например, хитозан зарекомендовал себя как удобная, доступная и экологичная матрица для синтеза сорбентов. Его модифицирование позволило создать большое количество селективных комплексообразующих материалов. Другой аминополимер – полиэтиленимин – широко применяется в качестве модификатора поверхности сорбентов благодаря высокому содержанию первичных и вторичных аминогрупп в своем составе. По этой же причине использование полиэтиленимина в качестве матрицы для синтеза селективных сорбентов является перспективным. Однако сорбенты, позволяющие осуществить разделение ионов благородных металлов, характеризующихся близкими физико-химическими свойствами, до сих пор крайне малочисленны.

В УрО PAH Институте органического синтеза впервые синтезированы сульфоэтилированные материалы на основе хитозана и полиэтиленимина. Предполагается, что введение сульфоэтильных групп в состав аминополимеров позволит в значительной степени дифференцировать свойства исследуемых сорбентов по отношению к ионам благородных металлов за счет уменьшения основности аминогрупп в их составе. Для формирования основ сульфоэтилированных аминополимеров использования В процессах разделения И концентрирования ионов благородных металлов необходимо исследование их физикохимических свойств.

Работа выполнялась при финансовой поддержке стипендии Губернатора Свердловской области, стипендии первого Президента России Б. Н. Ельцина; РФФИ в рамках научного проекта № 16-33-00110 мол\_а; Правительства Российской Федерации (постановление № 211, контракт № 02.А03.21.0006).

#### Степень научной разработанности темы

Анализ литературных данных показывает, что для концентрирования ионов благородных металлов предложено довольно большое количество сорбентов различной природы. Однако, чаще всего эти материалы являются групповыми и не позволяют селективно извлекать отдельные ионы благородных металлов на фоне других. Кроме того, сорбция ионов

благородных металлов во многих случаях исследуется из относительно простых по составу растворов: одно-, двух- или трехкомпонентных, что затрудняет интерпретацию селективных свойств сорбентов.

Моделирование равновесия сорбции ионов металлов различными материалами также во многих случаях не учитывает конкурентных процессов, которые могут протекать в многокомпонентных системах. Между тем результаты исследования свойств сорбентов в растворах сложного состава и их адекватная математическая обработка являются необходимыми для разработки методик селективного концентрирования ионов металлов. Сульфоэтилированные хитозаны (СЭХ) ранее были предложены для сорбции ионов серебра (I) из растворов сложного состава, но их свойства по отношению к ионам палладия (II), платины (IV) и золота (III) исследованы не были. Изучение свойств сульфоэтилированных полиэтилениминов (СЭПЭИ) ранее также не проводилось.

#### Цели и задачи работы

<u>Цель исследования</u> – выявление физико-химических закономерностей извлечения ионов благородных и сопутствующих им в различных объектах ионов металлов материалами на основе сульфоэтилированных аминополимеров – полиэтиленимина и хитозана – в зависимости от степени их модифицирования и условий проведения сорбции.

В рамках поставленной цели решались следующие задачи:

1. Определение констант диссоциации функциональных групп в составе мономерных аналогов исследуемых сорбентов (производных таурина) и несшитых сульфоэтилированных полиэтилениминов, а также констант устойчивости комплексных соединений, образуемых ими с ионами металлов.

2. Определение констант диссоциации функциональных групп в составе материалов на основе сульфоэтилированных полиэтилениминов, их степени набухания, статической и динамической обменных емкостей по гидроксид-ионам.

3. Установление закономерностей сорбции ионов серебра (I) и меди (II) сорбентами на основе сульфоэтилированных полиэтиленимина и хитозана из растворов сложного состава; построение изотерм сорбции ионов металлов и проведение их анализа на соответствие известным теоретическим моделям, используемым для описания сорбции из однокомпонентных и многокомпонентных растворов.

4. Выявление закономерностей влияния степени сульфоэтилирования и природы аминополимерной матрицы на сорбцию золота (III), палладия (II), платины (IV) исследуемыми материалами из растворов различного состава.

5. Определение кинетических параметров сорбции золота (III), палладия (II), платины (IV) сульфоэтилированными полиэтиленимином и хитозаном из растворов различного состава; оценка вклада диффузионной и химической кинетики в механизм сорбционного процесса.

6. Определение оптимальных условий концентрирования платины (IV), палладия (II), золота (III) сульфоэтилированными аминополимерами в динамических условиях.

7. Исследование регенерационных свойств СЭПЭИ и СЭХ, подбор элюента для количественной десорбции ионов металлов с поверхности сорбентов.

8. Физико-химическое обоснование возможности сорбционно-спектроскопического определения ионов благородных металлов на фоне сопутствующих металлов с использованием исследуемых сорбентов.

#### Научная новизна

1. Определены константы кислотной диссоциации и константы комплексообразования производных таурина с ионами меди (II), никеля (II), кобальта (II), цинка (II), серебра (I), кальция (II), магния (II), кадмия (II). Впервые определены константы диссоциации и комплексообразования сульфоэтилированных полиэтилениминов с разными степенями модифицирования с ионами переходных металлов.

2. Впервые выявлены закономерности влияния степени сульфоэтилирования и природы аминополимерной матрицы на сорбцию меди (II), серебра (I) и палладия (II), золота (III) из растворов сложного состава, определены интервалы pH, соответствующие максимальной селективности сорбции ионов металлов исследуемыми материалами. Установлено, что рост степени сульфоэтилирования сорбентов приводит к значительному возрастанию селективности сорбции палладия (II), золота (III) СЭХ и СЭПЭИ.

3. Впервые получены изотермы сорбции ионов меди (II), никеля (II), кобальта (II), цинка (II), кадмия (II), магния (II), серебра (I), кальция (II), марганца (II), свинца (II) и стронция (II) при совместном присутствии на СЭХ и СЭПЭИ, проведена их математическая обработка известными теоретическими моделями; показана необходимость использования для описания изотерм сорбции ионов металлов из многокомпонентных систем уравнений, учитывающих их взаимное влияние. С использованием различных математических моделей определены значения сорбционной емкости СЭХ и СЭПЭИ по ионам металлов, а также параметры сродства ион металла-сорбент.

4. Впервые установлены кинетические характеристики процесса сорбции палладия (II) и золота (III) СЭХ и СЭПЭИ из растворов различного состава. Показано, что процесс сорбции лимитируется стадией химического взаимодействия ионов металлов с функциональными группами сорбентов.

5. Впервые получены динамические выходные кривые сорбции золота (III), платины (IV), палладия (II) СЭХ и СЭПЭИ, рассчитаны значения динамической обменной емкости сорбентов по исследуемым ионам металлов. Путем математической обработки полученных экспериментальных динамических выходных кривых сорбции ионов металлов СЭХ моделями Юна-Нельсона, Томаса и Адамса-Бохарта получены значения таких практически значимых параметров, как константы скорости, емкость сорбента и время выхода 50 % сорбата.

6. Определены оптимальные условия (кислотность среды, скорость пропускания раствора, масса сорбента, проведение предварительного набухания) на селективность сорбции золота (III), палладия (II), платины (IV) СЭПЭИ, которые легли в основу соответствующих методик их сорбционно-спектроскопического определения.

#### Теоретическая и практическая значимость работы

В результате комплексного исследования свойств сульфоэтилированных реагентов, аминополимеров и сорбентов установлена связь между их строением и протолитическими, комплексообразующими и селективными свойствами. Определенные количественные характеристики процесса сорбции (такие как коэффициенты селективности сорбции ионов металлов, сорбционная емкость исследуемых материалов, константы диссоциации и устойчивости комплексных соединений, константы скорости сорбции и т.д.) ионов серебра (I), меди (II), никеля (II), кобальта (II), цинка (II), кадмия (II), магния (II), палладия (II), платины (IV), золота (III) носят справочный характер и могут использоваться для разработки методик сорбционного разделения и концентрирования исследуемых ионов металлов.

Проведено физико-химическое обоснование возможности сорбционноспектроскопического определения палладия (II) с предварительным концентрированием СЭХ 1.0 в динамических условиях. Диапазон определяемых концентраций палладия (II) составляет от 0.005 до 0.4 мг/дм<sup>3</sup>. Показано, что количественному определению палладия (II) не мешает 850-кратный избыток ионов никеля (II), кобальта (II), меди (II), цинка (II). Разработана методика сорбционно-спектроскопического определения золота (III) и палладия (II) с их предварительным разделением и отделением от платины (IV) при использовании СЭПЭИ 0.74 в статических условиях.

#### Методология и методы исследования

Исследование протолитических и комплексообразующих свойств производных таурина и сульфоэтилированных полиэтилениминов с разными степенями модифицирования проведено методом потенциометрического титрования. Значения обменной емкости СЭПЭИ определены методом обратного кислотно-основного потенциометрического титрования.

Сорбционные свойства материалов на основе хитозана и полиэтиленимина в статических условиях исследованы методом ограниченного объема, в динамических условиях – путем

пропускания исследуемого раствора через концентрирующий патрон с сорбентом. Выявление взаимного влияния палладия (II), платины (IV), золота (III), серебра (I) при их сорбции исследуемыми материалами проводилось путем изучения извлечения ионов металлов из растворов различного состава (одно-, двух-, трех- и многокомпонентных систем).

Параметры, характеризующие равновесие сорбции ионов металлов СЭХ и СЭПЭИ, определяли путем обработки изотерм сорбции как известными теоретическими моделями Ленгмюра, Фрейндлиха, Редлиха-Петерсона и Сипса, так и модифицированными формами соответствующих уравнений, учитывающими процессы конкурентной сорбции. Моделирование кинетических кривых сорбции ионов металлов СЭХ и СЭПЭИ проводили с использованием уравнений диффузионной и химической кинетики. Определение концентраций ионов металлов в растворах до и после сорбции, а также после десорбции проводили методами атомно-абсорбционной спектроскопии с пламенной атомизацией и атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой.

#### Положения, выносимые на защиту

1. Данные о кислотно-основных и комплексообразующих свойствах производных таурина и несшитых сульфоэтилированных полиэтилениминов.

2. Данные о константах диссоциации функциональных групп в составе сорбентов на основе сульфоэтилированных полиэтилениминов, степени их набухания, статическая и динамическая обменные емкости по гидроксид-ионам.

3. Физико-химические закономерности сорбции серебра (I), меди (II), платины (IV), палладия (II), золота (III) из растворов различного состава материалами на основе СЭХ и СЭПЭИ с различными степенями модифицирования; оптимальные условия селективного концентрирования ионов металлов исследуемыми сорбентами.

4. Результаты математического описания изотерм сорбции ионов металлов материалами на основе сульфоэтилированных полиэтиленимина и хитозана с применением известных теоретических моделей, в том числе уравнений, используемых для описания конкурентной сорбции.

5. Механизм сорбции палладия (II), золота (III), платины (IV) СЭХ и СЭПЭИ; кинетические параметры сорбции ионов металлов исследуемыми сорбентами.

6. Методики сорбционно-спектроскопического определения палладия (II) и золота (III) с использованием сульфоэтилированных полиэтиленимина и хитозана.

#### Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность представленных в настоящей работе результатов подтверждается применением современных методов исследования и использованием поверенного оборудования, такого как атомные спектрометры и иономеры. Рассчитанные значения констант кислотной ионизации, констант комплексообразования, сорбционных параметров характеризуются хорошей воспроизводимостью и согласуются с данными, представленными в Правильность литературных источниках. определения содержания ионов металлов подтверждена методом «введено-найдено» с использованием государственных стандартных образцов.

Основные результаты настоящей работы были представлены и обсуждены на III Всероссийской конференции «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез» с международным участием (Краснодар, 2017 г.), IV Международной молодежной научной конференции «Физика. Технологии. Инновации. ФТИ-2017» (Екатеринбург, 2017 г.), Третьем съезде аналитиков России (Москва, 2017 г.), XVIII Международной научно-практической конференции «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2017 г.), XVII Всероссийской молодежной научной конференции с элементами научной школы «Функциональные материалы: синтез, свойства, получение» (Санкт-Петербург, 2018 г.), IX Молодежной конференции «Ломоносов 2018» (Москва, 2018 г.), XXII Международной Черняевской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов (Москва, 2019 г.).

Личный вклад автора заключался в планировании и проведении экспериментальных исследований, обработке и интерпретации полученных результатов, написании и подготовке публикаций вместе с соавторами.

## Публикации

По материалам диссертации опубликовано 16 научных работ, из них 4 в журналах, входящих в международные базы цитирования Web of Science и Scopus, 3 – в журналах, рекомендованных ВАК России, 9 – в материалах и сборниках трудов всероссийских и международных конференций.

# Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, выводов и списка литературы, содержащего 265 библиографических ссылок. Текст работы изложен на 169 страницах, включает в себя 42 рисунка и 46 таблиц.

# ГЛАВА 1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

#### 1.1 Классификация сорбентов. Материалы на основе аминополимеров

Сорбционные материалы широко распространены в практике аналитической химии. Благодаря применению методов разделения и концентрирования возможно определение микроколичеств ионов металлов в растворах, в тех случаях, когда недостаточная чувствительность и/или селективность метода не позволяют осуществить прямое определение. В самом общем случае по природе матрицы сорбционные материалы делятся на неорганические и органические [1].

Практическое использование неорганических сорбентов обусловлено, прежде всего, их высокой селективностью, а также химической, термической и радиационной устойчивостью [2]. Типичным представителем таких материалов является диоксид кремния в различных модификациях [3–6]. Однако, при всей своей эффективности, неорганические сорбенты обладают недостатками, ограничивающими их применение, так, небольшая сорбционная емкость не позволяет использовать их для извлечения значительного количества ионов металлов. В подобных случаях приоритетное применение имеют органические сорбенты [7]. Широко известны органические материалы как природного (целлюлоза, хитин, хитозан, гуминовые кислоты и др.), так и синтетического происхождения (например, смолы на основе полистирола и дивинилбензола, такие как Purolite, Amberlite и т.д.).

Синтетические органические сорбенты представляют собой монофункциональные или полифункциональные высокомолекулярные структурированные полимеры. В качестве полимерных матриц для синтеза таких сорбентов используют полимеры линейного и пространственного строения, полученные поликонденсацией и полимеризацией. Также для этих целей применяют природные органические полимеры, например целлюлозу и другие волокнистые материалы [8]. Преимущество природных сорбентов перед синтетическими в их происхождении, которое обуславливает биосовместимость, биоразлагаемость, и в ряде случаев – меньшую стоимость.

Органические сорбенты обладают преимуществом перед минеральными в обеспечении эффективного компактирования отработанных материалов путем их сжигания. Кроме того, сорбционная емкость сорбентов органического происхождения значительно выше, чем у сорбентов неорганического происхождения, что позволяет эффективно применять их в области очистки промышленных вод. Также особое внимание уделяется свойствам органонеорганических сорбентов, их типичными представителями являются модифицированные органическими реагентами полисилоксаны [9–11]. Отдельную группу составляют хелатообразующие сорбенты на полимерных матрицах. К хелатообразующим сорбентам относят сшитые полимеры трехмерной структуры, обладающие комплексообразующими или одновременно ионообменными и комплексообразующими свойствами, обусловленными наличием функционально-аналитических групп, входящих в состав полимера, формирующих при образовании комплексного соединения замкнутый цикл. Они настолько разнообразны по строению и свойствам, что в данной работе мы остановимся только на аминополимерах, модифицированных различными комплексообразующими группами. Указанные соединения способны извлекать ионы металлов как в кислой среде за счет ионного обмена на протонированных аминогруппах, так и в нейтральной – по комплексообразующему механизму.

Второй по распространенности органический сорбент природного происхождения (после целлюлозы) – хитин. Он является основным структурным компонентом клеточных стенок грибов и наружных покровов ракообразных, поэтому ресурсы его производства могут быть отнесены к числу возобновляемых. Он выполняет, в основном, защитную функцию, предохраняя от проникновения всякого рода токсинов, в том числе и тяжелых металлов. Именно благодаря хитину грибы способны аккумулировать тяжелые металлы. Кроме того, хитин может выполнять транспортные функции по доставке к органу-мишени биологически активных веществ, полученных, например, сверхкритической флюидной экстракцией [12]. Основным фактором, ограничивающим применение хитина, а также изучение сорбционных свойств и структуры, является его невысокая растворимость в воде, разбавленных кислотах, щелочах, спирте и других органических растворителях.

В 1859 году французский ученый С. Роже открыл, что путем простых химических превращений хитин может быть переведен в водорастворимую форму. Эту форму впоследствии назвали хитозаном. Хитозан является более эффективным сорбентом тяжелых металлов и легко получается в результате дезацетилирования хитина при щелочной обработке [8]. Сорбционные свойства хитозана по сравнению с хитином выражены сильнее, благодаря наличию первичных аминогрупп. Поэтому способность хитозана сорбировать тяжелые металлы во многом зависит от степени дезацетилирования исходного материала и распределения ацетильных групп вдоль полимерной цепи [13]. Хитозан применим во многих отраслях промышленности: бумажной, текстильной, пищевой, сельскохозяйственной, а также в косметологии, медицине, водной инженерии, хроматографическом разделении, фотографии и даже в производстве батарей, и этим список не ограничивается [14].

Хитозан характеризуется общими для всех природных сорбентов недостатками: химической нестойкостью и недостаточной механической прочностью [8]. Подобные недостатки можно устранить сшиванием полимера специальными реагентами для получения

устойчивой трехмерной структуры. С этой целью, например, были созданы устойчивые к кислым средам хитозаны, сшитые эпихлоргидрином, глутаровым альдегидом, триполифосфатом [15-18].

Среди синтетических аминополимеров можно выделить полиэтиленимин и материалы на его основе. Информацию о комплексообразующих свойствах полиэтилениминов можно найти, начиная с 1958 года, в работе Ноногаки Сабуро и его коллег, посвященной применению комплексов меди (II) и кобальта (II) с полиэтиленимином [19]. В дальнейшем полиэтиленимин нашел широкое применение в области очистки воды, в том числе методом ультрафильтрации для связывания ионов тяжелых металлов, а также как матрица для создания высокоемкостных сорбентов [20–22]. Благодаря присутствию первичных, вторичных и третичных аминогрупп в составе полимера, полиэтиленимин образует устойчивые комплексные соединения со многими ионами металлов. Также преимуществом полиэтиленимина перед другими аминосодержащими матрицами можно назвать относительно малую массу элементарного звена полимера, при этом содержащего две аминогруппы. Данное обстоятельство создает предпосылки для получения высокоемкостного сорбента на основе полиэтиленимина. Однако столь широкие возможности для извлечения ионов металлов также могут быть недостатком матрицы с точки зрения возможности получения селективных сорбентов.

Благодаря модифицированию поверхности органическими реагентами можно изменить селективные свойства материала и получить сорбент для избирательного концентрирования. различные Например, достаточно большую группу сорбентов составляют карбоксиалкилированные аминополимеры. Наличие в составе материала амино-И карбоксильных групп независимо от природы матрицы должно способствовать повышению его селективности по отношению к ряду ионов переходных металлов, что обусловлено присутствием донорных атомов кислорода и азота. Тем не менее, в зависимости от свойств используемой матрицы возможно варьирование селективных свойств сорбентов.

Одними из первых были предложены карбоксиметилированные аминополимеры. Например, карбоксиметилхитозаны концентрируют ионы меди (II) и свинца (II) с образованием хелатных комплексных соединений из растворов, содержащих ионы никеля (II) и кобальта (II) [23]. Большей селективностью сорбции ионов металлов характеризуются карбоксиэтилированные сорбенты [24]. Так, карбоксиэтилированные полисилоксаны сорбируют ионы меди (II) в присутствии ионов никеля (II) и кобальта (II) в интервале pH  $\leq$  5 [9 – 10]. Изменение матрицы на полиаллиламин приводит к ухудшению селективных свойств полученного сорбента: карбоксиэтилированный полиаллиламин подходит именно для группового извлечения ионов меди (II), кобальта (II), никеля (II) из растворов сложного состава [25]. В то же время карбоксиэтилированный полистирол и метилполистирол обладают

схожими с сорбентами на основе полисилоксанов свойствами: селективно концентрируют ионы меди (II) при pH 3.0-4.5 и 5.5-7.0, соответственно [26]. Данное обстоятельство можно объяснить с точки зрения пространственного расположения функциональных групп и устойчивости образуемых комплексных соединений с ионами металлов. Благодаря присутствию бензольного кольца в структуре стирола в составе сорбентов возникают координационные затруднения и образуются только наиболее устойчивые комплексные соединения с ионами меди (II). Карбоксиэтилированным полистиролам нашли применение в концентрировании следов ионов переходных металлов из морской и речной воды [27 – 28].

Достаточно обширный класс сорбентов представляют собой пиридилалкированные материалы, в том числе на основе аминополимеров. Так, для улучшения селективных свойств полиаллиламина было получено его производное путем пиридилэтилирования и сшивания эпихлоргидрином. Установлено, что сорбент способен селективно извлекать ионы никеля (II) и железа (III) из сернокислых растворов и ионы меди (II) из аммиачно-ацетатных буферных растворов [29–30]. Широкое применение полиаллиламина в сорбционных методах ограничивается его высокой стоимостью. Полиэтиленимин является более доступным соединением, свойства пиридилэтилированного производного которого по отношению к ионам переходных металлов были изучены в работе [31]. Показано, что предложенный сорбент способен селективно отделять ионы меди (II) от ионов никеля (II), кобальта (II), цинка (II), кадмия (II), марганца (II) и свинца (II) в интервале рН 3.5-4.0.

Пиридилэтилированные сорбенты способны сорбировать ионы платиновых металлов, что показано на примере материалов на основе полиаллиламина, полиэтиленимина и хитозана [32]. При выборе подходящего для сорбции ионов благородных металлов сорбента установлено, что пиридилэтилированный полиэтиленимин в наибольшей степени извлекает палладий (II) (a<sub>max</sub> 4.6 ммоль/г), пиридилэтилированный хитозан – золото (III) (*a*<sub>max</sub> 4.9 ммоль/г), сорбция платины (IV) всеми исследуемыми сорбентами - минимальна (*a*<sub>max</sub> 2.4-2.7 ммоль/г). Среди исследованных матриц только хитозан является N, O – содержащим сорбентом, что обусловливает его меньшее сродство к ионам платиновых металлов (по теории Пирсона). При введении пиридилалкильных групп в состав хитозана появлется возможность координирования ионов благородных металлов, при этом наиболее устойчивые комплексные соединения образуются с золотом (III). Открытым вопросом в применении приведенных сорбентов остается полная регенерация поверхности для повторного использования, поскольку степень десорбции ионов золота (III) с пиридилэтилированного полиэтиленимина и полиаллиламина, а также ионов платины (IV) с пиридилэтилированного хитозана составляют 30, 40 и 70 % соответственно. Количественной десорбции золота и платины препятствуют окислительновосстановительные процессы с участием функциональных групп сорбентов, представляющих

собой азот- и кислород-содержащие лиганды (Au (III)  $\rightarrow$  Au (0) и Pt (IV)  $\rightarrow$  Pt (II)). Восстановление золота (III) может происходить также за счет ретро-реакции Михаэля с 2винилпиридином [32].

Для извлечения ионов благородных металлов кроме азотсодержащих сорбентов применяют азот- и серусодержащие материалы, например, полисилоксаны, модифицированные тиомочевинными группами или группами рубеановодородной кислоты. В работах [33 – 34] показано, что данные сорбенты селективно извлекают ионы палладия (II) в присутствии ионов переходных металлов и платины (IV). Однако к их недостаткам можно отнести относительно невысокую сорбционную емкость по сравнению с аналогичными сорбентами на органической матрице при тех же значениях кислотности среды (pH 6.5-8.0 и 1 моль/дм<sup>3</sup> HCl для тиокарбамидного и дитиооксамидированного полисилоксана, соответственно).

Улучшения условий извлечения ионов благородных металлов и повышения селективности их сорбции можно ожидать от сульфоэтилированных хитозанов. Ранее установлено, что эти сорбенты способны извлекать ионы меди (II) и серебра (I) из растворов сложного состава [35–37]. С одной стороны, присутствие аминогрупп в составе матрицы является предпосылкой к образованию комплексных соединений и с ионами благородных металлов либо их взаимодействию по механизму ионного обмена в кислой среде. С другой – сульфоэтилирование поверхности хитозана может помочь дифференциировать сорбционные свойства полученного материала по отношению к данным ионам металлов.

# 1.2 Влияние кислотности среды на сорбцию ионов металлов комплексообразующими сорбентами

Процесс ионного обмена между функциональными группами сорбента и присутствующими в растворе ионами металлов можно описать следующим уравнением:  $z_2 \cdot \overline{M_1} + z_1 \cdot M_2 \stackrel{\sim}{\leftarrow} z_1 \cdot \overline{M_2} + z_2 \cdot M_1$ , где  $z_1$  и  $z_2$  – заряды обменивающихся ионов  $M_1$  и  $M_2$ .

Константа равновесия этой реакции, называемая константой ионного обмена (К1), равна

$$K_1 = \frac{\bar{a}_2^{Z_1} a_1^{Z_2}}{\bar{a}_1^{Z_2} a_2^{Z_1'}} \tag{1.1}$$

где  $\bar{a}$  и a – активности ионов в твердой фазе и растворе, соответственно [38].

Отсюда можно вывести уравнение, связывающее коэффициент распределения (величину, характеризующую поведение ионов металлов в системе) и константу равновесия. Для этого в первом приближении активности ионов в твердой и жидкой фазах можно заменить соответствующими концентрациями. Также рассмотрим поведение очень малых количеств обменивающихся ионов в присутствии большого количества других ионов, т.к. в этих условиях сорбент в процессе обмена сохраняет свою ионную форму, и нет необходимости учитывать изменения в составе материала [39]. Тогда требуемое уравнение будет иметь вид:

$$\frac{\overline{C_1}}{\overline{C_1}} = K^{z_1} \cdot \left(\frac{\overline{C_2}}{\overline{\overline{C_2}}}\right)^{\frac{z_1}{z_2}} = D, \qquad (1.2)$$

где  $\bar{C}$  и C – концентрации ионов в твердой фазе и растворе, соответственно; K – концентрационная константа обмена; D – коэффициент распределения микрокомпонента между сорбентом и раствором.

Коэффициент распределения показывает отношение концентрации сорбированного соединения на поверхности к концентрации вещества в растворе. Из уравнения (1.2) можно заключить, что величина коэффициента распределения зависит от концентрации и природы иона, от природы сорбента, состава раствора, а также температуры. Для сорбента, насыщенного макрокомпонентом, при постоянном значении pH раствора выполняется следующая прямолинейная зависимость:

$$\lg D = B - \left(\frac{z_1}{z_2}\right) \cdot \lg C,\tag{1.3}$$

где *С* – равновесная концентрация макрокомпонента в растворе, а *В* – константа.

При образовании комплексных соединений функциональных групп сорбента с ионами металла в обмене участвуют протоны, и эта зависимость может быть описана следующим образом:

$$\lg D = B_0 + z \cdot pH,\tag{1.4}$$

где z – заряд иона в процессе обмена,  $B_0$  – константа.

Таким образом, построив график в координатах  $\lg D$  – pH, по наклону кривой можно определить заряд иона, участвующего в обмене. Кроме того, соблюдение линейности данного графика свидетельствует о протекании ионного обмена, а отклонение от прямой может свидетельствовать о протекании побочных реакций. Например, установлено, что хитозан, сшитый эпихлоргидрином, извлекает ионы железа (III), галлия (III), индия (III), алюминия (III), меди (II), никеля (II), кадмия (II), свинца (II), серебра (I) и цинка (II) [40]. Значения  $\lg D$  с ростом pH возрастают, при этом тангенс угла наклона данной кривой соответствует валентности ионов металлов. В то же время, коэффициенты распределения молибдена (VI) повышаются при высоких значениях кислотности среды, но после прохождения максимума при pH 2.5-3, напротив, уменьшаются с возрастанием pH. Связано это с переходом молибдена (VI) в одну из несорбируемых частиц вида HMoO<sub>4</sub><sup>-</sup> или MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Значение наклона кривой распределения кобальта (II) равно 3, а не 2, что может означать его окисление функциональными группами сорбента.

В работе по исследованию сорбции ионов меди (II) *N*-(2-пиридилметил)хитозаном установлено, что процессу мешает присутствие аммиака в растворе, поскольку образующийся комплекс  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  сорбентом не извлекается [41]. Этот вывод сделан на основании анализа диаграмм распределения частиц меди (II) и зависимостей D - pH, полученных в присутствии разных комплексообразователей.

Опираясь на значения коэффициентов распределения и рассчитанных констант устойчивости образуемых комплексных соединений ионов металлов с функциональными группами карбоксиэтилированных аминополистирола и полиаллиламина авторы объяснили различие в селективных свойствах исследованных объектов по отношению к ионам меди (II) при переходе от одной матрицы к другой [25]. Установлено, что для участия в комплексообразовании сорбента на основе аминополистирола основную роль играет наличие свободных реакционных центров на поверхности, а не ее энергетическая неоднородность. Ионы меди (II), образующие более устойчивые комплексные соединения с данным материалом, блокируют сорбцию остальных ионов в области pH 3.0-5.0. Комплексные соединения сорбентов на основе полиаллиламина с различными ионами металлов характеризуются близкими значениями соответствующих констант устойчивости. Этот сорбент не является селективным ни к одному из изученных ионов, а может быть использован именно для группового извлечения.

Таким образом, коэффициент распределения часто используется как простой способ описания сорбции для узкого интервала низких концентраций (в связи с условиями вывода его зависимости от кислотности среды). Однако простота данного подхода также обладает большей вероятностью погрешности из-за сделанных при выводе формул приближений [42]. Даже на однородной поверхности с увеличением концентрации вещества не соблюдается линейный вид зависимости равновесной концентрации от величины сорбции иона металла. В связи с этим в настоящее время коэффициенты распределения используют как дополнительную или предварительную к математическим моделям характеристику, как в работе [43], либо для дальнейших расчетов коэффициентов селективности сорбции при равновесных условиях [44].

Величина коэффициента селективности характеризует избирательность сорбента и показывает, насколько один сорт ионов сорбируется предпочтительнее другого. Его значение можно рассчитать по формуле:

$$K_{\rm M1/M2} = \frac{D_{\rm M1}}{D_{\rm M2}},\tag{1.5}$$

где  $D_{M1}$  и  $D_{M2}$  – коэффициенты распределения ионов  $M_1$  и  $M_2$  между раствором и сорбентом соответственно [45].

О селективности сорбции можно говорить, когда соотношение коэффициентов распределения ионов  $M_1$  и  $M_2$  составляет 10-30. При этом коэффициенты распределения должны принимать следующие значения:  $D_{M1} > 100-300$ ,  $D_{M2} < 3-10$  [46]. По значениям коэффициентов селективности удобно выбирать оптимальные условия для сорбции тех или иных ионов металлов исследуемым сорбентом и сравнивать разные материалы между собой. В таблице 1.1 приведены значения коэффициентов селективности сорбции ионов серебра (I) и меди (II) относительно других ионов металлов из многокомпонентных растворов.

Сорбент	M <sub>1</sub>	M <sub>2</sub>	<i>K</i> <sub>M1/M2</sub>	Источник
1	2	3	4	5
Немодифицированный хитозан	Cu (II)	Pb (II)	6.14	[47]
		Mg (II)	2.34	[47]
		Zn (II)	21	[48]
	Ag (I)	Cu (II)	0.54	[49]
Карбоксиметилированный хитозан	Cu (II)	Pb (II)	19.2	[47]
	Cu (II)	Mg (II)	4.92	
Мезопористый аминосиликат (МСМ-41)	Cu (II)	Ni (II)	34.5	F 4 0 1
	Cu (II)	Zn (II)	12.0	[48]
Хитозан, импринтированный ионами серебра (I)	Ag (I)	Cu (II)	4.21	[49]
N-сукцинил-хитозан, импринтированный ионами меди (II)	Cu (II)	Co (II)	22.3	[50]
		Ni (II)	15.3	
		Zn (II)	17.6	
	Cu (II)	Co (II)	13.7	
<i>N</i> -сукцинил-хитозан		Ni (II)	8.19	
		Zn (II)	12.7	
Композит на основе хитозана и триэтаноламина, импринтированный ионами серебра (I)		Cu (II)	1.06	
	Ag (I)	Pb (II)	1.38	[51]
		Zn (II)	1.24	
Хитозан, сшитый диглицидиловым эфиром этиленгликоля, модифицированный этилендиамином		Cu (II)	133	
	Ag (I)	Pb (II)	605	[52]
		Cd (II)	171	
		Zn (II)	200	

Таблица 1.1 – Коэффициенты селективности сорбции ионов металлов различными сорбентами

Продолжение таблицы 1.1

1	2	3	4	5
Хитозан, сшитый диглицидиловым эфиром		Cu (II)	162	[52]
	<b>Α</b> σ (Ι)	Pb (II)	1150	
тризгол-5-тиолом	ng (I)	Cd (II)	190	
триазол-э-тиолом		Zn (II)	574	
		Cu (II)	2.61	
Композит на основе магнетита и хитозана,	Ag (I)	Pb (II)	2.42	[53]
модифицированного тиокарбамидом, импринтированный ионами серебра (I)		Zn (II)	2.25	
		Cd (II)	2.26	
		Cu (II)	8.66	[54]
композит на основе хитозана с полидопамином и	Ag (I)	Ni (II)	37.7	
магнитной золой		Zn (II)	14.2	
V		Zn (II)	4.82	
Хитозан, модифицированный полиаспарагиновой кислотой	Cu (II)	Cd (II)	2.56	[55]
		Pb (II)	216	
	Ag (I)	Cu (II)	1.27	
Amberlite 200 (сульфополистирол)		Cd (II)	1.69	
	Cu (II)	Cd (II)	1.33	
	Ag (I)	Cu (II)	1.13	[56]
Amberlite 200 (сульфополистирол),		Cd (II)	1.44	
модифицированный полиэтиленимином	Cu (II)	Cd (II)	2.42	
		Ni (II)	192	[57]
Полистирол, модифицированный	Ag (I)	Zn (II)	6.54	
тримеркаптотриазином		Cu (II)	34.0	
Сульфоэтилированный аминополистирол со СМ 0.5	Ag (I)	Cu (II)	34.7	[58]
Сульфоэтилированный аминополистирол со СМ 0.7	Ag (I)	Cu (II)	69.1	[59]
Сульфоэтилированный полиаллиламин, сшитый				
глутаровым альдегидом со СМ 0.5	Ag (I)	Cu (II)	(11) 3.6	[ (0]
Сульфоэтилированный полиаллиламин, сшитый	Ag (I)	Cu (II)	94	[60]
эпихлоргидрином со СМ 0.5		Cu (II)	74	
Сополимер полиэтиленимина и 2-гидроксиэтил акрилата	Cu (II)	Ni (II)	17.9	[61]

Продолжение таблицы 1.1

1	2	3	4	5
Сополимер полиэтиленимина и 2-гидроксиэтил акрилата, импринтированный ионами меди (II)	Cu (II)	Ni (II)	63.1	[61]
Композит на основе полиэтиленимина и альгината	Cu (II)	Zn (II)	18.2	[62]
		Co (II)	20.0	
		Cd (II)	62.0	
Композит на основе полиэтиленимина и соевого	Cu (II)	Zn (II)	251	[63]
белка	Cu (II)	Cd (II)	104	[03]
Наночастицы кремнезема, модифицированные 3- амино-5-меркапто-1,2,4-триазолом	Ag (I)	Ni (II)	84.3	[64]
		Co (II)	98.0	
		Zn (II)	69.6	
	Ag (I)	Cu (II)	143	
Акриламид, модифицированный тиолактоном		Ni (II)	191	
		Co (II)	1114	[65]
Акриламид, импринтированный ионами серебра (I)	Ag (I)	Cu (II)	20.0	[05]
		Ni (II)	21.8	
		Co (II)	255	

Из таблицы 1.1 видно, что немодифицированный хитозан выступает как групповой сорбент по отношению к ионам переходных металлов. Импринтирование (внедрение в процессе синтеза ионов целевого металла, а затем вымывание их из матрицы с созданием вакантных мест) в некоторой степени повышает значение соответствующих коэфициентов селективности сорбции ионов серебра (I) и меди (II) относительно других ионов металлов. В более значимой степени увеличить селективность сорбции отдельных ионов металлов позволяет функционализирование поверхности органическими реагентами. Этим эффектом можно объяснить большую селективность по отношению к ионам серебра (I) акриламида, модифицированного тиолактоном, по сравнению с ион-импринтированным акриламидом [65]. Кроме того импринтирование – довольно дорогой и сложный процесс, что складывается из необходимости иметь достаточное количество металла для заполнения координационных центров и наличия надежного и количественного способа дальнейшего вымывания его из матрицы. Из представленных в таблице 1.1 данных видно, что модифицированные сорбенты проявляют более селективные свойства, чем композитные материалы, что может быть связано с наличием на поверхности последних функциональных групп различной природы. Однако на примере модифицирования полиэтиленимином Amberlite 200 заметно, что и этот способ не всегда приводит к значительному повышению избирательности сорбции [56].

На селективные свойства получаемых материалов также, безусловно, оказывает влияние природа матрицы. Так, например, хитозан, аминополистирол, полиэтиленимин, полиаллиламин являются аминополимерами, способными к извлечению ионов меди (II) и отличающимися расположением аминогрупп и их основностью. В зависимости от этого свойства их модифицированных производных различны, например, полиаллиламин более основное соединение, чем аминополистирол, кроме того, он обладает большим количеством аминогрупп в звене полимера, что отражается в селективности сорбции ионов серебра (I) относительно ионов меди (II) [66]. Другой немаловажной характеристикой сорбентов, определяющей их применение, является емкость материала, количественно выражающая способность к извлечению ионов меди.

#### 1.3 Сорбционное равновесие: изотермы сорбции

Чтобы описать свойства сорбента используют зависимость равновесного количества сорбированного вещества от его равновесной концентрации, называемую изотермой сорбции. По ней можно определить такие важные характеристики сорбции, как форма изотермы, наличие плато и т.п. [67]. На рисунке 1.1 представлено графическое изображение классификации, предложенной Чарльзом Гильсом и коллегами [68 – 69]. В зависимости от внешнего вида изотермы сорбции разделены на четыре класса, в соответствии с их начальным наклоном. Эти классы называются S, L (Ленгмюра), H (высокого сродства) и C (постоянного распределения). Каждый класс, в свою очередь, подразделяется на подгруппы, различающиеся формой верхней части кривых.



Рисунок 1.1 – Классификация изотерм сорбции [68 – 69]

Широко распространены изотермы класса Ленгмюра, а в частности – типа L2, которые встречаются в большинстве случаев. Их внешний вид определяется соотношением между концентрацией сорбированного вещества и оставшегося в растворе, которое увеличивается с возрастанием концентрации сорбата. При этом плато при заполнении всех координационных центров на поверхности сорбента может быть как ярко выраженным, так и неявным. Изотермы Н-класса являются частным случаем L-изотерм. Возникают при очень сильном сродстве сорбируемого компонента к поверхности сорбента, что проявляется в большом наклоне начального участка. В некоторых случаях начальный участок невозможно экстраполировать на начало координат. Изотермы сорбции S-класса получили свое название за характерную форму из-за наличия точки перегиба. Такой вид чаще возникает при сорбции органических молекул, которые ориентируются перпендикулярно относительно сорбционной поверхности и изменяют ее полярность, в результате чего присутствующие соединения легче сорбируются вторым слоем. Изотермы С-класса характерны для сорбции на микропористых сорбентах и соответствуют слабому изменению числа координационных центров в широкой области концентраций. Таким образом, при заполнении одних центров появляются новые, и количество доступных координационных мест изменяется пропорционально количеству сорбированного вещества [70].

На всех изотермах сорбции можно выделить небольшой прямолинейный участок, называемый участком Генри. Закон, которому подчиняется поведение системы на этом этапе можно сформулировать следующим образом: величина сорбции при малых концентрациях вещества в растворе прямо пропорциональна этой концентрации [38]. Для описания изотерм сорбции требуются более сложные уравнения, в них входят параметры, отражающие, например, свойства поверхности сорбента, его сродство к иону металла и т.п. Разработано большое количество математических моделей сорбции как теоретического, так и эмпирического характера.

Уравнение мономолекулярной адсорбции Ленгмюра использует закон Генри и строится на предположении, что на поверхности сорбента может образовываться только мономолекулярный слой вещества. К тому же, согласно модели Ленгмюра, время пребывания молекул сорбируемого вещества на активных центрах зависит от того, заняты ли молекулами вещества соседние активные центры. Исходя из этих предположений, Ленгмюр смог вывести общее уравнение локализованной адсорбции, в этом уравнении k<sub>L</sub> является константой равновесия,  $dm^3/mmonb$ , [C] – равновесная концентрация, моль/ $dm^3$ , а  $a_{max}$  – количество адсорбента, сорбируемого вещества, адсорбированное единицей ммоль/г, массы соответствующее полному заполнению активных центров [71] (уравнение 1.6).

$$a = a_{max} \frac{k_L \cdot [C]}{1 + k_L \cdot [C]}.$$
(1.6)

Уравнение изотермы Ленгмюра хорошо приложимо, если сорбция вызывается силами, близкими по своей природе к химическим, и если сорбция не осложняется рядом побочных явлений, например, диссоциацией молекул сорбированного вещества на поверхности.

В 1906 году было предложено уравнение Фрейндлиха, которое является эмпирическим, позволяющим в некоторых случаях с известным приближением описать отдельные участки изотермы [72 – 73]. Изотерма адсорбции по виду напоминает параболу. Поэтому Бедекер, а затем Фрейндлих для ее аналитического выражения предложили эмпирическое уравнение вида:

$$a = \frac{x}{m} = K_f \cdot [C]^{1/n}, \qquad (1.7)$$

где x – количество сорбированного вещества, моль; m – масса адсорбента, г; [C] – равновесная концентрация, моль/дм<sup>3</sup>, 1/n – константа, характеризующая степень приближения изотермы к прямой;  $k_f$  – константа, характеризующая величину адсорбции при равновесной концентрации вещества 1 моль/дм<sup>3</sup>, (ммоль/г)·(дм<sup>3</sup>/ммоль)<sup>1/n</sup> [72]. Уравнение Фрейндлиха применимо для описания систем с неидеальной сорбцией на гетерогенных поверхностях. Несмотря на широкое распространение, это уравнение часто критикуют за пренебрежение фундаментальными термодинамическими основами, поскольку оно не соответствует закону Генри в области низких концентраций [74].

Следующие модели – эмпирически выведенные, с дополнительным третьим параметром, основаны на уравнениях Ленгмюра и Фрейндлиха в разных комбинациях. Благодаря этому модель Редлиха-Петерсона может быть использована для описания сорбционного равновесия в широком диапазоне концентраций. Ее уравнение имеет следующий вид [75]:

$$a = \frac{k_R \cdot [C]}{1 + a_R \cdot [C]^{b'}} \tag{1.8}$$

где  $a_{\rm R}$  – константа уравнения Редлиха-Петерсона,  $({\rm дм}^3/{\rm ммоль})^{\rm b}$ ;  $k_{\rm R}$  – константа уравнения Редлиха-Петерсона,  ${\rm дm}^3/{\rm r}$ ; [C] – равновесная концентрация сорбированного вещества моль/ ${\rm дm}^3$ , а b – константа, характеризующая химическое сродство вещества к поверхности сорбента. При низких концентрациях иона металла в растворе уравнение Редлиха-Петерсона приближается к закону Генри, в то время как при высоких концентрациях принимает вид уравнения Фрейндлиха.

Уравнение Сипса или Ленгмюра-Фрейндлиха, представляет собой комбинированную форму уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха для описания гетерогенных сорбционных систем и определения максимальной сорбционной емкости. При низких концентрациях оно переходит в уравнение Фрейндлиха, в то время как при высоких концентрациях начинает соответствовать мономолекулярной модели Ленгмюра [76]. Уравнение модели Сипса имеет 2 вида, совпадающих по форме:

$$a = \frac{K_s \cdot [C]^{\beta}}{1 + A_s \cdot [C]^{\beta'}}$$
(1.9)

$$a = \frac{a_{\max} \cdot (A_{\mathrm{s}} \cdot [C])^{\beta}}{1 + (A_{\mathrm{s}} \cdot [C])^{\beta}},\tag{1.10}$$

где  $K_{s,}(\text{дм}^{3}/\text{г})$ ,  $A_{s}$  ( $\text{дм}^{3}/\text{м}$ г) и  $\beta$  – константы уравнения Сипса; [C] – равновесная концентрация сорбированного вещества, моль/ $\text{дм}^{3}$ .

Благодаря математическому моделированию изотерм сорбции, исследуемым сорбентам находят практическое применение, выстраивая соответствующие ряды ионов металлов по емкости, по параметру сродства, по коэффициентам селективности. Также по значениям полученных параметров сорбенты можно сравнивать между собой. Например, при изучении сорбционных свойств хитозана по отношению к ионам платиновых металлов установлено влияние модификатора на свойства матрицы: при одинаковой кислотности среды (pH 2.0) и достижении системами равновесия хитозан, сшитый глутаровым альдегидом, извлекает палладий (II) и платину (IV) в количестве 1.5 и 0.6 ммоль/г, соответственно [77]. Модифицирование поверхности полиэтиленимином, тиомочевиной хитозана И рубеановодородной кислотой повышает извлечение ионов платины (IV) (1.25, 0.9, 1.12 ммоль/г, соответственно) и палладия (II) (1.8, 2.0, 2.47 ммоль/г, соответственно), а L-лизином приводит к возрастанию сорбции золота (III) (0.36 ммоль/г) при снижении сорбции палладия (II) до 1.0 ммоль/г [77-79]. Таким образом, можно заключить, что функционализирование азот- и серу- содержащими группами перспективнее для раздельного извлечения ионов платиновых металлов хитозаном, по сравнению с немодифицированными материалами.

Однако у такого способа трактования сорбционных свойств есть недостаток относительно реального применения: при переходе от индивидуальных растворов к многокомпонентным системам усиливается влияние ионов металлов друг на друга, и их сорбция исследуемыми материалами уже не описывается уравнениями, установленными для однокомпонентных растворов. В настоящее время до сих пор применяют индивидуальные модели сорбции для моделирования изотерм, полученных при совместном присутствии ионов металлов в растворе [80–82]. Например, при исследовании сорбции ионов меди (II), кобальта (II) и никеля (II) из двух- и трех- компонентных систем композитом на основе хитозана и перлита для описания используют модели изотерм. Ленгмюра и Фрейндлиха [80]. Этого достаточно для приблизительного анализа, но не для трактования свойств в сравнении с другими сорбентами.

Интересный сравнительный анализ проведен в следующих работах [83-88]. На примере сорбции ионов меди (II), кадмия (II), свинца (II) и цинка (II) сорбентом на основе кислородного

печного шлака показано различие в применении индивидуальных и многокомпонентных моделей [84]. На основании анализа изотерм сорбции при индивидуальном присутствии ионы металлов можно расположить в следующем порядке по убыванию извлечения: Cu (II) > Zn (II) > Pb (II) > Cd (II). Эта последовательность изменяется при переходе к многокомпонентным системам на следующую: Cu (II) > Cd (II) > Pb (II) > Zn (II). Такое изменение в свойствах сорбента связано с разным строением образуемых комплексов (монодентатные с ионами меди (II), свинца (II) и цинка (II), бидентатные – с ионами кадмия (II)) и различной скоростью взаимодействия с функциональными группами сорбента. Похожий результат получен при использовании биосорбента из капусты: ионы металлов при индивидуальном присутствии извлекаются в следующем порядке: Pb (II) > Cd (II) > Cu (II) > Zn (II), в то время как при сорбции из многокомпонентного раствора порядок немного меняется: Pb (II) > Cd (II) > Cu (II) > Cu (II) > Cd (II) > Cd (II) > Cu (II) > Cd (II) > Cd (II) > Cu (II) > Cd (II) > Cd (II) > Cu (II) > Cd (II) > Cd (II) > Cu (II) > Cd (II) > Cd (II) > Cu (II) > Cd (II) > Cd (II) > Cu (II) > Cd (II) > Cd (II) > Cu (II) > Cd (II) > Cd (II) > Cu (II) > Cd (II) > Cd (II) > Cu (II) > Cd (II) > Cd (II) > Cu (II) > Cd (II) > Cd (II) > Cu (II) > Cd (II) > Cd (II) > Cu (II) > Cd (II) > Cd (II) > Cu (II) > Cd (II) > Cd (II) > Cu (II) > Cd (II) > Cd (II) > Cu (II) > Cu (II) > Cd (II) > Cu (II) > Cu

Параметры моделей для описания равновесий в индивидуальных и многокомпонентных растворах, имеющие одинаковый физический смысл, могут отличаться по своим значениям. Так, в работе [86] использовали смолу LX920 на основе стирола и дивинилбензола для извлечения флавоноидов и лимонина из мандаринового сока. Емкость смолы по этим соединениям составила 27.8, 15.7 мг/г при сорбции из индивидуальных растворов, соответственно, и 14.5 мг/г в обоих случаях при сорбции из бинарных растворов.

О различии в сорбции из индивидуальных и бинарных растворов сообщают также в работах по исследованию сорбции ионов меди (II) и никеля (II) макропористой мембраной на основе хитозана и сорбции ионов свинца (II) и кадмия (II) сорбентом из жмыха сахарного тростника [87 – 88]. Уменьшение сорбции ионов никеля (II) и кадмия (II) изученными материалами при переходе от индивидуальных к бинарным растворам связано с повышением конкуренции за сорбционные центры.

Таким образом показано, что применимость моделей для обработки изотерм сорбции из индивидуальных растворов для описания многокомпонентных систем – условна. Простые уравнения не подходят для сравнения результатов, полученных в рамках различных исследований, поэтому необходимо использование усложненных моделей для описания сорбции из многокомпонентных растворов. В их основе лежат те же теоретические принципы и уравнения, что и в индивидуальных моделях. Существует несколько возможностей модифицирования, наиболее простой – введение дополнительных слагаемых для учета взаимного влияния катионов друг на друга. Из-за усложнения получаемых уравнений необходимо применение математических расчетных программ и определенных вариантов оптимизации.

Для применения некоторых уравнений изотерм сорбции необходимо предварительное получение параметров для индивидуальных растворов. Если в описании моделей применяются такие параметры, то уравнения называются немодифицированными. Так немодифицированное уравнение Ленгмюра основано на тех же предпосылках, что и уравнение (1.1), и имеет вид [89]:

$$q_{i} = \frac{q_{m,i}K_{i}C_{i}}{1 + \sum_{j=1}^{N}K_{j}C_{j}'}$$
(1.11)

где  $q_i$  – отношение количества сорбированного i-го металла к массе сорбента, ммоль/г;  $q_{m,i}$  – константа Ленгмюра для i-го металла, характеризующая емкость, ммоль/г;  $K_i$  – константа Ленгмюра для i-го металла, характеризующая сродство сорбата к сорбенту, дм<sup>3</sup>/ммоль;  $C_i$  – равновесная концентрация i-го металла в растворе, ммоль/дм<sup>3</sup>; N – число металлов в растворе. Все параметры в этом уравнении зафиксированы и имеют значения, равные параметрам уравнения (1.6). Подобным образом получены и следующие модели изотерм сорбции: в немодифицированных уравнениях Ленгмюра-Фрейндлиха и Редлиха-Петерсона взаимное влияние ионов металлов учитывается появлением суммы в знаменателе, отвечающем за сродство к поверхности сорбента. Уравнения отличаются относительной простотой применения, являясь первым примером описания многокомпонентных систем.

Немодифицированное уравнение Ленгмюра-Фрейндлиха для описания двухкомпонентных систем было предложено в 1984 году Д. М. Рутвеном [90]. Уравнение имеет вид:

$$q_{e,i} = \frac{Q_0 K_{LF,i} C_{e,i}^{1/n_j}}{1 + \sum_{j=1}^2 K_{LF} C_{e,i}^{1/n_j}}, \text{для } i = 1,2$$
(1.12)

где  $K_{\rm LF}$  –параметр Ленгмюра-Фрейндлиха, характеризующий сродство металла к поверхности сорбента, дм<sup>3</sup>/ммоль,  $Q_0$  – параметр Ленгмюра-Фрейндлиха, характеризующий емкость сорбента по i-му металлу, ммоль/г,  $n_j$  – параметр модели Ленгмюра-Фрейндлиха. В зависимости от значения этих параметров меняется вид изотермы: если n=1, объединенная модель переходит в модель Ленгмюра, если величина  $K_{\rm LF}$  пренебрежимо мала, то ее уравнение переходит в уравнение Фрейндлиха.

Немодифицированное уравнение Редлиха-Петерсона для многокомпонентных систем учитывает появление ряда компонентов [91]. Это уравнение имеет следующий вид:

$$q_{i} = \frac{a_{i}C_{i}}{1 + \sum_{j=1}^{N} b_{j}C_{j}^{\beta_{j}}},$$
(1.13)

где  $a_i (дм^3/ммоль), b_j ((дм^3/ммоль)^{\beta}), \beta_j - константы уравнения Редлиха-Петерсона для однокомпонентных систем.$ 

Благодаря применению немодифицированного уравнения Редлиха-Петерсона авторы [89] установили, что ионы свинца (II) при сорбции в присутствии ионов меди (II) вермикулитом вытесняют последних с занятых сорбционных центров, проявляя, таким образом, большее сродство к поверхности сорбента. Показано, что немодифицированное уравнение Ленгмюра неудовлетворительно описывает полученные изотермы сорбции ионов меди (II) материалом на основе бентонита. Это объясняется использованием значений параметров, полученных при обработке индивидуальных изотерм сорбции, тогда как бинарные изотермы значительно отличались от них по внешнему виду.

Поскольку уравнение Ленгмюра-Фрейндлиха содержит большее число параметров, то оно лучше моделирует извлечение ионов кадмия (II) и цинка (II) материалом на основе *Sargassum Filipendula* [92]. При математическом моделировании сорбции также установлено, что немодифицированное уравнение Ленгмюра неудовлетворительно описывает экспериментальные данные, потому что основано на значениях параметров соответствующего индивидуального уравнения.

Для улучшения соответствия экспериментальным предложено данным уравнение модифицированное Ленгмюра, включающее дополнительный параметр, учитывающий взаимное влияние катионов. Значение этого параметра рассчитывают из данных изотерм сорбции многокомпонентных растворов, в то время как значения остальных параметров по-прежнему определяют путем математической обработки изотерм сорбции ионов металлов из индивидуальных растворов. В этом случае уравнение имеет следующий вид:

$$q_{i} = \frac{q_{m,i}K_{i}(C_{i}/\eta_{i})}{1 + \sum_{j=1}^{N}K_{j}(C_{j}/\eta_{i})'}$$
(1.14)

где  $\eta_i$  – параметр взаимодействия катионов.

Расширенное уравнение Фрейндлиха получено по схожему принципу. Оно основано на значениях параметров уравнения для индивидуальных растворов, но коррекцию на взаимное влияние ионов металлов проводят посредством введения в уравнение трех параметров для каждого иона (формулы 1.15 и 1.16):

$$q_{e,1} = \frac{K_{F,1} \cdot C_{e,1}^{n_1 + x_1}}{C_{e,1}^{x_1} + y_1 \cdot C_{e,2}^{z_1}},$$
(1.15)

$$q_{e,2} = \frac{K_{F,2} \cdot C_{e,2}^{n_2 + x_2}}{C_{e,2}^{x_2} + y_2 \cdot C_{e,1}^{z_2}},$$
(1.16)

где K<sub>F,1</sub>, K<sub>F,2</sub>, n<sub>1</sub>, n<sub>2</sub> – соответствующие параметры из уравнения Фрейндлиха (формула 1.7), а x<sub>n</sub>, y<sub>n</sub>, z<sub>n</sub> – корректирующие параметры, отражающие взаимное влияние ионов металлов при совместной сорбции [93 – 94].

Сорбция хрома (VI) и никеля (II) сорбентом на основе сухого активированного ила при их индивидуальном присутствии в растворе хорошо описывается как уравнением Ленгмюра, так и уравнением Фрейндлиха. Но при переходе к моделированию соответствующих бинарных изотерм сорбции значения коэффициентов корреляции модифицированного уравнения Ленгмюра значительно меньше, чем расширенного уравнения Фрейндлиха, при помощи которого можно моделировать отсутствующие изотермы сорбции [95].

В работе [93] также отмечается, что появление дополнительного параметра в модифицированном уравнении Ленгмюра лишь немного улучшает его применимость для описания изотерм сорбции. Уравнение Фрейндлиха выбрано как наиболее подходящее для моделирования бинарных изотерм сорбции ионов кадмия (II) и никеля (II) сорбентом на основе летучей золы жмыха. Его соответствие экспериментальным данным обусловлено большим количеством параметров, что также является ограничением для применения уравнения Фрейндлиха в описании более сложных систем. Появление большого количества неизвестных (по 6 параметров для каждого нового компонента) затрудняет даже компьютерное моделирование равновесий в растворах сложного состава при помощи данного уравнения.

Кроме простого выявления влияния ионов металлов друг на друга в многокомпонентной системе и уточнения важных характеристик сорбента, таких как максимальная сорбционная емкость и параметр сродства, применение уравнений многокомпонентной сорбции может помочь в выявлении механизма сорбции. Так для бинарной системы предложены уравнения конкурентной, неконкурентной и частично-конкурентной сорбции на основе уравнения Ленгмюра (таблица 1.2). Особенностями этих уравнений является независимость от параметров, полученных при математической обработке изотерм сорбции ИЗ однокомпонентных систем.

Уравнение для описания конкурентной сорбции ионов металлов выведено из начального предположения Ленгмюра о мономолекулярной сорбции. Модель неконкурентной сорбции основана на том, что два иона металла могут одновременно взаимодействовать с одним и тем же активным центром на поверхности сорбента. В том случае, когда возможно образование дополнительной связи между функциональной группой сорбента, уже провзаимодействовавшей с ионом металла, с дополнительным центральным ионом (возникновение разнометалльных комплексных соединений), можно говорить о частично-конкурентной сорбции [96].

Описанные уравнения для выявления механизма сорбции в бинарных системах успешно применены в следующих исследованиях [92, 96] для описания сорбции ионов металлов материалами на основе коричневых водорослей *Sargassum filipendula* и сушеных зеленых водорослей *Caulerpa lentillifera*, соответственно. В обеих работах установлено влияние ионов

металлов на сорбцию друг друга и вероятность протекания сорбции с образованием разнометалльных комплексных соединений.

Таблица 1.2 – Уравнения Ленгмюра для конкурентной, частично-конкурентной и неконкурентной сорбции [92]

Равновесие	Формула		
Конкурентная сорбция			
$M_1 + S \to M_1 S,$ $M_2 + S \to M_2 S$	$q_i = \frac{q_{m,i}K_iC_i}{1 + \sum_{j=1}^N K_jC_j}$		
Неконкурентная сорбция			
$M_1 + M_2 + S \to M_1 M_2 S$	$q_{1} = Q_{0} \left( \frac{K_{L1}C_{1} + K_{L12}C_{1}C_{2}}{1 + K_{L1}C_{1} + K_{L2}C_{2} + K_{L12}C_{1}C_{2}} \right)$		
Частично-конкурентная сорбция			
$M_1 + M_2 S \rightarrow M_1(M_2 S),$ $M_2 + M_1 S \rightarrow M_2(M_1 S)$	$q_{1} = Q_{0} \left( \frac{K_{L1}C_{1} + K_{L1}K_{L12}C_{1}C_{2}}{1 + K_{L1}C_{1} + K_{L2}C_{2} + (K_{L1}K_{L12} + K_{L2}K_{L12})C_{1}C_{2}} \right)$		

Примечание –  $q_i$  – емкость сорбента по i-му сорту ионов, ммоль/г;  $q_{m,I}$ ,  $Q_0$  – максимальная сорбционная емкость по i-му сорту ионов, ммоль/г;  $K_{L,I}$  – параметр сродства уравнения Ленгмюра, дм<sup>3</sup>/ммоль,  $M_i$  – i-тый металл, а S – лиганд.

Математическое моделирование изотерм сорбции – важный инструмент для исследования свойств сорбента и прогнозирования возможности его применения в методах разделения и концентрирования. В настоящее время повсеместно используются модели, выведенные для индивидуальных растворов, что позволяет унифицировать информацию и упрощает сравнение свойств сорбционных материалов. Однако применение таких моделей для многокомпонентных растворов не учитывает важный фактор взаимного влияния ионов металлов, что создает большую погрешность обработки. Для изучения систем, приближенных по составу к реальным объектам, в существующие уравнения изотерм сорбции вводятся дополнительные параметры, однако частично эти уравнения основаны на результатах исследования индивидуальных систем. Также полобное усложнение уравнений требует математических использования математических программ, делающих подбор значений параметров возможным.

### 1.4 Кинетика сорбции ионов металлов комплексообразующими сорбентами

Известно, что процесс сорбции можно подразделить на несколько стадий: диффузия ионов металлов в неподвижном слое жидкости, окружающем зерно сорбента (пленочная или

внешняя диффузия), диффузия ионов металлов в структуру сорбента (гелевая или внутренняя диффузия), взаимодействие с функциональными группами сорбента (хемосорбция), диффузия вытесненных противоионов из внутренних зон зерна сорбента к периферии (внутренняя диффузия), диффузия этих ионов в фазу раствора (внешняя диффузия) [97–100]. Суммарная скорость процесса сорбции зависит от скорости самой медленной стадии, поэтому необходимым является определение скорость-лимитирующего этапа. В процессе сорбции этот этап может меняться, например, по мере заполнения активных центров сорбента ионами металлов.

Математическое представление о кинетике сорбции строится, в первую очередь, на исследованиях Г. Е. Бойда и его коллег, которые произвели анализ кинетики ионного обмена и успешно применили концепцию диффузионного слоя к процессам ионного обмена [101]. Скорость обмена определяется наиболее медленным процессом. Все факторы, которые увеличивают диффузионный поток в зерне и уменьшают диффузионный поток в пленке, благоприятствуют пленочной кинетике и наоборот. Например, при обмене в концентрированных растворах в общем случае имеет место гелевая кинетика.

Для оценки вклада внешней и внутренней диффузии в процесс сорбции экспериментальные кинетические зависимости представляют в координатах уравнений Бойда-Адамсона [102]. Для внешнедиффузионных процессов кинетическая кривая должна быть линейной, если представить ее в координатах  $-\ln(1 - F)$  от t, (где t – время, F – степень достижения равновесия в системе, рассчитываемая как  $F = a_t/a_e$ , где  $a_t$  – количество сорбированного вещества в момент времени t, ммоль/г;  $a_e$  – количество сорбированного вещества в момент времени t, ммоль/г;  $a_e$  – количество сорбированного вещества в систем, ммоль/г), и выходящей из начала координат. Для процессов, характеризующих внутреннюю диффузию, кривая, построенная в координатах F от  $t^{1/2}$ , должна быть линейна на начальном участке [97, 103].

На практике разделить эти 2 процесса бывает затруднительно, поэтому говорят о смешанном диффузионном характере сорбции, при котором вначале определяющей является внешняя диффузия, а затем решающая роль отводится внутренней, как, например, при сорбции ионов платины (IV) хитозаном, сшитым глутаровым альдегидом [104]. При исследовании сорбционных свойств полимера, модифицированного тиольными и карбоксильными группами, по отношению к ионам меди (II) и серебра (I) установлено, что извлечение ионов металлов подразделяется на 2 стадии: первая характеризуется высокой скоростью взаимодействия, относится к внешней диффузии и длится меньше 5 минут, вторая к более медленной внутренней диффузии, однако это деление условно, в целом сорбция ограничена диффузией ионов металлов к функциональным группам сорбента [105].

В работе [106] установлено, что сорбция палладия (II) сорбентом на основе *N*, *N*, *N*', *N*'тетра-(2-этилгексил)-дитиодигликольамида протекает по схожему с предыдущим примером механизму: выделена стадия массопереноса, относящаяся к диффузии ионов металла к поверхности сорбента, во второй стадии скорость определяется процессом внутренней диффузии ионов металлов к функциональным группам сорбента.

В работе [10] предложен следующий алгоритм определения лимитирующей стадии: на основании зависимости для внутренней диффузии (F –  $t^{1/2}$ ) определить наличие вклада диффузии, а по виду кривой (имеется ли мультилинейность), оценить влияние как гелевой, так и пленочной диффузии. Далее необходимо проверить применимость уравнений химической кинетики и по величине коэффициентов корреляции выбрать наиболее подходящую модель.

В случае ионообменников принято пренебрегать скоростью протекания химической реакции, поскольку она высока, и ионный обмен не может являться скорость-определяющей стадией [101]. Однако, когда в составе сорбентов присутствуют функциональные группы, способные вступать в реакции комплексообразования с ионами металлов, в том числе, с образованием хелатных комплексных соединений, необходимым шагом при интерпретации подобных экспериментальных данных является выявление вклада стадии химического взаимодействия [1]. К наиболее распространенным моделям для описания химической кинетики относятся уравнения псевдо-первого порядка, псевдо-второго порядка и Еловича [98].

Сорбцию ионов металлов из жидкой фазы в твердую можно представить как обратимый процесс с установлением равновесия между раствором и сорбентом. При условии отсутствия протекания сорбции в начальный момент времени, уравнение модели псевдо-первого порядка в дифференциальной и интегральной форме имеет следующий вид [107]:

$$\frac{da_{\rm t}}{d{\rm t}} = k_1 \cdot (a_{\rm e} - a_{\rm t}),\tag{1.17}$$

$$a_{\rm t} = a_{\rm e} (1 - e^{-k_1 t}), \tag{1.18}$$

где  $a_e$  и  $a_t$  – количество сорбированного металла на единицу массы сорбента в состоянии равновесия и в момент времени t (мин), соответственно, ммоль/г;  $k_1$  – константа скорости сорбции модели псевдо-первого порядка, мин<sup>-1</sup>.

Формально, уравнение (1.18) совпадает с уравнением для пленочной диффузии, однако это означает, что протеканию химической реакции предшествует диффузия ионов металлов в пленке к сорбенту. Отличие этих моделей в том, что пленочная диффузия в большей степени зависит от скорости перемешивания, а также ее влияние на скорость сорбции возможно только на начальном этапе [10].

Данное уравнение (1.18) частично носит экспериментальный характер. Его отличия от модели первого порядка заключаются в следующем: величина  $k_1 \cdot (a_e - a_t)$  не представляет

количество незанятых сорбционных центров, а  $\ln a_e$  не соответствует наклону графика  $\ln(a_e - a_t)$  от t [108 – 109]. Эти отклонения находят отражение в условности константы скорости уравнения псевдо-первого порядка, на самом деле эта константа является комбинацией констант скорости сорбции ( $k_a$ ) и десорбции ( $k_d$ ). Параметр  $k_1$  прямолинейно зависит от начальной концентрации исследуемого компонента ( $k_1 = k_a \cdot C_0 + k_d$ ). Таким образом из значений наклона и отрезка графика зависимости  $k_1$  от  $C_0$  можно определить константы скорости сорбции и десорбции, соответственно [110].

Модель псевдо-второго порядка основана на предположении о протекании химической реакции между сорбатом и сорбентом, ее уравнение имеет следующий вид:

$$a_{t} = \frac{t}{\frac{1}{k_{2} \cdot a_{e}^{2}} + \frac{t}{a_{e}}},$$
(1.19)

где  $k_2$  – константа скорости сорбции модели псевдо-второго порядка, г·(ммоль·мин)<sup>-1</sup>.

Предполагается, что взаимодействие протекает в стехиометричном соотношении 1:1, и реакция имеет второй порядок [10, 107]. Уравнение хорошо описывает экспериментальные данные при невысокой начальной концентрации ионов металлов. В отличие от модели псевдопервого порядка, константа скорости сорбции  $k_2$  имеет сложную зависимость от начальной концентрации сорбата:  $k_2 = C_0/(a \cdot C_0 + b)$ , где a, b – корректирующие параметры [107, 110]. Используя значения параметров, полученных при математической обработке экспериментальных данных уравнением модели псевдо-второго порядка, можно рассчитать начальную скорость сорбции h (мг·(ммоль·мин)<sup>-1</sup>) [111]:

$$h = k_2 \cdot a_e^2. \tag{1.20}$$

Третья рассматриваемая модель – уравнение Еловича – подходит для описания систем, в которых химическая реакция протекает на гетерогенных энергетически неоднородных поверхностях. Причем энергия может изменяться в процессе заполнения активных центров сорбента ионами металлов. Уравнение Еловича имеет следующий вид [103, 112]:

$$a_t = \frac{1}{\beta} \cdot \ln(1 + \alpha \cdot \beta \cdot t), \qquad (1.21)$$

где α – начальная скорость сорбционного процесса, г·(ммоль·мин)<sup>-1</sup>; β – константа уравнения Еловича, соответствующая степени занятости поверхности сорбента и энергии активации хемосорбции, г/ммоль.

Исследование кинетики сорбции ионов палладия (II) сорбентом на основе *N*, *N*, *N*', *N*'тетра-(2-этилгексил)-дитиодигликольамида показало, что экспериментальные интегральные кинетические кривые хорошо описываются как уравнением псевдо-первого, так и псевдовторого порядков, что указывает на наличие химической реакции между ионами палладия (II) и функциональными группами сорбента [106]. Авторы работы сравнивают полученные результаты обработки и значения равновесной сорбции, и, поскольку значение, определенное моделью псевдо-второго порядка, ближе к экспериментальному, ей было отдано предпочтение. Значение начальной скорости сорбции составило 0.54 мг·г<sup>-1</sup>/мин.

В работе [113] сорбцию ионов палладия (II) полиакрилонитрилом, модифицированным тиомочевиной и сшитым глутаровым альдегидом, моделировали уравнениями псевдо-первого, псевдо-второго порядка и диффузионной кинетики, среди них модель псевдо-первого порядка наилучшим образом описывает экспериментальные данные, что указывает на влияние диффузии на сорбцию на начальном этапе. Эти данные подтверждаются величиной энергии активации, рассчитанной при помощи уравнения Аррениуса и экспериментальных данных, полученных при разных температурах. Ее значение составило 16.59 кДж/моль, что является пограничным значением между диффузионным (4-13 кДж/моль) и смешанным (20-35 кДж/моль) процессами.

По значению энергии активации также проверена применимость модели псевдо-второго порядка для описания сорбции золота (III) и палладия (II) хитозаном, модифицированным Lлизином [79]. Начальные скорости сорбции палладия (II) и золота (III) составили 5.40 и 2.07 мг·г<sup>-1</sup>/мин, соответственно. Установлено, что экспериментальные данные коррелируют с величиной равновесной сорбции, определенной в результате математической обработки. Поскольку именно модель псевдо-второго порядка наилучшим образом описывает экспериментальные кинетические кривые, авторы предполагают, что сорбция ионов благородных металлов на хитозане протекает за счет комплексообразования с сорбентом, а скорость массообмена достаточно высока, чтобы ею пренебречь. Эти выводы косвенно подтверждают значения энергии активации: 9.59 и 16.29 кДж/моль для ионов палладия (II) и золота (III), соответственно.

При исследовании кинетики сорбции ионов серебра (I) композитом на основе хитозана, полидопамина и магнитной золы установлено, что процесс наилучшим образом описывает модель Еловича [54]. Авторы объясняют это сложным строением поверхности исследуемого сорбента, с которой ионы серебра (I) образуют химическую связь.

В результате комплексного исследования сорбции палладия (II) полисилоксанами, модифицированными амино- и тиокарбамидными группами, установлен сложный характер сорбционного процесса [33]. Показано, что равновесие в системе достигается за 120 мин контакта фаз, при этом процесс сорбции лимитируется скоростью протекания химической реакции и описывается уравнением псевдо-второго порядка. Однако при малых значениях времени контакта фаз на стадию химического взаимодействия накладываются процессы диффузии ионов сорбата, что выявлено при помощи расчета коэффициентов диффузии по полученным зависимостям в координатах F от  $t^{1/2}$ .

Статистически среди исследуемых моделей чаще всего для описания сорбции ионов металлов комплексообразующими сорбентами подходит уравнение Ленгмюра (среди моделей изотерм сорбции), и модель псевдо-второго порядка (для моделирования интегральных кинетических кривых) [5, 79-82, 87-88, 104, 114-117]. Рассматривая процесс сорбции ионов комплексообразующими сорбентами логично металлов предположить образование комплексных соединений, соответствующих которое описывается как химическое взаимодействие уравнением псевдо-второго порядка. К тому же, из-за особенностей строения сорбентов при образовании комплексных соединений для удовлетворения координационных потребностей ионов металлов возникновение полимолекулярного слоя затруднено, поэтому изотермы сорбции хорошо описываются уравнением Ленгмюра, основанным на мономолекулярном взаимодействии, а кинетические кривые – уравнением псевдо-второго порядка из-за взаимодействия ионов металлов с функциональными группами сорбента в соотношении 1:1.

# 1.5 Динамическое концентрирование ионов металлов на комплексообразующих сорбентах

Сорбция ионов металлов сорбентом в динамических условиях при помощи концентрирующего патрона все чаще применяется благодаря экспрессности и возможности разделения компонентов раствора [46]. Для описания динамики сорбции используются различные математические модели, наиболее широко применяемыми являются модели Томаса, Адамса–Бохарта, Юна–Нельсона [118–119]. Математическая обработка выходных динамических кривых сорбции позволяет определить ряд важных параметров: емкость колонки, константу скорости сорбции, время выхода 50 % сорбата и др.

В 1920 году модель Адамса-Бохарта была предложена для описания динамической сорбции хлора на активированных углях. Изначально предложенное для сорбции газов, уравнение впоследствии было распространено и на жидкую фазу путем замены давления на концентрацию. Модель основана на следующих предположениях: концентрация выходящего из колонки с сорбентом раствора должна быть значительно меньше начальной ( $C \ll C_0$ ); когда время стремится к бесконечно большой величине, значение сорбции стремится к максимальной сорбционной емкости; скорость сорбции ограничена стадией внешней диффузии [120 – 121]. Исходя из первого условия, уравнение используют для описания начального участка динамической кривой [118, 122 – 123]. Данная модель предполагает, что равновесие в системе «раствор иона металла – сорбент» не устанавливается мгновенно. Как следствие, скорость сорбции пропорциональна остаточной емкости сорбента и концентрации сорбата.

Уравнение данной модели имеет вид:

где

$$\ln \frac{C}{C_o} = K_{AB} \cdot C_o \cdot t - K_{AB} \cdot N_o \cdot \frac{Z}{U_o}, \qquad (1.22)$$

где  $C_o$  – концентрация исследуемого металла в исходном растворе, мг/дм<sup>3</sup>; C – концентрация исследуемого металла в порции выходящего раствора, мг/дм<sup>3</sup>;  $K_{AB}$  – константа скорости адсорбции Адамса-Бохарта, описывающая массоперенос из жидкой в твердую фазу, дм<sup>3</sup>/(ммоль ч); t – время, ч;  $N_o$  – динамическая емкость колонки, мг/дм<sup>3</sup>; Z – высота колонки, см;  $U_o$  – линейная скорость потока, см/ч (определяется как отношение объемной скорости потока в см<sup>3</sup>/мин к площади сечения патрона, см<sup>2</sup>).

Модель Томаса была описана в 1944 году в работе [124], предлагающей математическое описание ионного обмена на цеолитах. В настоящее время данное уравнение является наиболее широко используемым для описания динамики сорбции [118, 125]. Модель основана на уравнении кинетики второго порядка и предполагает, что сорбция лимитируется не только химической реакцией, но и скоростью массопереноса на границе раздела фаз с учетом влияния обратной реакции десорбции. Модель Томаса описывается следующим выражением:

$$\ln(\frac{C_o}{C} - 1) = \frac{K_{Th} \cdot Q_o \cdot g}{v} - K_{Th} \cdot C_o \cdot t, \qquad (1.23)$$

где  $C_o$  – концентрация исследуемого металла в исходном растворе, мг/дм<sup>3</sup>; C – концентрация исследуемого металла в порции выходящего раствора, мг/дм<sup>3</sup>;  $K_{Th}$  – константа скорости Томаса, дм<sup>3</sup>/(ммоль ч);  $Q_o$  – максимальное извлечение иона металла граммом сорбента, мг/г; v – скорость потока, см<sup>3</sup>/ч; g – масса сорбента в колонке, г; t – время, ч.

Примечательно, что уравнение Адамса-Бохарта может быть записано в схожем с моделью Томаса виде [126]:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = \frac{K_{AB} \cdot N_0 \cdot Z}{U_0} - K_{AB} \cdot C_0 \cdot t.$$
(1.24)

В работе [127], посвященной математическому сравнению этих моделей, указывается на идентичность уравнений (1.23) и (1.24), и авторы выводят более общий вид уравнения Томаса:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{J(\left(\frac{n}{r}\right), nT)}{J\left(\left(\frac{n}{r}\right), nT\right) + \left[1 - J\left(n, \left(\frac{nT}{r}\right)\right)\right] \exp\left[\left(1 - \left(\frac{1}{r}\right)\right)(n - nT)\right]},$$

$$r = 1 + b \cdot C_0; \ n = \frac{\rho_{\rm p} \cdot q_{\rm m} \cdot k_T \cdot Z \cdot (1 - \varepsilon)}{\varepsilon \cdot \upsilon}; T = \frac{\varepsilon \cdot \left(\left(\frac{1}{b}\right) + C_0\right)}{\rho_{\rm p} \cdot q_{\rm m} \cdot (1 - \varepsilon)} \cdot \left(\frac{\upsilon \cdot t}{Z} - 1\right);$$

$$J(x, y) = 1 - \int_0^x \exp(-y - \tau) \cdot I_0 \cdot \left(2\sqrt{y \cdot \tau}\right) d\tau,$$
(1.25)

где  $q_{\rm m}$  – емкость сорбента, мг/г;  $k_{\rm T}$  – константа скорости Томаса, см<sup>3</sup>/мг·с;  $I_0$  – функция Бесселя нулевого порядка первого рода; Z – общая длина колонки, см;  $\varepsilon$  – объем колонки, см<sup>3</sup>;  $\rho_{\rm p}$  – кажущаяся плотность сорбента, г/см<sup>3</sup>.

Модель Адамса-Бохарта подходит для описания систем квази-химическим выражением скорости, в то время как модель Томаса предполагает выражение скорости псевдо-второго порядка. Обе модели пренебрегают сопротивлением при массопереносе и осевым рассеиванием. В случае, когда описываемая кривая близка к идеальному виду, уравнение Томаса (1.25) переходит в уравнение Адамса-Бохарта (1.24), поэтому авторы предлагают рассматривать уравнение Адамса-Бохарта как частный случай модели Томаса, настаивая на применении уравнения (1.25). Однако в литературе в качестве основных форм моделей Томаса и Адамса-Бохарта приняты (1.23) и (1.22), соответственно.

Модель Юна–Нельсона была представлена в 1984 году; она основана на предположении, что скорость уменьшения вероятности сорбции для каждой молекулы сорбата пропорциональна вероятности сорбции и вероятности прохода сорбата через колонку с сорбентом. Модель Юна-Нельсона является не только наиболее простой по сравнению с остальными моделями, но также не требует данных, касающихся характеристик сорбата, сорбента или физических параметров колонки [121, 128]. Уравнение описывается следующим выражением:

$$\ln \frac{C}{C_o - C} = K_{YN} \cdot t - K_{YN} \cdot \tau , \qquad (1.26)$$

где  $C_o$  – концентрация исследуемого металла в исходном растворе, мг/дм<sup>3</sup>; C – концентрация исследуемого металла в порции выходящего раствора, мг/дм<sup>3</sup>;  $K_{YN}$  – константа скорости Юна-Нельсона, 1/ч;  $\tau$  – время, требуемое для выхода из колонки 50 % сорбата, ч; t – время, ч.

Обработка экспериментальных динамических выходных кривых математическими моделями носит практический характер. Благодаря полученным параметрам можно спрогнозировать внешний вид динамических кривых в зависимости от таких факторов, как высота колонки, исходная концентрация ионов металлов, скорость пропускания раствора, и подобрать подходящий режим работы без дополнительных исследований в дальнейшем.

Так, например, были получены динамические выходные кривые сорбции мышьяка (III) материалом на основе цемента, покрытого оксидом железа при разных условиях [129]. Авторы исследовали влияние высоты колонки (10-30 см), начальной концентрации мышьяка (III) (0.5-2.7 мг/дм<sup>3</sup>) и скорости пропускания раствора (4.3-12 см<sup>3</sup>/мин), а затем провели математическое моделирование полученных данных уравнениями Томаса, Юна-Нельсона, а также двумя менее известными моделями – моделью массопереноса, основанной на предварительно полученной изотерме сорбции мышьяка (III), моделью исследования времени прохождения через колонку (BDST-модель). Установлено, что эффективность сорбции мышьяка (III) цементом, покрытым

оксидом железа, возрастает с уменьшением скорости пропускания раствора и увеличением высоты колонки. В результате обработки модели Томаса и Юна-Нельсона выбраны как наиболее подходящие для моделирования экспериментальных кривых с учетом полученных значений параметров.

В работе [130] исследовали сорбцию свинца (II) сорбентом на основе высушенной мякоти душистого перца в динамических условиях. Соответствующие динамические выходные кривые, полученные при разных начальных условиях (скорость пропускания раствора 20-40 см<sup>3</sup>/мин, высота колонки 8-15 см, начальная концентрация ионов свинца (II) 15-25 мг/дм<sup>3</sup>), были обработаны математически уравнениями Томаса, Адамса-Бохарта, Юна-Нельсона, BDST-моделью и моделью массопереноса. Показано, что модель Адамса-Бохарта наилучшим образом описывает экспериментальные данные, однако коэффициенты корреляции уравнениям Томаса и Юна-Нельсона достаточно высоки ( $R^2 = 0.997$ ), а значения рассчитанной емкости и времени полу-выхода достаточно близки к экспериментально полученным, поэтому они также были использованы для моделирования. Авторы отметили схожесть значений полученных из разных уравнений параметров и выбрали для дальнейшего применения следующие их них: константу скорости и емкость сорбента в разных единицах измерения. Эти данные будут использованы для дальнейшего подбора оптимальных условий сорбции ионов свинца (II) исследуемым сорбентом.

Авторы работы [131] при исследовании сорбции ионов хрома (III) сорбентом на основе сосновой коры в динамических условиях попытались выявить зависимость величины сорбции и времени от высоты колонки и линейной скорости пропускания раствора при помощи набора экспериментальных кривых и статистического программного обеспечения Statistica 7. Установлено, что на значение сорбции большее влияние оказывает высота колонки, а на время выхода кривой на насыщение – как высота колонки, так и линейная скорость пропускания. Полученные уравнения квадратичного вида хорошо соответствуют экспериментальным данным при достаточно больших высотах колонки (7.5 и 5 см), в то время как ее уменьшение до 2.5 см приводит к возрастанию погрешности. Пользуясь выведенными уравнениями, авторы определили оптимальные условия сорбции ионов хрома (III) сорбентом на основе сосновой коры: высота колонки – 6.5 см, линейная скорость пропускания – 9.62·10<sup>-2</sup> см/с. Проведена математическая обработка экспериментальных динамических кривых сорбции ионов хрома (III) исследуемым материалом моделями Адамса-Бохарта, Томаса и Юна-Нельсона. Установлено, что наилучшим образом полученные экспериментальные зависимости при высоких начальных концентрациях хрома (III) и скорости потока описываются моделями Адамса-Бохарта, Томаса и Юна-Нельсона, а не статистическими уравнениями, полученными при использовании соответствующего программного обеспечения.
Исследована сорбция ионов меди (II) и серебра (I) сульфоэтилированными хитозанами с разными степенями модифицирования из растворов сложного состава в динамических условиях с применением математического моделирования полученных кривых уравнениями Юна-Нельсона, Томаса и Адамса-Бохарта [132]. Установлено, что скорость сорбции ионов меди (II) и серебра (I) сульфоэтилированным хитозаном возрастает с увеличением степени модифицирования, а, соответственно, время 50 % выхода сорбата – уменьшается. На примере сравнения коэффициентов корреляции, а также экспериментального значения емкости сорбента и теоретически рассчитанных показано, что модель Томаса описывает экспериментальные данные лучше, чем модель Адамса-Бохарта, которая немного завышает величину параметра.

Динамические выходные кривые сорбции ионов свинца (II), меди (II) и никеля (II) хитозаном, покрытым бентонитом, полученные для многокомпонентных растворов при начальной концентрации ионов металлов 50-200 мг/дм<sup>3</sup>, высоте колонки 1.0-3.0 см и скорости пропускания 0.4-1.0 см<sup>3</sup>/мин, обработаны математически моделями Адамса-Бохарта, Томаса и Юна-Нельсона [133]. Установлено, что повышение скорости пропускания приводит к увеличению констант скорости всех моделей, в то время как значения параметров емкости и времени уменьшаются. Данное обстоятельство означает, что стадия внешнего массопереноса преобладает на начальном участке сорбции. При увеличении высоты колонки увеличивается время прохождения раствора через нее, благодаря чему возможна миграция ионов металлов и образование комплексных соединений на поверхности сорбента с его функциональными группами.

После рассмотрения многообразия различных уравнений для моделирования экспериментальных данных, как изотерм сорбции, интегральных кинетических кривых, так и динамических выходных кривых сорбции встает вопрос о том, как выбрать модель, описывающую ту или иную зависимость наилучшим образом. Статистически наиболее распространенными моделями для описания сорбции ионов металлов комплексообразующими сорбентами являются рассмотренные выше, однако и среди них бывают очень близкие аппроксимации.

#### 1.6 Верификация обработки математическими моделями

До широкого распространения компьютерных технологий моделирование экспериментальных данных было непростой задачей даже для однокомпонентных систем, которую решали путем применения уравнений в линейной форме, находя по величине отрезка и наклона значения неизвестных параметров. Такой способ моделирования, хотя и реже, встречается до сих пор, при обработке как изотерм сорбции, так и кинетических кривых [3,

134 – 137]. Однако перевод экспериментально полученных кривых в линейную форму приводит к возрастанию погрешности, как показано в работах [138-141]. Уравнение модели изотермы сорбции в линейном виде предполагает, что множество экспериментальных точек подчиняется распределению Гаусса, и величина погрешности одинакова для каждого полученного значения. Однако равновесное состояние редко описывается линейными формами изотерм сорбции, и распределение погрешности изменяется после принудительного представления экспериментальных данных в линейном виде. В результате распределение погрешности относительно оси ординат не зависит от соответствующего распределения оси абсцисс. Эта разница приводит к различию в определении значений параметров при использовании разных линейных форм уравнения одной и той же модели, например, Ленгмюра [139, 141]. Следовательно, сравнение данных с моделями в линейной форме возможно только в том случае, когда экспериментальные данные также изначально линейны. Поэтому в настоящее время рекомендуется использовать специальное математическое программное обеспечение и проводить расчет теоретических моделей непосредственно самих нелинейных кривых.

Самым простым способом оценить, насколько хорошо та или иная математическая модель описывает экспериментальные данные, является расчет значения коэффициента корреляции  $(R^2)$ , получаемого при проведении математического моделирования. Коэффициент корреляции рассчитывается следующим образом [139]:

$$R^{2} = \frac{\sum (q_{e,pac} - \overline{q_{e,skc}})^{2}}{\sum (q_{e,pac} - \overline{q_{e,skc}})^{2} + \sum (q_{e,pac} - q_{e,skc})^{2}},$$
(1.27)

где  $q_{e, jskcn}$ ,  $q_{e, pac}$  – значение концентрации иона металла в твердой фазе, полученное из экспериментальных данных и посредством математического моделирования, соответственно, ммоль/г;  $\overline{q_{e, pac}}$ .- среднее значение из  $q_{e, pac}$ , ммоль/г.

То уравнение, коэффициент корреляции которого ближе к 1, наилучшим образом описывает поведение имеющейся системы. Этот способ наиболее распространен, так как при математическом моделировании при помощи компьютерных технологий коэффициент корреляции рассчитывается автоматически [13, 74, 77, 79 – 82, 140 – 141]. Однако часто бывает, что коэффициенты корреляции лежат в близких пределах для нескольких моделей, имеющих при этом разный физический смысл, поэтому необходимы дополнительные способы верификации математической обработки. В таблице 1.3 приведены наиболее распространенные уравнения для расчета погрешности проведенного моделирования.

Расчет суммы квадратов ошибки является вторым по популярности способом проверки приемлемости модели после коэффициента корреляции. Главный недостаток этого критерия: в области высоких концентраций способ проверки работает лучше, поскольку ошибка увеличивается, так же как и ее квадрат [142]. Сумма абсолютной погрешности имеет тот же недостаток. Гибридная функция дробной ошибки была выведена авторами при попытке улучшить соответствие суммы квадратов ошибки при низких концентрациях. Изменения заключаются в делении суммы квадратов на измеренную величину параметра, а также полученное уравнение включает в себя число степеней свободы системы [143].

Уравнение средней относительной ошибки разрабатывали с целью уменьшить дробное распределение ошибки во всем исследуемом диапазоне концентраций, оно характеризует положительные и отрицательные отклонения экспериментальных данных [144]. Процентное стандартное отклонение Марквада схоже с модифицированным средним геометрическим распределением ошибок, в уравнение которого добавлено число степеней свободы системы [145].

Название	Уравнение
Сумма квадратов ошибки (ERRSQ/SSE)	$\sum_{i=1}^{n} (q_{e,pac} - q_{e, \exists KC})_{i}^{2}$
Гибридная функция дробной ошибки (HYBRID)	$\frac{100}{n-p} \sum_{i=1}^{n} \left[ \frac{\left(q_{\mathrm{e},\mathrm{3KC}} - q_{\mathrm{e},\mathrm{pac}}\right)^{2}}{q_{\mathrm{e},\mathrm{3KC}}} \right]$
Средняя относительная ошибка (ARE)	$\frac{100}{n} \sum_{i=1}^{n} \left  \frac{q_{e,\text{pac}} - q_{e,\text{экс}}}{q_{e,\text{экс}}} \right $
Сумма абсолютной погрешности (EABS)	$\sum_{i=1}^{n}  q_{e,\text{pac}} - q_{e,\text{экс}} $
Процентное стандартное отклонение Марквада (MPSD)	$100 \cdot \sqrt{\frac{1}{n-p} \sum_{i=1}^{n} \left(\frac{q_{e, \exists KC} - q_{e, pac}}{q_{e, \exists KC}}\right)^2}$
Критерий $\chi^2$	$\sum_{i=1}^{n} \frac{(q_{\mathrm{e,pac}} - q_{\mathrm{e,əkc}})^2}{q_{\mathrm{e,pac}}}$

Таблица 1.3 – Уравнения для расчета погрешности математического моделирования [76]

Примечание –  $q_{e, эксп}$ ,  $q_{e, pac}$  – значение концентрации иона металла в твердой фазе, полученное из экспериментальных данных и посредством математического моделирования, соответственно, ммоль/г; n – общее количество экспериментальных точек; p – число параметров в уравнении.

Таким образом, можно заключить, что для успешного моделирования экспериментальных данных следует использовать оригинальные экспериментальные кривые, т.к. это не снижает точность обработки, в отличие от перевода применяемых уравнений в линейную форму и построения графика прямой типа y=k·x+b. Распространенный способ сравнения моделей при помощи коэффициента корреляции подходит для сравнения моделей между собой, но для выбора модели, описывающей экспериментальные данные наилучшим образом, можно вывести следующий алгоритм:

1) при помощи одной из исследуемых моделей изотерм сорбции или кинетики рассчитать неизвестные параметры выбранным набором уравнений ошибок;

2) сравнить полученные значения параметров по величине ошибки, выбрать ту модель, которая дает меньшую погрешность, если их несколько – усреднить значения параметров.

#### 1.7 Постановка задачи исследования

Комплексное исследование различных свойств новых сорбционных материалов является необходимым этапом, предшествующим их внедрению в практику процессов разделения и концентрирования. Существующие сорбенты могут характеризоваться высокой селективностью сорбции микроколичеств ионов металлов либо высокой емкостью по ионам металлов (такие материалы чаще всего используются для группового концентрирования элементов). Воплотить оба этих качества в одном сорбенте – чрезвычайно сложная задача. При этом важно отметить, что свойства сорбентов во многом определяются природой их матрицы. Так, использование в качестве матрицы полиэтиленимина, содержащего в своем составе большее количество аминогрупп, позволяет формировать высокоемкостные материалы. В противоположность этому сорбенты на основе хитозана, отличающиеся относительно большой массой элементарного звена полимера, обладают более высокой селективностью по отношению к отлельным ионам металлов.

Выявление закономерностей влияния природы аминополимерной матрицы на селективность сорбции является важной задачей с точки зрения возможности направленного синтеза функционализированных материалов с заданными свойствами. Другим важным аспектом исследования физико-химических свойств сорбентов по отношению к ионам металлов является выявление их взаимного влияния при сорбции. Это определяет необходимость изучения селективности процесса В условиях конкурентной сорбции – т.е. ИЗ многокомпонентных растворов. Для обработки получаемых в этом случае зависимостей большинство авторов используют математические модели, не учитывающие взаимное влияние ионов металлов. Поэтому более подробного исследования требует вопрос о правомерности использования подобных уравнений. Можно предположить, что математическое описание равновесия сорбции с использованием моделей, включающих в себя параметры взаимодействия ионов металлов друг с другом, позволит получить более надежные значения различных количественных характеристик сорбционного процесса.

В Институте органического синтеза УрО РАН синтезированы сорбенты на основе сульфоэтилированных аминополимеров: хитозана и полиэтиленимина. Ранее установлено [132, 146], что рост степени модифицирования хитозана приводит к значительному увеличению селективности сорбции серебра (I) по отношению к меди (II). Настоящая работа продолжает исследование свойств модифицированных аминополимеров, проводимое на кафедре аналитической химии и химии окружающей среды ИЕНиМ Уральского федерального университета, и предполагает дальнейшее развитие данного направления, во-первых, за счет

расширения спектра исследуемых ионов металлов и аминополимерных матриц, во-вторых, за счет учета процессов конкурентной сорбции при математическом моделировании равновесия.

Таким образом, <u>целью настоящего исследования</u> является выявление физико-химических закономерностей извлечения ионов благородных и сопутствующих им в различных объектах ионов металлов материалами на основе сульфоэтилированных аминополимеров – полиэтиленимина и хитозана – в зависимости от степени их модифицирования и условий проведения сорбции, для достижения которой решались следующие задачи:

1) определение констант диссоциации функциональных групп в составе мономерных аналогов исследуемых сорбентов – производных таурина и несшитых сульфоэтилированных полиэтилениминов, а также констант устойчивости комплексных соединений, образуемых ими с ионами металлов;

2) определение констант диссоциации функциональных групп в составе материалов на основе сульфоэтилированных полиэтилениминов, их степени набухания, статической и динамической обменных емкостей по гидроксид-ионам;

3) установление закономерностей сорбции ионов серебра (I) и меди (II) сорбентами на основе сульфоэтилированных полиэтиленимина и хитозана из растворов сложного состава; построение изотерм сорбции ионов металлов и проведение их анализа на соответствие известным теоретическим моделям, используемым для описания сорбции из однокомпонентных и многокомпонентных растворов;

4) выявление закономерностей влияния степени сульфоэтилирования и природы аминополимерной матрицы на сорбцию золота (III), палладия (II), платины (IV) исследуемыми материалами из растворов различного состава;

5) определение кинетических параметров сорбции золота (III), палладия (II), платины (IV) сульфоэтилированными полиэтиленимином и хитозаном из растворов различного состава; оценка вклада диффузионной и химической кинетики в механизм сорбционного процесса;

6) определение оптимальных условий концентрирования платины (IV), палладия (II), золота (III) сульфоэтилированными аминополимерами в динамических условиях;

7) исследование регенерационных свойств СЭПЭИ и СЭХ, подбор элюента для количественной десорбции ионов металлов с поверхности сорбентов;

 физико-химическое обоснование возможности сорбционно-спектроскопического определения ионов благородных металлов на фоне сопутствующих металлов с использованием исследуемых сорбентов.

#### ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### 2.1 Синтез и идентификация сульфоэтилированных реагентов и аминополимеров

#### 2.1.1 Сульфоэтилированные хитозаны со степенями модифицирования 0.3, 0.5, 0.7, 1.0

*N*-(2-сульфоэтил)хитозан (СЭХ) был синтезирован в Институте органического синтеза УрО РАН под руководством к. х. н. А. В. Пестова путем полимераналогичных превращений хитозана с 2-бромэтансульфонатом натрия (см. рисунки 2.1-2.2) и затем сшит с помощью глутарового альдегида с последующим промыванием дистиллированной водой до pH=7. Подробно синтез, строение и идентификация описаны ранее [147].



Рисунок 2.1 – Полимераналогичные превращения хитозана с 2-бромэтансульфонатом натрия



Рисунок 2.2 – *N*-2-сульфоэтилхитозан, сшитый глутаровым альдегидом (СЭХ)

## 2.1.2 Сульфоэтилированные полиэтиленимины со степенями модифицирования 0.34, 0.58, 0.74

Сульфоэтилированные полиэтиленимины (СЭПЭИ) были синтезированы в Институте органического синтеза УрО РАН под руководством к. х. н. А. В. Пестова. Благодаря первичным и вторичным аминогруппам в составе полиэтиленимина (ПЭИ) реагент проявляет высокую

реакционную способность в реакции аза-Михаэля [148]. Сульфоэтилирование полимера проводили винилсульфонатом натрия по схеме, представленной на рисунке 2.3.

$$\begin{array}{c} + CH_2 - CH_2 - N + \prod_k (CH_2 - CH_2 - NH) + K \\ H_2C \\ NH_2 \end{array} \xrightarrow{CH_2} CH_2 \\ NH_2 \end{array} \xrightarrow{CH_2 = CHSO_3Na} \begin{array}{c} + CH_2 - CH_2 - N + \prod_k (CH_2 - CH_2 - NH) + K \\ H_2C \\ NH_2 - (CH_2 - CH_2 - CH_2 - NH) + K \\ H_2C \\ NH_2 - (CH_2 - CH_2 - CH_2 - H) + K \\ H_2C \\ NH_2 - (CH_2 - CH_2 - H) + K \\ H_2C \\ NH_2 - (CH_2 - CH_2 - H) + K \\ H_2C \\ NH_2 - (CH_2 - CH_2 - H) + K \\ H_2C \\ NH_2 - (CH_2 - CH_2 - H) + K \\ H_2C \\ NH_2 - (CH_2 - H) + K \\ H_2C \\ NH_2 - (CH_2 - H) + K \\ H_2C \\ NH_2 - (CH_2 - H) + K \\ H_2C \\ NH_2 - (CH_2 - H) + K \\ H_2C \\ NH_2 - (CH_2 - H) + K \\$$

Рисунок 2.3 – Сульфоэтилирование полиэтиленимина, где а – степень модифицирования

Состав продукта был подтвержден данными элементного анализа, приведенными в таблице 2.1. Строение сульфоэтилированного полиэтиленимина (СЭПЭИ) было подтверждено данными ИК-Фурье и ЯМР <sup>1</sup>Н спектроскопии в ИОС УрО РАН. Для дальнейшего использования СЭПЭИ в качестве хелатообразующих сорбентов проведено сшивание полимера диглицидиловым эфиром диэтиленгликоля. На рисунке 2.4 показан структурный фрагмент полученного сорбента.

Полимор		Содерж	Степень		
полимер	С	Н	Ν	S	сшивкой
СЭПЭИ 0.34	31.94	7.77	13.27	9.20	-
СЭПЭИ 0.34 сшитый ДЭГ-1*	36.25	7.45	11.48	7.90	0.09
СЭПЭИ 0.58	26.80	6.73	9.47	14.55	-
СЭПЭИ 0.58 сшитый ДЭГ-1	33.35	6.69	8.50	11.64	0.13
СЭПЭИ 0.74	23.60	6.24	7.38	14.77	-
СЭПЭИ 0.74 сшитый ДЭГ-1	29.79	5.84	7.19	13.23	0.11

Таблица 2.1 – Данные элементного анализа сульфоэтилированных полиэтилениминов

\*ДЭГ-1 – диглицидиловый эфир диэтиленгликоля



Рисунок 2.4 – Структурный фрагмент сшивки СЭПЭИ с использованием диглицидилового

эфира диэтиленгликоля

#### 2.1.3 Производные таурина

В лаборатории органических материалов Института органического синтеза им. И. Я. Постовского Уральского отделения РАН под руководством к.х.н. А. В. Пестова были синтезированы следующие производные таурина: *N*-(2-гидроксиэтил) иминодитаурин (R1), 2,2'-(2,3-дигидроксипропил)иминодитаурин (R2), (1,3-дигидрокси-2-метилпропан-2-ил)таурин (R3), 2-((1,3-дигидрокси-2-(гидроксиметил)пропан-2-ил)таурин (R4), *N*-(2-гидроксипропил) иминодитаурин (R5) и *N*,*N*-бис(2-гидроксиэтил)таурин (R6).

#### 2.2 Методики приготовления растворов

Стандартные растворы нитратов меди (II), никеля (II), кобальта (II), цинка (II), кадмия (II), кальция (II), магния (II), стронция (II), бария (II), серебра (I) готовили из соответствующего реактива квалификации «х.ч.» растворением точной навески в дистиллированной/деионизованной воде в мерной колбе соответствующей вместимости. Стандартизацию полученных растворов проводили методом комплексонометрического титрования с визуальной индикацией конечной точки титрования по известным методикам [149]. Рабочие растворы с меньшей концентрацией готовили последовательным разбавлением дистиллированной/деионизованной водой аликвотных частей стандартного раствора.

Вспомогательные растворы (кислот, щелочей, солей, буферных растворов) готовили на дистиллированной/деионизованной воде по методикам, описанным в [150].

Растворы аминополимеров готовили растворением точной навески в известном количестве деионизованной воды.

Растворы золота (III), платины (IV), палладия (II) готовили из навесок соответствующих металлов путем растворения в смеси концентрированных азотной : соляной кислот (1:3) с последующим разбавлением дистиллированной водой до необходимого объема по методикам [150 – 151].

#### 2.3 Используемая аппаратура

Кислотность растворов контролировали при помощи иономера И-160МИ, оснащенного комбинированным стеклянным электродом ЭСК-10601/7.

Концентрации ионов металлов в растворах измеряли методами атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой и атомно-абсорбционной спектроскопии с

пламенной атомизацией на приборах iCAP6500 Duo и Solaar M6 фирмы «Thermo Scientific» соответственно.

Перемешивание растворов осуществляли на перемешивающем устройстве ПЭ 6410М фирмы «Экрос».

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

Взвешивание точных навесок проводили на аналитических весах ED224S-RCE фирмы «Sartorius».

Элементный C,H,N,S-анализ проводили в ИОС УрО РАН на автоматическом анализаторе фирмы «Perkin Elmer».

ИК-спектры отражения регистрировали в ИОС УрО РАН на спектрометре «Spectrum-One».

Спектры ЯМР <sup>1</sup>Н получены в ИОС УрО РАН на спектрометре «Bruker DRX-400».

#### 2.4 Методика атомно-эмиссионного определения ионов металлов

Определение концентрации ионов металлов в растворах до и после сорбции проводили на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой iCAP 6500 фирмы Thermo Electron. Для определения концентрации предварительно строили градуировочный график по стандартным растворам металлов с концентрациями 2.0 и 20.0 мг/см<sup>3</sup>.

Настройки работы спектрометра: параллельных измерений – 3; ввод образцов – распылитель; перистальтический насос: скорость промывки – 50 об/мин, скорость при анализе – 50 об/мин, период успокоения насоса – 5 с; тип капилляра:Tygon Orange / White; расход газа (аргон): поток на распылителе – 0.5 дм<sup>3</sup>/мин, вспомогательный поток – 0.5 дм<sup>3</sup>/мин, охлаждающий поток – 12 дм<sup>3</sup>/мин; обзор спектров – радиальный; длина волны для бария – 233.5 нм; для кальция – 315.8 нм; для кадмия – 326.1 нм; для кобальта – 237.8 нм; для меди – 324.7; для марганца – 259.3 нм; для никеля – 231.6 нм; для цинка – 206.2 нм; для свинца – 283.3 нм; для серебра – 328.0 нм; для стронция – 346.4 нм; для магния – 279.8 нм; для платины – 217.4 нм; для палладия – 340.4 нм.

#### 2.5 Методика атомно-абсорбционного определения ионов металлов

Определение концентрации растворов до и после сорбции проводили на атомноабсорбционном спектрометре Solaar M6 фирмы Thermo Electron с атомизацией в пламени ацетилен-воздух. Для определения концентрации предварительно строили градуировочный график по стандартным растворам металла с концентрациями 1.0, 5.0, 10.0 мг/дм<sup>3</sup>.

Настройки работы спектрометра: расход газа (ацетилена) – 0.9 см<sup>3</sup>/мин; параллельных измерений – 3; время каждого измерения – 4 с; ток лампы – 50%; без фоновой компенсации; длина волны для меди – 324.8 нм, для кобальта – 240.7 нм, для никеля – 232.0 нм, для цинка – 321.9 нм, для кадмия – 228.8 нм, для свинца – 217.0 нм, для серебра – 328.1 нм, для марганца – 279.5 нм, для магния – 285.2 нм, для золота – 242.8 нм, для палладия – 408.73 нм. Ширину поглощающего слоя выбирали в зависимости от необходимого интервала концентраций градуировки.

#### 2.6 Методика проведения сорбционных экспериментов в статических условиях

Для исследования сорбции ионов металлов сульфоэтилированными аминополимерами из растворов различного состава в статических условиях эксперимент проводили методом ограниченного объема. В конические колбы вместимостью 100 см<sup>3</sup> вносили 0.0200 г сорбента с размером зерна 0.100-0.125 мм, добавляли 50.0 см<sup>3</sup> раствора определенной кислотности, содержащего исследуемые ионы металлов, и оставляли при постоянном перемешивании в течение нескольких часов. Далее фазы разделяли фильтрованием и определяли концентрацию ионов металлов методами атомной спектроскопии. Количество сорбируемого вещества, приходящегося на единицу массы сорбента (a, ммоль/г), рассчитывали по формуле:

$$a = \frac{(C_0 - C) \cdot V}{g},\tag{2.1}$$

где  $C_0$  и C – концентрация ионов металлов в растворе до и после сорбции соответственно, моль/дм<sup>3</sup>; V – объем раствора, см<sup>3</sup>; g – масса сорбента, г.

Степень извлечения ионов металлов из растворов (R, %) находили по формуле:

$$R = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \cdot 100\%.$$
 (2.2)

Значение коэффициента распределения ионов металлов (D) рассчитывали по формуле:

$$D = \frac{C_0 - C}{C}.\tag{2.3}$$

Для оценки способности сульфоэтилированных аминополимеров к разделению ионов металлов рассчитывали значение коэффициента селективности (*К*<sub>M1/M2</sub>) по формуле:

$$K_{\rm M1/M2} = \frac{D_{\rm M1}}{D_{\rm M2}},\tag{2.4}$$

где  $D_{M1}$  и  $D_{M2}$  – коэффициенты распределения ионов  $M_1$  и  $M_2$  между раствором и сорбентом соответственно.

Отделенный сорбент промывали дистиллированной водой, высушивали, переносили количественно с фильтра в коническую колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, добавляли 30.0 см<sup>3</sup> раствора регенеранта и оставляли при постоянном перемешивании в течение определенного промежутка времени. Раствор фильтровали и определяли в фильтрате концентрацию ионов металлов методами атомной спектроскопии. Степень десорбции металлов ( $R_{\text{дес}}$ , %) с поверхности сорбентов рассчитывали по формуле:

$$R_{\text{dec}} = \frac{C_{\text{dec}} \cdot V}{a \cdot g} \cdot 100\%, \qquad (2.5)$$

где  $C_{\text{дес}}$  – концентрация ионов металлов после десорбции, моль/дм<sup>3</sup>.

#### 2.7 Методика определения СОЕ сорбентов по гидроксид-ионам

Величину статической обменной емкости по гидроксид-ионам ( $COE_{OH}$ ) для исследуемых сорбентов определяли в статических условиях методом обратного кислотно-основного титрования с потенциометрической индикацией конечной точки титрования. Для этого к навеске сорбента с размером зерна 0.100-0.125 мм (0.1000 г), помещенной в коническую колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, приливали 50.0 см<sup>3</sup> 0.0200 моль/дм<sup>3</sup> раствора хлороводородной кислоты точной концентрации и оставляли на сутки. Затем отбирали аликвотную порцию раствора над сорбентом объемом 10.0 см<sup>3</sup>, помещали в стакан вместимостью 50 см<sup>3</sup>, добавляли 20 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и титровали стандартным раствором гидроксида натрия с потенциометрической индикацией конечной точки титрования. Величину СОЕ рассчитывали по следующей формуле:

$$COE_{OH^{-}} = \frac{C(V_1 - V_2)}{g} \cdot \frac{V_0}{V_{al}},$$
(2.6)

где СОЕ<sub>ОН</sub> – статическая обменная емкость сорбента по гидроксид-ионам, ммоль/г; *С* – молярная концентрация раствора гидроксида натрия, моль/дм<sup>3</sup>; *V*<sub>1</sub> – объем гидроксида натрия, затраченного на титрование 5.0 см<sup>3</sup> стандартного раствора хлороводородной кислоты, см<sup>3</sup>; *V*<sub>2</sub> – объем гидроксида натрия, затраченного на титрование 5.0 см<sup>3</sup> раствора хлороводородной кислоты, провзаимодействовавшей с сорбентом, см<sup>3</sup>; *V*<sub>0</sub> – общий объем стандартного раствора хлороводородной кислоты, добавленной к навеске сорбента, 50.0 см<sup>3</sup>; *V*<sub>al</sub> – объем аликвотной порции раствора хлороводородной кислоты, отобранной для титрования после контакта с сорбентом, 5.0 см<sup>3</sup>; *g* – масса навески сорбента, 0.1000 г.

#### 2.8 Методика определения ДОЕ сорбентов по гидроксид-ионам

Для определения динамической обменной емкости по гидроксид-ионам (ДОЕ<sub>OH</sub>) в патрон вносили навеску сорбента с размером зерна 0.100-0.125 мм (0.1000 г) и пропускали через патрон 50.0 см<sup>3</sup> 0.0200 моль/дм<sup>3</sup> раствор хлороводородной кислоты со скоростью 1 см<sup>3</sup>/мин. Выходящий раствор собирали в химические стаканы вместимостью 50 см<sup>3</sup> порциями по 10.0 см<sup>3</sup>, приливали 20 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и титровали 0.0204 моль/дм<sup>3</sup> раствором гидроксида натрия. Величину ДОЕ рассчитывали по формуле:

$$\mathcal{A}OE_{OH^{-}} = \frac{V_{\phi} \cdot C_0 - \Sigma(V_{\Pi} \cdot C) \cdot 1000}{g},$$
(2.7)

где  $\text{ДОE}_{\text{OH}}^{-}$  – динамическая обменная емкость сорбента по гидроксид-ионам, ммоль/г;  $V_{\phi}$  – общий объем выходящего раствора, пропущенный через сорбент до уравнивания концентраций выходящего и исходного раствора, 50.0 см<sup>3</sup>;  $C_0$  – концентрация исходного раствора, моль/дм<sup>3</sup>;  $V_{\Pi}$  – объем порции выходящего раствора, 10.0 см<sup>3</sup>; C – концентрация хлороводородной кислоты в порции выходящего раствора, моль/дм<sup>3</sup>; g – масса сорбента, 0.1000 г.

#### 2.9 Методика исследования степени набухания сорбентов

Навески сорбентов с размером зерна 0.100-0.125 мм помещали в заранее взвешенный бюкс. Открытый бюкс помещали в эксикатор со стаканом воды. Через определенные промежутки времени взвешивали бюкс с сорбентом. Степень набухания находили по формуле:

$$\alpha_{\rm H} = \frac{m - m_0}{m_0},\tag{2.8}$$

где  $a_{\rm H}$  – степень набухания; *m* – масса сорбента к моменту времени;  $m_0$  – исходная масса сухого сорбента, 0.3000 г.

#### 2.10 Методика проведения сорбционных экспериментов в динамических условиях

Для исследования сорбции ионов металлов сульфоэтилированными аминополимерами в динамических условиях готовили раствор, содержащий исследуемые ионы металлов в различных соотношениях, определенной кислотности. Полученный раствор пропускали со скоростью 2 см<sup>3</sup>/мин через концентрирующий патрон ДИАПАК диаметром 0.5 см с определенным количеством сорбента с размером зерна 0.100-0.125 мм. Выходящий раствор собирали порциями по 10.0 см<sup>3</sup> в мерные колбы вместимостью 50.0 см<sup>3</sup>, доводили до метки дистиллированной водой и измеряли концентрацию ионов металлов методами атомной

спектроскопии, после чего строили выходные динамические кривые в координатах ( $C_0/C - V$ ) и рассчитывали динамическую обменную емкость по формуле:

$$q = \frac{\sum_{i} (C_0 - C_i) \cdot V}{m \cdot M},\tag{2.9}$$

где  $C_{\rm o}$  – исходная концентрация пропускаемого раствора, мг/дм<sup>3</sup>;  $C_{\rm i}$  – концентрация металла в выходящем растворе, мг/дм<sup>3</sup>; V – объем порции пропускаемого раствора, 0.01 дм<sup>3</sup>; m – масса навески сорбента 0.1000 г; M – молярная масса металла, г/моль.

Сорбированные металлы десорбировали с поверхности сорбента пропусканием раствора подходящего регенеранта. Содержание ионов металлов в элюате определяли методами атомной спектроскопии.

#### 2.11 Методика потенциометрических измерений

## 2.11.1 Определение констант диссоциации органических реагентов и констант устойчивости их комплексных соединений с ионами металлов

Исследование кислотно-основных и комплексообразующих свойств органических реагентов проводили из растворов, содержащих 0.01 моль/дм<sup>3</sup> лиганда, в присутствии и отсутствии 0.002 моль/дм<sup>3</sup> иона металла.

Для расчета показателя константы кислотной диссоциации р $K_a$  аминогруппы в составе лиганда использовали уравнение Гендерсона–Гассельбаха (2.10), учитывающее поправки на концентрацию гидроксид-ионов (при pH >10) (2.11) и ионов водорода (при pH <4) (2.12):

$$pK_{a} = pH + lg \frac{[HA]}{[A^{-}]},$$
(2.10)

$$pK_{a} = pH + lg \frac{[HA] + [OH^{-}]}{[A^{-}] - [OH^{-}]},$$
(2.11)

$$pK_{a} = pH + lg \frac{[HA] - [H^{+}]}{[A^{-}] + [H^{+}]},$$
(2.12)

где pH – текущее значение кислотности среды,  $[H^+]$  и  $[OH^-]$  – равновесные концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов, [HA] и  $[A^-]$  – равновесные концентрации протонированной и депротонированной форм реагента соответственно. Рассчитанные в каждой точке титрования значения р $K_a$  усредняли [152].

Для определения констант устойчивости комплексов реагента с ионами металлов состава 1:1 и 1:2 ( $\beta_1$  и  $\beta_2$  соответственно) рассчитывали две функции, [L] и *n* [152]. Здесь [L] –

$$lg[L] = lg([L_0] - [KOH] - [H^+] + [OH^-]) - lg\left(\frac{[H^+]}{K_a}\right),$$
(2.13)

где [L<sub>0</sub>] – концентрация первоначально добавленного лиганда, моль/дм<sup>3</sup>, [KOH] – концентрация щелочи в титруемом растворе, моль/дм<sup>3</sup>, *K*<sub>a</sub> – константа диссоциации лиганда.

*n* – среднее число молекул лиганда, связанных с одним атомом металла, рассчитывается по формуле (2.14):

$$n = \frac{[L_0] - \alpha_{L(H)}[L^*]}{[M_0]},$$
(2.13)

где [M<sub>0</sub>] – общая концентрация металла, свободного или связанного. Значение  $\alpha_{L(H)}$  определяется следующим выражением:

$$\alpha_{\rm L(H)} = \frac{[\rm H^+]}{K_{\rm a}} + 1.$$
(2.14)

Константы устойчивости комплексных соединений рассчитывали по уравнению Ирвинга– Россотти [152] в линеаризованном виде (2.16):

$$\frac{n}{(1-n)[L]} = \beta_1 + \beta_2 \left[\frac{2-n}{1-n}\right][L].$$
(2.15)

# 2.11.2 Определение констант диссоциации сульфоэтилированных аминополимеров, констант устойчивости их комплексов с ионами металлов

Для исследования кислотно-основных и комплексообразующих свойств сульфоэтилированных полиэтилениминов использовали метод кислотно-основного титрования. В начале, в качестве титранта применяли 0.1000 моль/дм<sup>3</sup> раствор хлороводородной кислоты, определяя количество кислоты, эквивалентное общему количеству функциональных аминогрупп полимера. В дальнейшем данный объем кислоты прибавляли к анализируемым растворам, переводя аминогруппы в протонированную форму. Ионную силу растворов поддерживали равной 0.1 моль/дм<sup>3</sup> КСl (KNO<sub>3</sub>). Для определения  $pK_a$  титровали раствор, содержащий 0.0200 г аминополимера, свободным от карбонатов раствором гидроксида калия.

Для определения значений констант устойчивости комплексных соединений полимера с ионами металлов титровали растворы, содержащие 0.0200 г аминополимера и ион исследуемого металлов в концентрациях 5·10<sup>-4</sup> моль/дм<sup>3</sup>. Для каждой серии растворов снимали не менее трех кривых титрования.

Расчет значений показателей кислотной диссоциации функциональных групп сульфоэтилированных полиэтилениминов проводили с использованием модифицированного уравнения Гендерсона-Гассельбаха:

$$pK_a = pH + mlg \frac{1 - \alpha}{\alpha}, \qquad (2.17)$$

где р $K_a$  – показатель константы кислотной диссоциации функциональных групп полимера, m – параметр, связанный с электростатическим взаимодействием функциональных групп в полимере,  $\alpha$  – степень нейтрализации функциональных групп полимера раствором титранта. Величину р $K_a$  определяли по отрезку, отсекаемому прямой на оси ординат в координатах рH-lg((1- $\alpha$ )/ $\alpha$ ) [100].

Для расчета констант устойчивости комплексных соединений ионов металлов состава 1:1 и 1:2 (β<sub>1</sub> и β<sub>2</sub> соответственно) с СЭПЭИ рассчитывали значение функций [L] и *n* по следующим формулам [153]:

$$n = \frac{(\alpha - \alpha_{\circ}) \cdot C_{HL}}{C_M},$$
(2.18)

$$[L] = \frac{C_{HL} - (\alpha - \alpha_{\circ}) \cdot C_{HL}}{\alpha_{L(H)}},$$
(2.19)

где  $C_{\rm M}$  и  $C_{\rm HL}$  – молярные концентрации ионов металла и функциональных групп полимера, соответственно,  $\alpha$  – степень нейтрализации функциональных групп в присутствии ионов металла,  $\alpha_0$  – степень нейтрализации функциональных групп в отсутствии ионов металла,  $\alpha_{\rm L(H)}$  рассчитывается по формуле 2.5.

Строили кривую комплексообразования в координатах n - lg[L]. Логарифмы констант устойчивости определяли как обратные концентрации лигандов в точках n - 0.5.

Также, используя известные значения *n* и [L], методом наименьших квадратов рассчитывали константы устойчивости комплексных соединений по уравнению Бьеррума [152]:

$$\sum_{n=0}^{n=N} (\bar{n} - n) \cdot \beta_{n} \cdot [L^{-}]^{n} = 0.$$
(2.20)

## ГЛАВА З ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА СУЛЬФОЭТИЛИРОВАННЫХ РЕАГЕНТОВ И АМИНОПОЛИМЕРОВ

#### 3.1 Протолитические и комплексообразующие свойства производных таурина

При исследовании селективных свойств сорбентов полезной предшествующей стадией может быть изучение свойств их низкомолекулярных аналогов (когда таковые можно получить в пригодном для исследования виде). По устойчивости образуемых комплексных соединений ионов металлов с подобными аналогами можно сделать выводы о возможности извлечения этих металлов соответствующими сорбентами [1]. Для сульфоэтилированных аминополимеров простейшим мономерным аналогом является таурин – 2-аминоэтансульфоновая кислота. Первые работы по исследованию его кислотно-основных и комплексообразующих свойств появились достаточно давно [154-156]. Его биологическая активность представляет большой интерес, поэтому статьи подобной тематики выходят по нынешний день [157 – 162]. Так, например, производные таурина используют в качестве буферных растворов Гуда (буферных растворов для поддержания физиологических значений рН (6-8)): они отличаются хорошей растворимостью, доступностью, низкой себестоимостью и т.д. [163-166]. Ранее на кафедре аналитической химии и химии окружающей среды института естественных наук и математики УрФУ проведено комплексное изучение кислотно-основных и комплексообразующих свойств таурина, результаты которого использованы в данной работе как наиболее свежие и согласующиеся с другими исследованиями [167].

Поскольку на поверхности исследуемых сорбентов помимо сульфо-, амино- групп могут присутствовать и гидроксоалкильные фрагменты, необходимо исследовать свойства соответствующих производных таурина (структурные формулы представлены в таблице 3.1). Рассчитанные значения показателей констант кислотной диссоциации и устойчивости комплексных соединений реагентов с ионами металлов приведены в таблице 3.2.

По ослаблению основных свойств аминогруппы исследованные соединения можно расположить в следующий ряд:  $\mathbf{R3} > \mathbf{R4} > \mathbf{R6} > \mathbf{R5} > \mathbf{R1} > \mathbf{R2}$ . Рассмотрим влияние гидроксильных групп на кислотно-основные свойства производных таурина. Наиболее близким по свойствам к таурину, а также наиболее основным является реагент  $\mathbf{R3}$ , в состав которого входят два гидроксиалкильных фрагмента. Эти группы оттягивают на себя электронную плотность, что приводит к возникновению отрицательного индуктивного эффекта.  $\mathbf{R3}$  образует комплексные соединения с теми же ионами металлов, что и таурин, причем константы устойчивости образующихся соединений имеют тот же или более высокий порядок. Исключение составляют комплексные соединения с ионами серебра (I).

$CH_2 - CH_2 - SO_3^{\Theta}$	$CH_2 - CH_2 - SO_3^{\Theta}$
$HO-CH_2-CH_2-NH$	$HO-CH_2-CH-CH_2-\overset{\oplus}{NH}$
$CH_2 - CH_2 - SO_3$	
<i>N</i> -(2-гидроксиэтил)иминодитаурин (R1)	2,2'-(2,3-дигидроксипропил)иминодитаурин (R2)
CH <sub>2</sub> -OH	CH <sub>2</sub> -OH
$CH_3 - C - NH_2 - CH_2 - CH_2 - SO_3$	HO-C- $\overset{\Theta}{NH_2}$ -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -S $\overset{\Theta}{O_3}$
(13  ингипрокан  2  метинпронан  2  ин)таурии	2 ((1.3 литилрокси 2
(R3)	(гидроксиметил)пропан-2-ил)таурин (R4)
$HO-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-SO_3^{\Theta}$ $HO-CH_2-CH_2-CH_2-SO_3^{\Theta}$ $CH_2-CH_2-SO_3^{\Theta}$	$\begin{array}{c} HO-CH_2-CH_2 \\ HO-CH_2-CH_2 \end{array} \xrightarrow{\bigoplus}_{NH} -CH_2-CH_2 -SO_3 \\ \end{array}$
<i>N</i> -(2-гидроксипропил)иминодитаурин (R5)	<i>N,N</i> -бис(2-гидроксиэтил)таурин (R6)

Таблица 3.1 – Структурные формулы и названия производных таурина

Таблица 3.2 – Кислотно-основные и комплексообразующие свойства производных таурина

	<b>R</b> 1	R2	R3	R4	R5	<b>R6</b>	Таурин [167]					
pK <sub>a</sub>	6.15	5.85	8.49	7.36	6.70	7.10	8.93					
	$lg\beta_1$											
Ag(I)	2.51	-	-	3.39	-	2.67	3.05					
Cu(II)	1.08	1.63	-	2.64	-	3.54	3.56					
	lgβ <sub>2</sub>											
Ag(I)	5.05	-	6.35	6.23	6.24	4.46	6.41					
Cu(II)	4.27	4.21	8.71	7.71	4.86	6.73	6.52					
Ni(II)	-	-	7.60	5.17	4.72	4.48	5.52					
Co(II)	-	-	7.33	5.09	4.63	4.54	5.37					
Zn(II)	-	-	7.51	-	5.54	4.45	5.00					
Cd(II)	-	-	7.47	-	4.54	4.41	5.28					
Mg(II)	-	-	7.22	-	4.56	4.30	6.28					
Ca(II)	-	-	6.93	-	3.59	4.41	6.25					
Ba(II)	-	-	7.15	-	3.24	-	6.17					

Такое изменение может быть обусловлено удовлетворением координационных потребностей ионов переходных металлов дополнительными гидроксильными группами, в то

время как для ионов серебра (I) характерно координационное число равное двум, и как следствие, образование комплексных соединений состава 1:2 (металл:реагент). Следующее по основности соединение –  $\mathbf{R4}$  – отличается введением дополнительной гидроксо-группы взамен метильной группы по сравнению с  $\mathbf{R3}$ . Это приводит к усилению отрицательного индуктивного эффекта, снижая основность аминогруппы. Такое же влияние наблюдается в случае  $\mathbf{R5}$  и  $\mathbf{R2}$  при введении дополнительной гидроксильной гидроксильной гидрокси- В качестве промежуточного между  $\mathbf{R4}$  и  $\mathbf{R3}$  соединения можно назвать *N*-[2-гидрокси-1,1-бис(гидроксиметил)этил]таурин или TES (рисунок 3.1).

$$\begin{array}{c} CH_2-OH \\ | & \textcircled{} \\ HO-CH_2-C-NH_2-CH_2-CH_2-SO_3 \\ | \\ CH_2-OH \end{array}$$

Рисунок 3.1 – Структурная формула N-[2-гидрокси-1,1-бис(гидроксиметил)этил]таурина (TES)

При замене гидроксиалкильной группы TES на гидроксильную в составе **R4** основность соединения понижается, что отражается в значении показателей констант диссоциации ( $pK_a$  TES по литературным данным 7.5 [164], 7.42±0.01 [168], 7.55 [169], 7.38±0.03 [170]). Наоборот, замена гидроксильной группы на метильную увеличивает основность атома азота в составе **R3** и приближает по свойствам к таурину. Такая закономерность прослеживается для всех исследуемых соединений: уменьшение длины алкильного радикала в случаях **R3** и **R6**, **R5** и **R1** увеличивает влияние гидроксильной группы на основность аминогруппы, и как следствие – понижает ее основность (таблица 3.2).

Соединение **R6** (*N*,*N*-бис(2-гидроксиэтил)таурин или BES) – входит в список классических буферных растворов Гуда [164], один из способов синтеза которого был запатентован в 1958 году [171]. В литературе приводятся следующие значения  $pK_a$ : 7.09±0.02 [172], 7.15 [164], 7.06±0.01 [168], 7.187 [169], что хорошо согласуется с данными, полученными в настоящей работе [173].

Установлено, что введение дополнительной сульфоэтильной группы значительно понижает основность соединений, что отражается на полученных показателях констант диссоциации аминогрупп. Так, реагенты **R5**, **R1**, **R2**, содержащие две сульфогруппы, менее основны, чем **R3**, **R4**, **R6** с одной сульфогруппой. Данное обстоятельство связано с отрицательным индуктивным эффектом, оказываемым данной функциональной группой на донорный атом азота.

Введение дополнительных гидроксиалкильных групп в состав таурина позволяет создавать возможности для образования хелатных комплексных соединений с ионами металлов и, таким образом, варьировать избирательность этих процессов. Наличие гидроксиэтильной и гидроксипропильной группы в соединениях **R1** и **R5** приводит к уменьшению констант устойчивости комплексных соединений с ионами серебра (I) и меди (II), но свойства этих реагентов по отношению к рассматриваемым ионам при этом по сравнению с таурином в значительной степени дифференцируются. Примечательно, что введением дополнительной гидроксильной группы в состав лиганда **R5** и, как следствие, понижением основности донорного атома азота можно добиться снижения устойчивости комплексных соединений **R2** со всеми исследованными ионами металлов, кроме меди (II) (таблица 3.2). Таким образом, может быть создана предпосылка к созданию сорбента для селективного извлечения иона меди (II) при закреплении **R2** на полимерной матрице.

Для соединений **R3, R4** и **R6** можно расположить ионы металлов в ряд по значениям логарифмов констант устойчивости комплексных соединений состава 1:2 (металл:реагент): Zn (II) < Cu (II) > Ni (II) > (≈) Co (II). Полученный ряд согласуется с рядом Ирвинга-Уильямса, составленным по вторым потенциалам ионизации переходных металлов [174]. Значения констант устойчивости комплексных соединений R6 с ионами меди (II) состава 1:1, полученные в настоящей работе, соответствуют значениям, представленным в литературных  $3.24 \pm 0.08$ источниках  $(3.51\pm0.02)$ [172], [175]). Прослеживаемое сходство в комплексообразующих свойствах между таурином и **R6** объясняется наиболее близким среди исследуемых соединений строением. Таким образом, можно заключить, что присутствие гидроксиалкильных групп способствует повышению разницы в устойчивости образуемых комплексных соединений с ионами переходных металлов. Данное утверждение подтверждается установленным методом рентгено-структурного анализа строением комплексного соединения ионов никеля (II) и R6. Показано, что сульфогруппы не участвуют в образовании комплексного соединения. Описанный комплекс состава 1:2 (металл:лиганд) имеет октаэдрическое строение, в котором вершины заняты атомами азота аминогрупп, а в плоскости лежат гидроксо-группы **R6** [173].

На основании результатов, полученных при исследовании комплексообразующих свойств производных таурина можно сделать ряд выводов. Увеличение содержания электроноакцепторных групп (сульфоэтильных, гидроксиалкильных) в составе исследуемых соединений приводит к уменьшению основности атомов азота аминогрупп и ослаблению устойчивости соответствующих комплексных соединений. Однако помимо влияния на кислотно-основные свойства реагентов дополнительно вводимые в состав таурина

функциональные группы также могут участвовать в образовании хелатных циклов (комплексов).

Выявленные закономерности можно экстраполировать на свойства сорбентов на основе сульфоэтилированного хитозана и полиэтиленимина. Очевидно, что и в этом случае рост степени сульфоэтилирования должен приводить к снижению основности атома азота аминогруппы, ослаблению устойчивости комплексных соединений ионами металлов, образуемых в фазе сорбентов, а значит и повышению селективности сорбции. Кроме того, с точки зрения более низкой по сравнению с полиэтиленимином основности хитозана и наличия в его составе гидроксиалкильных групп, сорбенты на его основе должны обладать более высокой селективностью сорбции ионов серебра (I) и меди (II) по сравнению с СЭПЭИ.

## 3.2 Кислотно-основные и комплексообразующие свойства несшитых сульфоэтилированных полиэтилениминов

Изучение свойств несшитых сульфоэтилированных полиэтилениминов представляет интерес, поскольку поможет спрогнозировать сорбционные свойства материалов, полученных на их основе, и позволит проследить влияние степени модифицирования на устойчивость образующихся комплексных соединений с ионами металлов. Исследование проводили потенциометрическим способом (методика 2.11), как наиболее простым и экспрессным, подходящим для изучения бесцветных систем [176 – 177].

Стоит отметить, что на кривых титрования СЭПЭИ с различными степенями сульфоэтилирования присутствует перегиб при степени оттитрованности 0.4-0.6 и более выраженный скачок при степени оттитрованности 0.9-1.1 (рисунок 3.2). В некоторых работах по кислотно-основным свойствам полиэтиленимина встречается интерпретация этого как двух точек эквивалентности, соответствующих оттитровыванию его третичных и вторичных аминогрупп (р $K_{a1}$  ~4.5, р $K_{a2}$  ~10 [178], р $K_{a1}$  ~4.96, р $K_{a2}$  ~8.20 [179]).



Рисунок 3.2 – Кривые потенциометрического титрования растворов СЭПЭИ раствором 0.1102 моль/дм<sup>3</sup> HCl ( $T = 298 \pm 2$  K;  $\mu$  0.1 моль/дм<sup>3</sup> KCl,  $C_{CЭПЭИ}$  0.4 г/дм<sup>3</sup>)

В других работах этот перегиб не принимают во внимание, поскольку он слабо выражен и при переходе к титрованию щелочью (с предварительным добавлением количества кислоты, эквивалентного количеству функциональных групп соединения) исчезает, в связи с чем рассчитывают среднее значение  $pK_a$  [180]. Учитывая, что модифицирование полиэтиленимина приводит к уменьшению основности атома азота в аминогруппе, считаем, что в настоящей работе реализуется именно второй случай, и оттитровать различные аминогруппы не представляется возможным. Также этот перегиб не может быть связан с оттитровыванием введенных сульфогрупп, поскольку те являются сильнокислотными, и исследуемое соединение получено в виде натриевых солей.

Для полиэтиленимина описаны случаи «плавающей» константы протонирования за счет изменения количества аминогрупп. Так, в зависимости от молекулярной массы полимера (100 000, 18 000, 600) показатель константы диссоциации изменяется от 9.15 до 8.49 [185]. В зависимости от количества добавленного внешнего сильного электролита значения также могут меняться от 9.1 до 8.65 [181]. Кроме того, такое изменение в значениях р $K_a$  связано с близким расположением функциональных групп и их взаимным влиянием.

Полученные значения показателей констант кислотной диссоциации и констант устойчивости комплексных соединений ионов металлов с СЭПЭИ, СЭХ и немодифицированным полиэтиленимином (ПЭИ) представлены в таблице 3.3.

Величины р $K_a$  несшитых функционализированных полиэтилениминов принимают более низкие значения, чем описанные в литературе для немодифицированного полиэтиленимина. Это связано с появлением в составе полимера дополнительных электроноакцепторных сульфоэтильных групп. Данный эффект закономерен и наблюдался также при изучении кислотно-основных свойств производных таурина (см. 3.1) раздел И несшитых сульфоэтилированных хитозанов (таблица 3.3). Также повышение степени сульфоэтилирования приводит к уменьшению основности аминогрупп в состав соединения, ослаблению устойчивости соответствующих комплексных соединений И, как следствие, дифференцированию комплексообразующих свойств полимеров в соответствии с принципом достижения высокой селективности [182].

Значения констант устойчивости комплексных соединений немодифицированного полиэтиленимина с ионами переходных металлов близки между собой, исключение составляют ионы меди (II). Введение сульфоэтильных групп в его структуру приводит к дифференцированию свойств полиэтиленимина по отношению к исследуемым ионам. Так, для сорбента с минимальной степенью сульфоэтилирования ряд устойчивости имеет следующий вид: Ag (I) > Cd (II) > Ni (II)  $\approx$  Co (II) > Cu (II) > Zn (II). Увеличение степени модифицирования полиэтиленимина показателей констант устойчивости

комплексных соединений со всеми ионами переходных металлов кроме меди (II). Для СЭПЭИ 0.74 ряд устойчивости принимает вид: Cu (II) > Ag (I) > Zn (II) > Cd (II) ≈ Ni (II) > Co (II). Установлено, что несшитые СЭПЭИ образуют малоустойчивые комплексы с ионами кальция (II), бария (II) и магния (II), поскольку кривые в присутствие и отсутствие этих ионов металлов совпадают.

сульфоэтилиро	ванных амин	юполимеров				
Сорбент		СЭПЭИ		СЭХ [18	83 - 184]	ПЭИ [185]
СМ	0.34	0.58	0.74	0.3	0.5	
p <i>K</i> a	7.43	7.38	7.23	6.06	5.84	8.49-9.15
			lgβ1			
Cu (II)	3.8	3.0	3.2	3.8	3.5	3.5
Ag (I)	6.4	4.7	3.0	3.9	3.7	н/д
Ni (II)	5.0	3.0	2.8	2.5	3.4	3.0
Co (II)	4.1	2.9	2.8	2.2	3.0	2.8
Cd (II)	4.8	2.9	2.8	2.6	1.9	3.0
Zn (II)	3.0	2.9	-	2.9	2.3	2.9
			lgβ <sub>2</sub>			
Cu (II)	5.4	5.5	5.9	7.2	5.8	6.9
Ag (I)	11	8.9	5.1	7.2	5.9	н/д
Ni (II)	8.5	5.4	4.9	Не обр	Не обр	6.0
Co (II)	8.5	5.3	4.8	Не обр	Не обр	5.6
Cd (II)	9.5	5.3	4.9	Не обр	Не обр	5.9
Zn (II)	5.3	5.3	4.9	Не обр	Не обр	5.8

Таблица 3.3 – Кислотно-основные и комплексообразующие свойства несшитых сульфоэтилированных аминополимеров

Установлено, что СЭПЭИ обладает большей основностью, чем СЭХ, значения  $pK_a$  сульфоэтилированных аминополимеров с близкими степенями модифицирования отличаются более чем на единицу. В связи с этим, отличаются и константы устойчивости комплексов по второй ступени: СЭХ не образует комплексы с ионами кобальта (II), никеля (II), цинка (II). Это обстоятельство обуславливает селективное извлечение ионов меди (II) и серебра (I) сорбентом на основе модифицированного хитозана [186].

Проанализировав значения, представленные в таблице 3.3, можно заключить, что сорбент на основе сульфоэтилированного полиэтиленимина будет менее селективным, чем на основе

хитозана. Мешающим влиянием при сорбции ионов меди (II) и серебра (I) будут обладать ионы никеля (II) и кобальта (II), образующие схожие по устойчивости комплексные соединения с СЭПЭИ, что может привести к конкуренции за координационные центры на поверхности сорбента. Тем не менее, высокая основность СЭПЭИ и значения констант устойчивости его комплексных соединений с ионами металлов определяют потенциально высокую емкость сорбентов на основе данного полимера.

# ГЛАВА 4 СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СУЛЬФОЭТИЛИРОВАННЫХ АМИНОПОЛИМЕРОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ ПЕРЕХОДНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

## 4.1 Идентификация сшитых сульфоэтилированных полиэтилениминов и их кислотноосновные свойства

Для характеристики возможности применения сорбентов в методах разделения и концентрирования важным шагом является определение их физико-химических параметров, в частности – сорбционной емкости и степени набухания. Поскольку исследуемые объекты синтезированы на полиэтилениминовой матрице, содержащей слабоосновные аминогруппы, емкость была определена по гидроксид-ионам. Параметры, полученные для СЭПЭИ с разными степенями модифицирования (обменная емкость по гидроксид-ионам, полученная в статических и динамических условиях (СОЕ и ДОЕ, соответственно), содержание азота по данным элементного анализа (v<sub>N</sub>), и степень набухания) представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Значения некоторых характеристик СЭПЭИ (g<sub>СЭПЭИ</sub> 0.1000 г (0.3000 г для исследования степени набухания), C<sub>HCl</sub> 0.0200 моль/дм<sup>3</sup>, скорость пропускания раствора 1 см<sup>3</sup>/мин)

СМ	$v_{\rm N}$ , ммоль/г	СОЕ, ммоль/г	ДОЕ, ммоль/г	Степень набухания, %
0.34	8.20	4.06	3.55	62
0.58	6.07	3.10	2.12	101
0.74	5.13	2.68	2.29	123

Наблюдается уменьшение емкости сорбентов по гидроксид-ионам с увеличением степени их сульфоэтилирования в статических и динамических условиях. Отличие от содержания азота, определенного по данным элементного анализа, составляет 48-50 %. Это связано с проведением сшивки и модифицированием по функциональным аминогруппам полиэтиленимина. Закономерное увеличение степени набухания сорбентов с увеличением степени их модифицирования связано с гидрофильным характером введенных сульфогрупп.

Свойства СЭПЭИ 0.74 можно сопоставить со свойствами промышленно-выпускаемых сорбентов, содержащих аминогруппы (Dowex A-1 (3.0 ммоль/г), DowXUS43578 (2.7 ммоль/г), Ag 1-X8 (1.6 ммоль/г), Ag MP-1M (1.4 ммоль/г), Diaion WA21J (1.9 ммоль/г), Lewatit MP64 (1.25 ммоль/г), Purolite A500 (1.06 ммоль/г)), так и сульфогруппы (Dowex HCR (2.29 ммоль/г),

Purolite C160 (2.74 ммоль/г)) [135, 187–189]. Видно, что СЭПЭИ с разными степенями модифицирования по сорбционным характеристикам не уступает представленным сорбентам.

Методом отдельных навесок получены кривые потенциометрического титрования СЭПЭИ с разными степенями модифицирования (рисунок 4.1), на которых наблюдается один скачок, соответствующий протонированию присутствующих первичных, вторичных и третичных аминогрупп. Поскольку изначально сорбенты получены в виде натриевых солей, сильнокислотные сульфогруппы оттитровать в данных экспериментальных условиях не представляется возможным. Равновесие в системе «раствор-сорбент» устанавливалось на 10-14 сутки.



Рисунок 4.1 – Кривые потенциометрического титрования СЭПЭИ, зарегистрированные на 14 сутки (*T* 298±2 K; µ 0.1 моль/дм<sup>3</sup> KCl, *C*<sub>HCl</sub> 0.01-0.02 моль/дм<sup>3</sup>, g<sub>СЭПЭИ</sub> 0.0200 г)

Значения показателей констант кислотной диссоциации аминогруппы в составе СЭПЭИ рассчитаны с использованием модифицированного уравнения Гендерсона-Гассельбаха и программного обеспечения Protofit 2.0 (таблица 4.2).

Таблица 4.2 – Значения показателей констант кислотной диссоциации СЭПЭИ (µ 0.1 моль/дм<sup>3</sup> KCl, *T* 298±2 K)

Способ расчета	СЭПЭИ 0.34	СЭПЭИ 0.58	СЭПЭИ 0.74
Модифицированное уравнение Гендерсона- Гассельбаха	6.37±0.01	6.75±0.04	6.72±0.02
Protofit 2.0	6.62±0.25	7.01±0.19	7.26±0.20

Для расчета значений р*K*<sub>a</sub> СЭПЭИ по результатам потенциометрического титрования использовали наиболее простой и распространенный способ: модифицированное уравнение Гендерсона-Гассельбаха. Полученные значения являются условными величинами, поскольку на

них оказывает влияние тип и концентрация внешнего электролита, степень нейтрализации и т.д. [190]. Олнако для других расчетных методов необходимы более сложные например, определение экспериментальные измерения, содержания ионов натрия. сорбированной воды, рН в фазе сорбента в каждой точке титрования [191]. Математический расчет рК<sub>а</sub> также возможен и с помощью соответствующего программного обеспечения, которое опирается на определенные заложенные модели химического взаимодействия. Так программа Protofit 2.0 позволяет рассчитывать значения р*K*<sub>a</sub> с учетом изменения ионной силы в растворе с добавлением титранта, моделировать поведение сорбента в зависимости от различных факторов и т.д. [192].

Значения р $K_a$  СЭПЭИ с различными степенями модифицирования, рассчитанные по модифицированному уравнению Гендерсона-Гассельбаха, близки между собой. Сравнивая полученные разными методами значения показателей кислотной диссоциации СЭПЭИ стоит отметить, что тенденция к увеличению основных свойств при возрастании степени модифицирования сорбента наблюдается в обоих случаях. Подобное отклонение от закономерностей, установленных при исследовании свойств несшитых модифицированных полиэтилениминов (глава 3), может быть обусловлено сшиванием СЭПЭИ с участием функциональных аминогрупп.

Как у сшитых, так и у несшитых СЭПЭИ основность функциональных групп меньше, чем у немодифицированного полиэтиленимина [185]. Это можно объяснить электростатическим отталкиванием присутствующих в матрице аминогрупп, которое усиливается для сшитых материалов, а также отрицательным индуктивным эффектом со стороны привитых сульфоэтильных групп. Кроме того, значения констант диссоциации с увеличением количества заместителей (или степени модифицирования) может изменяться немонотонно: например, в ряду этиламин, диэтиламин, триэтиламин показатели констант кислотной ионизации изменяются в следующем порядке – 10.81, 11.09, 11.01, соответственно. Сравнивая полученные значения pK<sub>a</sub> СЭПЭИ с пиридилэтилированными полиэтилениминами со степенями модифицирования 0.32, 0.56, 0.80 можно отметить, что они имеют одинаковый порядок (рK<sub>a</sub> 6.78, 6.22, 6.62 соответственно), и рост степени модифицирования приводит к уменьшению основности, что с отрицательным индуктивным эффектом связано вводимых заместителей [193].

Влияние матрицы сорбента на кислотно-основные свойства можно рассмотреть в сравнении с другими сульфоэтилированными аминополимерами: *N*-2-сульфоэтилхитозанами со степенью модифицирования 0.3, 0.5, 0.7 (р $K_a$  6.48, 6.47, 6.45) и сульфоэтилированными полиаминостиролами со степенью сульфоэтилирования 0.5, 0.7 (р $K_a$  6.0, 6.1), чьи значения р $K_a$ , рассчитанны по модифицированному уравнению Гендерсона-Гассельбаха [146, 194]. Видно,

что СЭПЭИ обладает несколько большей основностью, чем другие сульфоэтилированные сорбенты, что может отражаться в образовании более устойчивых комплексных соединений с ионами металлов.

## 4.2 Влияние кислотности среды на сорбцию ионов переходных и щелочноземельных металлов сульфоэтилированными полиэтилениминами

Получены зависимости сорбции ионов переходных и щелочноземельных металлов сульфоэтилированными полиэтилениминами с различными степенями модифицирования от кислотности среды (рисунки 4.2-4.4 (a, б)). Поскольку многие ионы переходных металлов образуют нерастворимые гидроксиды при pH > 5-6, сорбцию проводили из аммиачноацетатных буферных растворов.



Рисунок 4.2 – Влияние кислотности среды на сорбцию ионов переходных и щелочноземельных металлов СЭПЭИ 0.34 *С*<sub>Me</sub> (а) 1·10<sup>-4</sup> моль/дм<sup>3</sup>, (б) 5·10<sup>-4</sup> моль/дм<sup>3</sup>



Рисунок 4.3 – Влияние кислотности среды на сорбцию ионов переходных и щелочноземельных металлов СЭПЭИ 0.58. *С*<sub>Ме</sub> (а) 1·10<sup>-4</sup> моль/дм<sup>3</sup>, (б) 5·10<sup>-4</sup> моль/дм<sup>3</sup>



Рисунок 4.4 – Влияние кислотности среды на сорбцию ионов переходных и щелочноземельных металлов СЭПЭИ 0.74. *С*<sub>Ме</sub> (а) 1·10<sup>-4</sup> моль/дм<sup>3</sup>, (б) 5·10<sup>-4</sup> моль/дм<sup>3</sup>

Установлено, что сульфоэтилированные полиэтиленимины преимущественно извлекают ионы переходных металлов, в то время как ионы щелочноземельных металлов остаются в растворе. При исходной концентрации ионов металлов 1·10<sup>-4</sup> моль/дм<sup>3</sup> повышение степени модифицирования сорбента приводит к уменьшению сорбции ионов кобальта (II), никеля (II) и цинка (II) СЭПЭИ, ионы меди (II) и серебра (I) извлекаются совместно в большей степени. Интервал pH извлечения ионов меди (II) смещается в сторону низких значений кислотности среды с 3-5 до 5-8 при переходе от СЭПЭИ 0.34 к СЭПЭИ 0.74. Влияние кислотности среды на сорбцию ИОНОВ серебра (I) практически не изменяется с возрастанием степени модифицирования сорбента. Повышение исходной концентрации ионов металлов до 5.10-4 моль/дм<sup>3</sup> в исследуемых растворах приводит к увеличению конкуренции за координационные места на поверхности сорбента, подавлению сорбции ионов сопутствующих металлов для всех исследуемых СЭПЭИ, что отражается в извлечении в наибольшей степени ионов меди (II) и серебра (I). Сорбция ионов никеля (II) с увеличением степени модифицирования сорбента в этом случае практически полностью подавляется.

Полученные зависимости можно объяснить влиянием нескольких факторов. Во-первых, модифицирование поверхности полиэтилениминов сульфоэтильными группами уменьшает основность атомов азота аминогруппы, что приводит к уменьшению устойчивости комплексных соединений с ионами переходных металлов. Таким образом, малоустойчивые комплексные соединения в случае сорбента с максимальной степенью модифицирования не образуются, и повышается селективность извлечения ионов меди (II) и серебра (I). Во-вторых, введение новых функциональных групп создает возможность для образования хелатных циклов с участием донорного атома кислорода сульфогруппы, аминогруппы, иона металла. На комплексообразующий характер взаимодействия указывает внешний вид полученных кривых:

65

возрастание сорбции с ростом pH. Совместное извлечение ионов меди (II) и серебра (I) СЭПЭИ, снижение сорбции ионов переходных металлов с увеличением степени модифицирования сорбентов согласуется с результатами исследования комплексообразующих свойств несшитых сульфоэтилированных полиэтилениминов (раздел 3.2).

Для выбора оптимальных значений кислотности среды были рассчитаны коэффициенты селективности сорбции ионов меди (II) по отношению к ионам серебра (I) СЭПЭИ (таблица 4.3).

Таблица 4.3 – Коэффициенты селективности сорбции ионов меди (II) по отношению к ионам серебра (I) СЭПЭИ из аммиачно-ацетатных буферных растворов,  $C_{Me}$  (1-5)·10<sup>-4</sup> моль/дм<sup>3</sup>

C <sub>Me</sub> ,	СМ		рН									
моль/дм <sup>3</sup>	СЭПЭИ	2.5	3.0	4.0	4.5	5.0	5.5	6.0	6.5	7.0	7.5	8.0
+	0.34	0.28	2.9	10	5.8	1.4	1.4	0.63	0.47	0.17	0.45	1.2
·10 <sup>-</sup>	0.58	0.31	0.49	4.1	7.2	11	2.1	0.49	2.5	1.2	0.36	2.0
1	0.74	0.18	0.07	0.43	1.4	1.6	3.1	7.1	10	2.8	4.6	3.9
+	0.34	>10 <sup>3</sup>	>10 <sup>3</sup>	>10 <sup>3</sup>	49	36	97	29	16	17	21	-
·10 <sup>-</sup>	0.58	>10 <sup>3</sup>	>10 <sup>3</sup>	>10 <sup>3</sup>	>10 <sup>3</sup>	24	92	23	41	17	27	-
U)	0.74	>10 <sup>3</sup>	0.50	>10 <sup>3</sup>	2.4	3.5	4.2	3.5	3.3	3.7	5.5	-

Установлено, что максимальные значения коэффициентов селективности КСи/Ад приблизительно равны для исследуемых сорбентов (10-11) независимо от степени модифицирования при исходной концентрации ионов металлов 1·10<sup>-4</sup> моль/дм<sup>3</sup>. Значения pH, соответствующие максимальной селективности извлечения ионов меди (II), изменяются от 4 до 6.5 с ростом степени модифицирования сорбента. При увеличении исходной концентрации ионов металлов данные значения сдвигаются в менее кислую область: соответствующие значения рН составляют 5.5 для СЭПЭИ 0.34 и СЭПЭИ 0.58, и 7.5 – для СЭПЭИ 0.74. При этом сорбция ионов меди (II) СЭПЭИ с разными степенями модифицирования является количественной (100 %) для низкой концентрации ионов металлов в растворе (1·10<sup>-4</sup> моль/дм<sup>3</sup>), а при увеличении концентрации – снижается до 90.4, 81.7 и 67.8 % соответственно для СЭПЭИ 0.34, СЭПЭИ 0.58 и СЭПЭИ 0.74. Степень извлечения ионов серебра (I) в данных условиях составляет 86.8, 90.3, 93.3 % при концентрации 1·10<sup>-4</sup> моль/дм<sup>3</sup>, 8.9, 4.7, 27.6 % при концентрации 5·10<sup>-4</sup> моль/дм<sup>3</sup> для СЭПЭИ со степенями модифицирования 0.34, 0.58 и 0.74, соответственно. Полученные результаты соответствуют литературным данным, характеризующим интервал pH, в котором степень извлечения серебра (I) и меди (II) является максимальной (pH 5-7). Этот интервал pH определяется необходимостью депротонирования

функциональных групп для осуществления комплексообразования с ионами металла [57, 64, 195-198]. В некоторых случаях сорбцию проводят из растворов с высокой кислотностью среды [57, 199-200]. При этом возможно извлечение ионов серебра (I) сорбентами с преобладанием механизма ионного обмена, а не комплексообразования [199], поскольку в этих условиях происходит протонирование присутствующих аминогрупп в составе сорбента и становится возможным обмен ионов Ag(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup>. Такие материалы используют в методиках исследования состава промышленных растворов и ювелирных смывов. Однако создание столь кислой среды требует использования значительного количества сильных кислот, поэтому перспективными являются материалы, способные как к комплексообразованию, так и к ионному обмену, т.е. содержащие как амино-, так и сульфо-группы в своем составе.

Полиэтиленимин в чистом виде образует достаточно устойчивые комплексные соединения с ионами переходных металлов из-за высокого содержания аминогрупп. Его максимальная сорбционная емкость по ионам меди (II) и серебра (I) при сорбции их из индивидуальных растворов при рН 5.3 составляет 3.58 и 0.76 ммоль/г, соответственно [201]. После модифицирования полимера сульфоэтильными группами извлечение ионов серебра (I) увеличивается за счет благоприятного для комплексообразования расположения функциональных групп, однако СЭПЭИ все еще более селективен по отношению к ионам меди (II), чем серебра (I). Затруднения в сравнении сорбентов по селективности возникают изза трактования соответствующих свойств на основании результатов, полученных для индивидуальных растворов, на что периодически обращают внимание исследователи [202]. В таблице 4.4 представлены значения коэффициентов селективности сорбции ионов серебра (I) относительно ионов меди (II) другими сульфоэтилированными аминополимерами из многокомпонентных растворов.

Из приведенных данных видно, что все сорбенты селективно извлекают ионы серебра (I) из раствора, причем с увеличением степени модифицирования селективность сорбции по отношению к ионам меди (II) возрастает. Для СЭПЭИ в области рН 5.5-7.5 наблюдается обратная зависимость, что можно объяснить различием в основности аминогрупп матриц. По значению  $pK_a$  матрицы представленных сорбентов можно расположить в следующей последовательности: полиэтиленимин (8.49-9.15), полиаллиламин (8.9), аминополистирол (7.44), хитозан (6.3-7.2) [8, 178, 203, 204]. СЭПЭИ обладает большей основностью за счет положительного индуктивного эффекта алкильных групп при переходе от близко расположенных первичных аминогрупп к вторичным и благоприятного расположения этих аминогрупп, что потенциально обуславливает максимальное удовлетворение координационных потребностей ионов металлов [100].

Таблица 4.4 – Коэффициенты селективности сорбции ионов серебра (I) относительно ионов меди (II) из аммиачно-ацетатных буферных растворов сульфоэтилированными аминополимерами,  $C_{\rm Me}$  1·10<sup>-4</sup> моль/дм<sup>3</sup>

Сорбент		pH					
copoent	5.5	6.0	6.5	7.0	7.5		
СЭПАС 0.5	34.7	30.8	23.2	26.2	9.8	[58]	
СЭПАС 0.7	33.9	69.1	47.0	24.2	9.7	[59]	
СЭПАА 0.5, сшитый глутаровым	н.л.	3.6	3.0	2.6	-		
альдегидом	шд.	2.0	2.0	2.0		[60]	
СЭПАА 0.5, сшитый эпихлоргидрином	н.д.	94	79	12	1.0		
СЭХ 0.3	н.д.	1.8	1.3	3.0	н.д.		
СЭХ 0.5	н.д.	5.4	4.5	2.6	н.д.	[205]	
СЭХ 0.7	н.д.	7.1	10.9	6.0	н.д.		
СЭХ 1.0	н.д.	16.6	20	17.3	н.д.	[146]	

Таким образом, возможно варьирование селективных свойств сорбентов: в зависимости от природы матрицы, получаемый материал может быть как высокоемкостным (с применением полиэтиленимина), так и высокоселективным (с использованием хитозана).

## 4.3 Кинетика сорбции ионов переходных и щелочноземельных металлов сульфоэтилированными полиэтилениминами

Для прогнозирования возможности применения сорбентов для решения конкретных практических аналитических задач необходимо изучение кинетических особенностей процесса сорбции. Для этого получены интегральные кинетические кривые сорбции ионов переходных и щелочноземельных металлов СЭПЭИ 0.34 и СЭПЭИ 0.74 при разных значениях pH (рисунки 4.5-4.6), соответствующих групповому (pH 7.0) и селективному извлечению ионов металлов (pH 4.0).

При исследовании кинетики сорбции ионов металлов СЭПЭИ сохраняются установленные ранее закономерности: увеличение степени модифицирования сорбента и повышение кислотности среды способствуют возрастанию селективности извлечения ионов меди (II) и серебра (I) из многокомпонентных растворов. Видно, что равновесие в системе «СЭПЭИ-раствор» достигается после 100 минут контакта фаз. Исключение составляют ионы никеля (II) и кобальта (II) при сорбции их СЭПЭИ 0.34 при рН 7.0, в этом случае для достижения равновесия сорбции требуется около 400 минут. Для выявления скоростьлимитирующей стадии процесса полученные интегральные кривые обработаны математически уравнениями диффузионной и химической кинетики (раздел 1.4).



Рисунок 4.5 – Интегральные кинетические кривые сорбции ионов переходных и щелочноземельных металлов СЭПЭИ с СМ (а) 0.34 (б) 0.74  $C_{\text{Me}} 1.10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>, pH 7.0



Рисунок 4.6 – Интегральные кинетические кривые сорбции ионов металлов СЭПЭИ с СМ (a) 0.34, (б) 0.74. С<sub>ме</sub> 1·10<sup>-4</sup> моль/дм<sup>3</sup>, pH 4.0

Установлено, что на начальном участке интегральные кинетические кривые сорбции ионов серебра (I) и меди (II) СЭПЭИ (20-45 минут) и ионов никеля (II) СЭПЭИ (60-120 минут) соответствуют моделям как внутренней, так и внешней диффузии с коэффициентами корреляции 0.924-0.992 (таблица 4.5). Кинетические кривые сорбции ионов цинка (II), кобальта (II), кадмия (II) СЭПЭИ практически сразу выходят на насыщение, в результате чего их моделирование невозможно из-за отсутствия достаточного количества экспериментальных точек на начальных участках. В некоторых случаях кривые, полученные в координатах  $-\ln(1-F) - t$ , смещены относительно начала координат. Данное обстоятельство указывает на вероятность протекания сорбции в смешаннодиффузионном режиме, что также объясняет высокие коэффициенты корреляции для моделей как внутренней, так и внешней диффузии [97, 103].

Малал	лЦ	СМ		Ион металла						
модель	рн	СЭПЭИ	Ag (I)	Cu (II)	Ni (II)	Zn (II)	Co (II)	Cd (II)		
	7.0	0.34	0.969	0.968	0.992	0.973	0.986	0.988		
Внутренней	7.0	0.74	_	0.991	0.924		_			
диффузии	4.0	0.34	_	0.981		_				
	1.0	0.74	0.993	—						
	7.0	0.34	0.975	0.949	0.981	0.836	0.939	0.931		
Внешней	7.0	0.74	0.948	0.963	0.929		_			
диффузии	4.0	0.34	_	0.942			_			
	7.0	0.74	0.946	_						

Таблица 4.5 – Коэффициенты корреляции интегральных кинетических кривых сорбции ионов переходных металлов СЭПЭИ диффузионным моделям при pH 4.0, 7.0

Примечание: Прочерк в таблице означает, что у интегральных кинетических кривых отсутствует участок линейной зависимости сорбции от времени

Поскольку присутствующие функциональные группы на поверхности сорбентов способны к комплексообразованию с ионами металлов, скорость процесса сорбции может контролироваться скоростью химической реакции. На основании значений полученных коэффициентов корреляции экспериментальных кривых моделям химической кинетики можно сделать вывод о наличии взаимодействия и его влиянии на скорость сорбции (таблицы 4.6 и 4.7).

Таблица 4.6 – Параметры, полученные при математическом моделировании экспериментальных кривых сорбции ионов металлов СЭПЭИ с разными СМ при pH 4.0 уравнениями химической кинетики

Молепь	Сорбент		Металл						
модель			Ag (I)			Cu (II)			
		$R^2$	$a_{\mathrm{e}}$	$k_1$	$R^2$	$a_{\mathrm{e}}$	$k_1$		
псевдо-первого	СЭПЭИ 0.34	0.968	0.157	0.489	0.980	0.226	0.088		
порядка	СЭПЭИ 0.74	0.988	0.066	0.090	0.991	0.126	0.310		
		$R^2$	a <sub>e</sub>	$k_2$	$R^2$	a <sub>e</sub>	$k_2$		
псевдо-второго	СЭПЭИ 0.34	0.968	0.157	1.302	0.9998	0.237	0.717		
порядки	СЭПЭИ 0.74	0.972	0.069	2.647	0.995	0.128	10.65		
		$R^2$	α	β	$R^2$	α	β		
Еловича	СЭПЭИ 0.34	0.962	2.84	710	0.987	18.3	53.4		
	СЭПЭИ 0.74	0.930	16.2	203	0.996	2.53	440		

Поскольку при рН 4.0 СЭПЭИ преимущественно сорбирует ионы меди (II) и серебра (I), а сорбция остальных ионов металлов практически полностью подавляется, коэффициенты корреляции интегральных кинетических кривых сорбции последних уравнениям химической кинетики принимают неудовлетворительные значения (0.3 – 0.5).

СМ	Модель	Ag (I)	Cu (II)	Ni (II)	Co (II)	Zn (II)	Cd (II)
	псевдо-первого порядка	0.988	0.9995	0.990	0.930	0.971	0.965
0.34	псевдо-второго порядка	0.980	0.990	0.999	0.984	0.993	0.998
	Еловича	0.920	0.959	0.972	0.997	0.961	0.978
	псевдо-первого порядка	0.994	0.993	0.944	0.771	0.900	0.922
0.74	псевдо-второго порядка	0.996	0.989	0.982	0.771	0.900	0.922
	Еловича	0.992	0.955	0.978	0.741	-	0.904

Таблица 4.7 – Коэффициенты корреляции экспериментальных кривых сорбции ионов металлов СЭПЭИ с разными СМ при рН 7.0 математическим моделям химической кинетики

Коэффициенты корреляции уравнению Еловича имеют довольно высокие значения, что можно объяснить наличием химической неоднородности на поверхности сорбента из-за присутствия амино- и сульфоэтильных групп. Однако модели псевдо-первого и псевдо-второго порядка наилучшим образом описывают полученные экспериментальные кривые. Близкие значения коэффициентов корреляции уравнений псевдо-первого и псевдо-второго порядка можно объяснить изменением концентрации участников реакции в процессе сорбции, в связи с чем формальный порядок реакции становится равным двум. Высокие значения коэффициентов корреляции экспериментальных данных модели псевдо-первого порядка подтверждают наличие диффузионного вклада на начальном этапе сорбции, а соответствующие значения для уравнения псевдо-второго порядка, могут свидетельствовать об образовании комплексного соединения состава 1:1 (ион металла : функциональные группы сорбента). В то же время, проанализировав все модели в совокупности, можно заключить, что лимитирующее влияние на скорость сорбции оказывает именно протекание реакции комплексообразования, поскольку это более длительный процесс, а диффузионный вклад достаточно мал в сравнении со вкладом химической реакции. В таблице 4.8 приведены значения параметров, полученных при математическом моделировании интегральных кинетических кривых сорбции ионов металлов СЭПЭИ при рН 7.0.

Таблица 4.8 – Параметры, полученные при математическом моделировании уравнениями химической кинетики интегральных кинетических кривых сорбции ионов металлов СЭПЭИ 0.34 и СЭПЭИ 0.74 при рН 7.0

СМ	Модель	Параметр	Ag(I)	Cu(II)	Cd(II)	Ni(II)	Co(II)	Zn(II)
0.34	псевдо- первого порядка	$a_{ m e}$ , ммоль/г	0.190	0.217	0.160	0.245	0.134	0.135
		$k_1$ , мин <sup>-1</sup>	0.049	0.113	0.049	0.021	0.034	0.074
	псевдо- второго порядка	$a_{ m e}$ , ммоль/г	0.200	0.222	0.170	0.271	0.144	0.140
		<i>k</i> <sub>2</sub> , г/(ммоль·мин)	0.380	1.25	0.467	0.103	0.345	0.951
	Еловича	α, г/(ммоль·мин)	0.210	-	0.208	0.0186	0.0365	3.67
		β, г/ммоль	41.5	100	49.8	20.0	46.9	84.2
0.74	Модель	Параметр	Ag (I)		Cu (II)		Ni (II)	
	псевдо- первого порядка	<i>a</i> <sub>e</sub> , ммоль/г	0.207		0.182		0.133	
		$k_1$ , мин <sup>-1</sup>	0.225		0.106		0.051	
	псевдо- второго порядка	$a_{ m e},$ ммоль/г	0.210		0.189		0.143	
		<i>k</i> <sub>2</sub> , г/(ммоль·мин)	3.89		1.18		0.581	
	Еловича	α, г/(ммоль·мин)	1.52		211		0.117	
		β, г/ммоль	219		82.3		53.2	

По величине равновесной сорбции  $a_e$  ионы металлов можно расположить в следующие ряды: Ni (II) > Cu (II) > Ag (I) > Cd (II) > Co (II)  $\approx$  Zn (II) для СЭПЭИ 0.34, Ag (I) > Cu (II) > Ni (II) > Cd (II) > Co (II)  $\approx$  Zn (II) для СЭПЭИ 0.74. В целом, положение ионов металлов в этих рядах согласуется с результатами исследования комплексообразующих свойств несшитых СЭПЭИ и закономерностями, выявленными при изучении влияния кислотности среды на сорбцию ионов переходных металлов СЭПЭИ (разделы 3.2 и 4.2). Сравнивая значения констант скорости сорбции ионов соответствующих металлов СЭПЭИ 0.34 и СЭПЭИ 0.74 можно отметить, что увеличение степени модифицирования аминополимера слабо влияет на скорость сорбции ионов меди (II) и увеличивает скорость сорбции ионов серебра (I).

Таким образом, можно заключить, что время для достижения равновесия в системах «СЭПЭИ – раствор солей металлов» с pH 4.0 уменьшается от 120 до 40 минут при увеличении степени модифицирования СЭПЭИ от 0.34 до 0.74. При снижении кислотности среды до pH 7.0
время достижения равновесия изменяется до 400 мин для СЭПЭИ 0.34 (с полным извлечением ионов никеля (II)) и 60 мин для СЭПЭИ 0.74.

Уравнения химической кинетики наилучшим образом описывают полученные экспериментальные кривые, что подразумевает, что скорость-лимитирующей стадией сорбционного процесса является протекание реакции комплексообразования между ионами металлов и функциональными группами сорбентов. Одним из факторов, регулирующих взаимодействие между ионом металла и сорбентом, является концентрация иона-комплексообразователя, поэтому следующий этап исследования – изучение влияния данного фактора на процесс сорбции.

#### 4.4 Влияние концентрации иона-комплексообразователя на сорбцию индивидуальных ионов переходных металлов сульфоэтилированными аминополимерами

Изотермы сорбции представляют собой зависимость, которой принято описывать влияние концентрации иона-комплексообразователя на его сорбцию исследуемым материалом [67]. Даже внешние признаки, такие как форма изотермы, наличие плато и его величина – помогают сделать выводы о механизме сорбции. Математическая обработка изотерм сорбции различными моделями позволяет сделать выводы о характере поверхности сорбента и о ее сродстве к сорбированным ионам металлов.

В настоящей работе получены экспериментальные изотермы сорбции ионов меди (II), серебра (I), кобальта (II), никеля (II), магния (II) и цинка (II) СЭХ 1.0, СЭПЭИ 0.34 и СЭПЭИ 0.74 при индивидуальном присутствии ионов металлов в растворе (рисунки 4.7, 4.8). Для построения изотерм сорбции ионов металлов СЭХ 1.0 и СЭПЭИ нами использовалось значение pH, отвечающее максимальной степени извлечения ионов меди (II) и серебра (I) исследуемыми сорбентами, pH 6.5 и 7.0, соответственно [146]. Изотермы сорбции ионов металлов сульфоэтилированными аминополимерами построены по десорбции 1 моль/дм<sup>3</sup> раствором азотной (хлороводородной) кислоты. Это связано с высокой погрешностью определения остаточной концентрации ионов металлов в растворе после сорбции, которая требует большого разбавления исходного раствора.

По полученным зависимостям сорбции от равновесной концентрации ионов металлов в растворе видно, что ионы меди (II) извлекаются всеми сорбентами в максимальной степени. В отличие от СЭПЭИ СЭХ в большей степени сорбирует ионы серебра (I). Ранее показано, что ионы серебра (I) и ионы меди (II) СЭХ 1.0 извлекает совместно [146]. При этом остальные исследованные ионы металлов сорбируются также в значительной степени, несмотря на то, что

их сорбция подавляется при совместном присутствии в растворе (рисунок 4.7, разделы 4.1 и 4.2).



Рисунок 4.7 – Изотермы сорбции ионов переходных металлов СЭХ 1.0, построенные по десорбции 1 моль/дм<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub>, при индивидуальном присутствии ионов металлов в растворе; аммиачно-ацетатный буферный раствор pH 6.5, *T* 298±2 К



Рисунок 4.8 – Изотермы сорбции ионов переходных металлов СЭПЭИ со СМ (а) 0.34, (б) 0.74 при индивидуальном присутствии ионов металлов в растворе. Аммиачно-ацетатный буферный раствор pH 7.0, *T* 298±2 К

Для дальнейшей интерпретации полученных результатов экспериментальные данные обработаны математически моделями Ленгмюра, Фрейндлиха, Сипса и Редлиха-Петерсона (таблица 4.9). Проанализировав значения коэффициентов корреляции (таблица 4.9) можно сделать вывод о том, что наилучшим образом изотермы сорбции ионов металлов СЭПЭИ описываются уравнением Редлиха-Петерсона, а СЭХ 1.0 – уравнениями Редлиха-Петерсона, Сипса и Ленгмюра. Увеличение степени модифицирования сорбентов способствует повышению химической неоднородности поверхности исследуемых сорбентов, что отражается

в значении фактора гетерогенности *b* из уравнения Редлиха-Петерсона. Когда значение фактора гетерогенности *b* близко к единице (как в случае ионов меди (II), кобальта (II), цинка (II) и никеля (II) при их сорбции СЭХ 1.0, (таблица 4.9)), уравнение Редлиха-Петерсона переходит в уравнение Ленгмюра. Таким образом, можно предположить, что сорбционный процесс реализуется по механизму Ленгмюра, то есть на поверхности СЭХ 1.0, образуется мономолекулярный слой сорбата. В случае СЭПЭИ и ионов серебра (I) для СЭХ 1.0, вероятно, реализуется гибридный механизм сорбции в соответствии с теоретическими положениями модели Редлиха-Петерсона.

По значениям максимальной сорбционной емкости, полученным из уравнения Ленгмюра  $(a_{\text{max}})$ , можно составить ряд емкости СЭХ 1.0 по ионам металлов: Zn (II) < Mg (II)  $\approx$ Co (II)  $\approx$  Ni (II) < Cu (II) < Ag (I). В этом случае ряд Ирвинга-Уильямса для d-элементов первого переходного периода для двухзарядных катионов нарушается [174]. Как видно из представленных данных (таблица 4.9),  $a_{\text{max}}$  по ионам кобальта (II), рассчитанная при помощи уравнения Ленгмюра, составляет 1.14 ммоль/г. Однако, по соответствующей изотерме на рисунке 4.7 видно, что фактически емкость составляет примерно 0.8 ммоль/г. Тогда по фактическим значениям  $a_{\text{max}}$  СЭХ 1.0 можно составить новый ряд металлов по емкости, в котором экспериментальная зависимость, установленная в ряду Ирвинга-Уильямса, будет прослеживаться: Zn (II) < Co (II) < Mg (II) < Ni (II) < Cu (II) < Ag(I), как и в соответствующих рядах емкости для СЭПЭИ 0.34 и СЭПЭИ 0.74: Ag (I) < Ni (II) < Cu (II) и Zn (II) < Co (II) < Ni (II) < Cu (II).

		Сорбент												
(eJIb	Параметр			СЭ	X 1.0			C	ЭПЭИ О.	34		СЭПЭ	И 0.74	
поМ	Параметр	Ион металла												
		Cu(II)	Ag(I)	Co(II)	Ni(II)	Zn(II)	Mg(II)	Ag (I)	Cu(II)	Ni(II)	Cu(II)	Ni(II)	Co(II)	Zn(II)
opa	$a_{\rm max}$ , ММОЛЬ/Г	1.41	1.63	1.14	0.97	0.78	0.82	1.77	2.48	2.04	1.81	1.55	1.44	1.28
HLMH	$k_{ m L},{ m дm}^3/{ m ммоль}$	0.47	0.31	0.45	0.40	0.60	0.34	17.6	9.29	29.7	8.03	0.392	0.204	0.0979
Лен	$R^2$	0.974	0.985	0.991	0.991	0.988	0.977	0.902	0.966	0.967	0.920	0.912	0.986	0.978
длиха	$k_{ m f},$ (ммоль/г)·(дм <sup>3</sup> /ммоль) <sup>1/n</sup>	0.53	0.41	0.36	0.25	0.29	0.22	1.38	1.65	1.49	1.16	0.573	0.351	0.238
рейн	п	0.29	0.44	0.48	0.59	0.34	0.44	6.93	7.06	8.70	6.44	3.83	2.96	2.59
$\Phi_{l}$	$R^2$	0.940	0.938	0.969	0.963	0.948	0.909	0.950	0.906	0.872	0.938	0.985	0.958	0.985
а	k <sub>R</sub> , дм <sup>3</sup> /г	0.82	0.35	0.48	0.35	0.50	0.22	83.7	51.4	92.4	39.5	11.9	0.444	0.568
иха-	$a_{\rm R}$ , дм <sup>3b</sup> /ммоль <sup>b</sup>	0.71	0.06	0.35	0.32	0.70	0.12	55.4	24.9	50.2	28.3	19.1	0.498	1.67
редл leтеј	b	0.94	1.46	1.08	1.06	0.97	1.27	0.902	0.932	0.957	0.904	0.760	0.886	0.696
	$R^2$	0.973	0.995	0.990	0.990	0.987	0.984	0.983	0.997	0.992	0.991	0.987	0.988	0.989
	$K_{ m s}$ , дм $^3$ /ммоль	0.71	0.46	0.54	0.40	0.48	0.25	4.56	8.19	22.4	3.58	0.69	0.37	0.22
пса	$A_{ m s}$ , дм $^3$ /ммоль	0.45	0.32	0.51	0.48	0.58	0.36	2.02	3.08	10.8	0.46	0.21	0.23	0.11
Сил	β	0.75	1.30	1.15	1.23	0.93	1.52	0.41	0.58	0.73	1.64	0.38	0.76	0.59
	$R^2$	0.979	0.988	0.991	0.992	0.987	0.987	0.978	0.994	0.985	0.982	0.990	0.991	0.991

Таблица 4.9 – Константы уравнений изотерм, полученные при обработке экспериментальных кривых сорбции ионов металлов сульфоэтилированными аминополимерами из индивидуальных растворов различными моделями

Сравнив значения емкостей СЭПЭИ и СЭХ по ионам меди (II), никеля (II), серебра (I), кобальта (II) и цинка (II), можно отметить, что модифицированный полиэтиленимин обладает практически в 2 раза большими значениями [146]. Связано это с повышенным, по сравнению с СЭХ, содержанием аминогрупп в матрице полимера. Стоит отметить, что сорбционная емкость сульфоэтилированных аминополимеров по ионам металлов меньше, чем содержание амино- и сульфогрупп в их составе (по результатам элементного анализа общее содержание азота в СЭХ 1.0 составляет 2.37 ммоль/г, а серы - 2.06 ммоль/г [146], для СЭПЭИ значения приведены в разделе 4.2). Это обстоятельство объясняется, во-первых, тем, что ион металла, как правило, координирует несколько функциональных групп в составе сорбента. Во-вторых, в результате сшивки исследуемых аминополимеров часть аминогрупп или переходит в иминные группы (в случае СЭХ), или в третичные аминогруппы, что затрудняет их взаимодействие с ионами металлов [36]. Также необходимо учитывать, что кроме сорбента в исследуемой системе присутствуют другие комплексообразователи (например, аммиак, содержащийся в буферном растворе), которые могут вступать с ионами металла в побочные реакции. Емкость СЭХ 1.0 по ионам серебра (I) увеличивается, по сравнению с емкостью СЭХ 0.5 (ее значение составляет 1.23 ммоль/г), и уменьшается по ионам меди (II) (емкость СЭХ 0.5 по ионам меди (II) 1.71 ммоль/г) [205]. Это согласуется с выявленной ранее закономерностью – увеличением селективности сорбции серебра (I) СЭХ с увеличением его степени сульфоэтилирования [146]. Значение статической обменной емкости СЭХ 1.0 по гидроксид-ионам, составляющее 1.46 ммоль/г [146], в целом, соответствует емкости сорбента по ионам меди (II) и серебра (I).

Сорбент	$a_{ m Ag(I)}$ , ммоль/г	Источник
хитозан, сшитый диглицидиловым эфиром, модифицированный этилендиамином	1.13	[32]
<i>N</i> -2-(2-пиридил)этилхитозан со степенью модифицирования 0.8	1.21	[32]
хитозан, импринтированный ионами серебра (I)	0.11	[49]
композит на основе хитозана, полидопамина и магнитной золы	0.45	[54]
композит на основе хитозана и целлюлозы	0.50	[206]
полистирол, модифицированный тиомочевиной	1.76	[195]
полистирол, модифицированный полианилином	2.97	[57]
полистирол, модифицированный тримеркаптотриазином	1.73	[207]

Таблица 4.10 – Сорбционная емкость сорбентов по ионам серебра (I)

По сравнению с рядом других сорбционных материалов на основе хитозана значения емкости по ионам серебра (I) СЭХ 1.0 выше (таблица 4.10). При этом меньшей емкостью по ионам серебра (I) СЭХ 1.0 обладает относительно функционализированных сорбентов на основе синтетических полимеров, например, на основе полистирола (таблица 4.10). С модифицированными полистиролами по свойствам сопоставим СЭПЭИ, который является более основным, чем СЭХ. Исключение составляет полистирол, модифицированный полианилином, однако исключительно высокая емкость данного материала по ионам серебра (I) объясняется восстановлением серебра в фазе сорбента [207]. Это обстоятельство затрудняет дальнейшее использование сорбента, поскольку усложняет процесс регенерации его поверхности, а также определение содержания серебра (I) в растворе после концентрирования.

Ряд сродства ионов к поверхности СЭХ 1.0, составленный по значениям константы Фрейндлиха  $K_f$  и константы Сипса  $K_s$  (таблица 4.9), выглядит следующим образом: Mg (II) < Ni (II) < Co (II) < Ag (I) < Cu (II) > Zn (II). Ряды сродства для сульфоэтилированных полиэтилениминов имеют аналогичный с рядами емкости вид: Ag (I) < Ni (II) < Cu (II); Zn (II) < Co (II) < Ni (II) < Cu (II) для СЭПЭИ 0.34 и СЭПЭИ 0.74, соответственно. Параметры сродства ионов переходных металлов к поверхности сорбента принимают большие значения для СЭПЭИ по сравнению с СЭХ 1.0, что можно объяснить высоким содержанием аминогрупп в полимерной матрице.

Рост степени сульфоэтилирования СЭПЭИ приводит к уменьшению значений параметров сродства  $K_f$  для меди (II) и никеля (II), и, как следствие, снижению емкости по этим ионам. Результаты обработки изотерм сорбции ионов металлов СЭХ 1.0 можно сравнить с полученными ранее данными для сорбента с меньшей степенью модифицирования, равной 0.5 (СЭХ 0.5) [205]. В частности в случае СЭХ 0.5 параметры сродства для ионов меди (II) и серебра (I) (0.515 и 0.587, соответственно) значительнее отличаются от аналогичных величин для остальных ионов переходных металлов, для которых параметр  $K_f$  не превышает 0.14. Данное обстоятельство объясняется увеличением содержания сульфогрупп в составе сорбента. В частности, становится возможным образование большего числа хелатных комплексов с участием иона металла и функциональных амино- и сульфогрупп в составе сорбента. Кроме этого, часть ионов металлов может извлекаться за счет электростатического взаимодействия с сульфогруппами СЭХ 1.0. Это приводит к увеличению сродства сорбента по отношению к исследуемым ионам металлов (кобальта (II), никеля (II), цинка (II), магния (II)) и к увеличению значений сорбционной емкости.

Ранее [146] установлено, что с увеличением степени сульфоэтилирования хитозана увеличивается селективность сорбции ионов серебра (I) по отношению к меди (II). Сопутствующие ионы переходных металлов практически не извлекаются СЭХ. Однако, как

было показано выше, ионы серебра (I) и меди (II) примерно в одинаковой степени извлекаются СЭХ 1.0 из индивидуальных растворов. На основании анализа изотерм, полученных при индивидуальном присутствии ионов металлов в растворе, сложно сделать вывод о влиянии концентрации на селективность сорбции. Поэтому следующим этапом работы стало исследование сорбции серебра (I) и меди (II) СЭХ 1.0 при их совместном присутствии в растворе.

#### 4.5 Влияние концентрации иона-комплексообразователя на сорбцию ионов металлов СЭХ 1.0 при их совместном присутствии в растворе

Поскольку ранее [205] показано, что материалы на основе N-2-сульфоэтилхитозанов селективны по отношению к ионам меди (II) и серебра (I), определенный интерес представляет получение изотерм сорбции этих ионов при совместном присутствии в растворе. Построены изотермы сорбции для двухкомпонентной системы (ионы меди (II) и серебра (I), пятикомпонентной системы (ионы меди (II), серебра (I), кобальта (II), никеля (II), цинка (II) и кадмия (II)) и двенадцатикомпонентной системы (ионы меди (II), кобальта (II), никеля (II), цинка (II), цинка (II), кадмия (II), серебра (I), магния (II), кальция (II), стронция (II) и бария (II), марганца (II) и свинца (II). (рисунки 4.9 и 4.10).



Рисунок 4.9 – Изотермы сорбции ионов переходных металлов СЭХ 1.0, построенные по десорбции 1 моль/дм<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub>, при совместном присутствии ионов металлов в растворе, аммиачно-ацетатный буферный раствор pH 6.5; *T* 298±2 K: (а) бинарная система, (б) пятикомпонентная система



Рисунок 4.10 – Изотермы сорбции ионов переходных и щелочноземельных металлов СЭХ 1.0 построенные по десорбции 1 моль/дм<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub>, при совместном присутствии ионов металлов в растворе, аммиачно-ацетатный буферный раствор pH 6.5, *T* 298±2 К

Установлено, что при извлечении ионов металлов при совместном присутствии в растворе уменьшается емкость сорбента по данным видам ионов по сравнению с индивидуальными изотермами сорбции. Полученные зависимости сорбции от равновесной концентрации металлов иллюстрируют взаимное влияние катионов друг на друга. По рисункам 4.9 и 4.10 видно, что ионы меди (II) и серебра (I) подавляют сорбцию остальных ионов металлов. Необходимо отметить, что с увеличением числа компонентов в исследуемых системах закономерно уменьшается емкость СЭХ 1.0 по индивидуальным ионам металлов.

Математическая обработка изотерм сорбции ионов металлов при их извлечении из многокомпонентных систем представляет собой достаточно сложную задачу, поскольку количество неизвестных параметров растет пропорционально числу компонентов раствора. Для обработки изотерм сорбции ионов металлов СЭХ 1.0 нами использовались уравнения 1.6-1.8. Для того чтобы сократить число неизвестных параметров, при математическом описании изотерм использовались параметры, полученные при обработке двухкомпонентной системы из таблицы 4.11, характеризующие сродство металлов к поверхности сорбента (*K*<sub>LF</sub>, *K*<sub>L</sub>, *a*<sub>R</sub>). С помощью этого приема нами обработаны математически изотермы сорбции ионов металлов из пятикомпонентной системы.

Для математического описания многокомпонентных систем применялся пакет программ Origin Pro 8.1, благодаря которому можно подбирать различные параметры в соответствии с заданными алгоритмами. В программе возможна обработка систем не более, чем с восемью неизвестными параметрами. Этого достаточно для описания простейших бинарных систем, однако при работе с более сложными равновесиями требуется принять дополнительные допущения. Поскольку для каждого компонента системы составляется собственное уравнение, количество рассчитываемых параметров увеличивается в арифметической прогрессии. В качестве допущения учитывается взаимосвязь рассчитываемых параметров. Так как параметры сродства ( $K_{LF}$ ,  $K_L$ ,  $a_R$ ) отражают влияние катионов друг на друга, их значения должны совпадать в рамках уравнений для разных металлов, описывающих одну и ту же систему. Обработка полученных изотерм сорбции позволила определить значения сорбционной емкости СЭХ 1.0 ( $a_{max}$ ) по ионам меди (II), серебра (I), кобальта (II), никеля (II), кадмия (II) при их совместном присутствии в растворе (таблица 4.11).

Таблица 4.11 – Результаты математической обработки экспериментальных изотерм сорбции ионов металлов СЭХ 1.0 при совместном присутствии в растворе уравнениями моделей сорбции для многокомпонентных систем

Модель	Параметр	Двухкомп. система		Пятикомп. система					
		Ag (I)	Cu (II)	Ag (I)	Cu (II)	Ni (II)	Co (II)	Cd (II)	
Немолиф	$a_{max}$	1.71	0.931	1.40	0.850	1.09	0.712	0.108	
Пенгмюра	$k_L$	1.44	1.07	1.09	0.40	0.43	0.40	1.51	
orem mopu	$R^2$	0.895		0.976					
	$Q_0$	1.80	1.08	2.50	1.06	0.676	0.396	0.195	
Ленгмюра-	п	1.80	1.23	1.80	1.23	0.91	0.87	0.49	
Фрейндлиха	k <sub>LF</sub>	0.47	0.63	0.47	0.63	0.51	0.68	0.59	
	$R^2$	0.	994	0.951					
	$a_R$	2.46	1.01	2.13	1.38	0.677	0.431	0.228	
Редлиха-	$b_R$	1.66	1.66	1.66	1.40	1.38	1.31	0.860	
Петерсона	β	0.89	0.83	0.89	0.83	0.98	0.54	0.47	
	$R^2$	0.	952	0.974					

На основании анализа полученных данных (таблица 4.11) можно сделать вывод о том, что наилучшим образом сорбцию серебра (I) и меди (II) из двухкомпонентной системы СЭХ 1.0 описывает уравнение Ленгмюра-Фрейндлиха. Это свидетельствует о химической неоднородности сорбента, в частности наличии на его поверхности групп различной природы. Также на химическую неоднородность поверхности СЭХ 1.0 указывают значения константы β уравнения Редлиха-Петерсона, которые отличаются от 1. Этот вывод согласуется с результатами обработки индивидуальных систем.

В качестве меры сродства сорбата к поверхности сорбента часто используют параметр  $K_L$  уравнения Ленгмюра. Данный параметр характеризует устойчивость комплексов, образуемых функциональными группами сорбента с ионами металлов. На основании анализа параметра  $K_L$ , полученного при обработке изотерм сорбции меди (II) и серебра (I), можно заключить, что СЭХ 1.0 обладает большим сродством по отношению к серебру (I), нежели к меди (II) (таблица 4.11). Отдельно необходимо отметить, что при обработке изотерм сорбции меди (II) и серебра (I) при их индивидуальном присутствии в растворе получен противоположный результат (таблица 4.9). Данное обстоятельство подтверждает, что перенос результатов, полученных для индивидуальных растворов, на сорбцию из многокомпонентных систем не является корректным. Также сродство сорбата к поверхности сорбента характеризует параметр  $a_R$  из уравнения Редлиха-Петерсона. На основании данного параметра можно составить следующий ряд сродства ионов металлов к СЭХ 1.0: Cd (II) < Ni (II) < Ni (II) < Cu (II) < Ag (I).

Сорбцию серебра (I) и меди (II) из пятикомпонентной системы СЭХ 1.0 наилучшим образом описывает уравнение Редлиха-Петерсона. По сравнению с данными, полученными при индивидуальном присутствии ионов металлов (рисунок 4.7, таблица 4.9), сорбция мешающих ионов в значительной степени подавляется. Извлечение никеля (II), кобальта (II) и кадмия (II) не превышает 0.12 ммоль/г. Наибольшее мешающее влияние при извлечении серебра (I) оказывают ионы меди (II). Это согласуется с полученными ранее результатами исследования селективности сорбции ионов металлов СЭХ 1.0 [146]. Извлечение серебра (I) значительно уменьшается как по сравнению с индивидуальным раствором (рисунок 4.7), так и по сравнению с бинарной системой (рисунок 4.9, а). По значениям емкости сорбента по ионам металлов их можно расположить в следующей последовательности: Ag (I) > Cu (II) > Ni (II) > Co (II) > Cd (II). При этом положение меди (II), никеля (II) и кобальта (II) в этом ряду согласуется с их положением в ряду Ирвинга-Уильямса.

Уравнения для описания многокомпонентных систем можно модифицировать различным способом. Фундаментальным уравнением для описания изотерм сорбции является уравнение Ленгмюра. Для всех рассматриваемых в настоящей работе систем получены высокие коэффициенты корреляции соответствия данной достаточно модели экспериментальным данным (таблицы 4.9 и 4.11). Поэтому далее было проведено математическое моделирование изотерм сорбции при помощи различных модифицированных форм уравнения Ленгмюра, предполагающих различный механизм протекания сорбции (таблица 1.3).

Результаты обработки изотерм сорбции серебра (I) и меди (II) СЭХ 1.0 при их совместном присутствии в растворе формами уравнениями Ленгмюра представлены в

таблице 4.12. Как видно из рассчитанных параметров уравнений ( $K_L$ ,  $K_{12}$ ), серебро (I) образует наиболее устойчивые комплексные соединения с СЭХ 1.0. На основании анализа значения параметра взаимодействия катионов из модифицированного уравнения Ленгмюра ( $\eta$ ) установлено, что максимальным сродством к сорбенту также обладают ионы серебра (I).

Таблица 4.12 – Результаты математической обработки экспериментальных изотерм сорбции ионов меди (II) и серебра (I) СЭХ 1.0 из двухкомпонентной системы уравнениями сорбции Ленгмюра

Модель Ленгмюра	Параметр	Ag (I)	Cu (II)	
	$a_{ m max}$ , ММОЛЬ/Г	0.750	0.711	
для индивидуального компонента	<i>K</i> <sub>L</sub> , дм <sup>3</sup> /ммоль	1.440	1.065	
	$R^2$	0.974	0.991	
цемолифицирорациая	$a_{ m max}$ , ММОЛЬ/Г	1.709	1.390	
пемодифицированная	$R^2$	0.8	863	
молифицированная	η	3.010	2.051	
модифицированная	$R^2$	0.965		
неконкурентная	<i>K</i> <sub>12</sub>	1.6	531	
пскопкурсттая	$R^2$	0.991		
частично-конкурентная	$R^2$	0.9	995	
конкурентная	$R^2$	0.998	0.994	

Можно заключить, что немодифицированное уравнение Ленгмюра, основанное на параметрах, полученных для индивидуальных изотерм, неудовлетворительно описывает экспериментальные данные. На основании анализа коэффициентов корреляции можно сделать вывод о протекании конкурентной и частично-конкурентной сорбции с образованием разнометалльных комплексов. Этим обстоятельством можно объяснить близкие значения сорбционной емкости СЭХ 1.0 по ионам серебра (I) и меди (II), полученные при исследовании сорбции из бинарной системы (рисунок 4.9, а).

По результатам исследования протолитических и комплексообразующих свойств сульфоэтилированных аминополимеров установлено, что:

1) увеличение количества заместителей (сульфоэтильных, гидроксиалкильных групп) в составе производных таурина уменьшает основность их аминогрупп, что сказывается на устойчивости образуемых комплексных соединений с ионами металлов;

2) увеличение степени модифицирования несшитых сульфоэтилированных полиэтилениминов закономерно снижает устойчивость комплексных соединений с ионами переходных металлов, однако не столь значительно, как в случае сульфоэтилированных хитозанов, что указывает на меньшую селективность сорбентов на основе СЭПЭИ;

3) установлено, что СЭПЭИ преимущественно извлекают ионы серебра (I) и меди (II) из растворов сложного состава, определенным мешающим влиянием при этом обладают ионы никеля (II). Их влияние на концентрирование ионов меди (II) и серебра (I) СЭПЭИ уменьшается с увеличением степени сульфоэтилирования вследствие снижения основности аминогрупп. Показано, что скорость взаимодействия ионов металлов с СЭПЭИ лимитируется протеканием химической реакции между ионами металлов и функциональным группами сорбента;

4) показано значительное влияние ионов металлов друг на друга при их сорбции из многокомпонентных растворов. Выявлено влияние концентрации иона-комплексообразователя на сорбцию ионов металлов СЭХ 1.0 при их совместном присутствии в растворе. Увеличение степени сульфоэтилирования повышает сродство поверхности сорбентов к ионам серебра (I).

По результатам определения физико-химических параметров сорбции ионов переходных металлов и серебра (I), таких как коэффициенты селективности, кинетические параметры и анализа вида изотерм сорбции, можно заключить, что СЭХ 1.0 является эффективным материалом для селективного извлечения ионов меди (II) и серебра (I), а СЭПЭИ 0.74 в зависимости от кислотности среды может выступать как групповой, так и селективный сорбент.

#### ГЛАВА 5 СОРБЦИЯ ИОНОВ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ СУЛЬФОЭТИЛИРОВАННЫМИ АМИНОПОЛИМЕРАМИ

# 5.1 Влияние кислотности среды и степени модифицирования на селективность сорбции платины (IV), палладия (II), золота (III) сульфоэтилированными аминополимерами

Благородные металлы, их соединения и материалы на их основе имеют уникальные физические и химические свойства, благодаря чему играют важную роль в разных отраслях промышленности, и спрос на них во всех развитых странах мира неуклонно растет. Все платиновые металлы относятся к редким, а металлы подгруппы меди - к мало распространенным элементам [208]. Они встречаются в виде самостоятельных минералов, представляющих собой твердые растворы или интерметаллические соединения, содержащие сопутствующие элементы (железо, медь, никель, кобальт и другие), а так же в виде сульфидов, теллуридов, арсенидов [208 – 209]. Во многих случаях работа с малыми концентрациями благородных металлов в различных объектах затруднена вследствие мешающего влияния матричных избыточного количества компонентов. В таких случаях необходимо разделение и концентрирование компонентов пробы. Присутствие предварительное аминогрупп в матрице исследуемых сорбентов определяет возможность извлечения ионов благородных металлов материалами на основе хитозана и полиэтиленимина, как за счет электростатического взаимодействия, так и за счет комплексообразования, а их модифицирование сульфоэтильными группами создает предпосылки для варьирования селективных свойств получаемых сорбентов.

## 5.1.1 Сорбция платины (IV), палладия (II), золота (III) сульфоэтилированными сорбентами на основе хитозана

Исследованы сорбционные свойства сульфоэтилированных хитозанов по отношению к ионам платины (IV), палладия (II), золота (III) из индивидуальных солянокислых растворов. Полученные зависимости сорбции ионов металлов СЭХ от кислотности среды представлены на рисунках 5.1-5.2 (a, б). Установлено, что СЭХ извлекают ионы палладия (II) в интервале pH 2-5, ионы платины (IV) – 1.5-2.5, ионы золота (III) – 1-4. Повышение степени сульфоэтилирования приводит к сужению интервала оптимального pH сорбции ионов палладия (II) от 2-5 до 3.5-5, золота (III) от 1-4 до 2-4 [210]. Установлено, что протекание сорбции золота (III) сопровождается его восстановлением в фазе сорбента: СЭХ при этом приобретает красноватый

оттенок. Подобные случаи специфического взаимодействия ионов золота (III) с поверхностью материалов на основе хитозана описаны в литературе [211–214].



Рисунок 5.1 – Влияние кислотности среды на сорбцию хлоридных комплексов (а) платины (IV), (б) палладия (II) СЭХ с разными степенями модифицирования,  $C_{\rm Me} 1.10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>



Рисунок 5.2 – Влияние кислотности среды на сорбцию золота (III) СЭХ с разными степенями сульфоэтилирования, *С*<sub>Аu(III)</sub> (а) 1·10<sup>-4</sup> моль/дм<sup>3</sup>, (б) 5·10<sup>-4</sup> моль/дм<sup>3</sup>

Известно, что извлечение ионов благородных металлов во многих случаях максимально при низких значениях pH (≤ 2), что связано с формой нахождения ионов металлов в растворе. На рисунке 5.3 представлены диаграммы распределения палладия (II), платины (IV) и золота (III), построенные с учетом значений констант устойчивости хлоридных комплексных соединений ионов благородных металлов и произведений растворимости их гидроксидов [215 – 219] при помощи программного обеспечения Нуреrquad simulation and speciation (HySS) [220].



Рисунок 5.3 – Диаграмма распределения (а) палладия (II), (б) платины (IV), (в) золота (III) в зависимости от кислотности среды в солянокислых растворах (*C*<sub>Cl</sub> 0.5 моль/дм<sup>3</sup>)

Как видно из представленных диаграмм распределения, в растворе в интервале pH от 0.5 до 5, 4.5, 3 для палладия (II), платины (IV), золота (III), соответственно, указанные ионы существуют преимущественно в виде хлоридных комплексов. При pH выше 5 сорбция ионов палладия (II) затруднена из-за образования его гидроксокомплексов и выпадения их в осадок.

По внешнему виду полученных зависимостей (рисунки 5.1, 5.2) можно предположить, что сорбция хлоридных комплексов палладия (II) и золота (III) СЭХ протекает по механизму комплексообразования, поскольку с уменьшением кислотности среды и ростом количества депротонированных аминогрупп увеличивается сорбция соответствующих ионов металла. В противоположность этому извлечение ионов платины (IV) максимально при pH 2 и с уменьшением кислотности среды – снижается, следовательно, преобладающим механизмом сорбции частиц [PtCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> является их электростатическое взаимодействие с протонированными аминогруппами сорбентов. Установлено, что степень извлечения всех ионов металлов с ростом степени сульфоэтилирования СЭХ снижается. Это связано, во-первых, с уменьшением основности аминогруппы с ростом степени модифицирования СЭХ [146], и, во-вторых,

увеличением электростатического отталкивания между хлоридными комплексными соединениями ионов благородных металлов и сульфогруппами в составе сорбентов. Уменьшение сорбции золота (III) с ростом степени сульфоэтилирования СЭХ минимально, его извлечение является количественным в оптимальном интервале pH 1-5 (94-97%) для всех исследуемых сорбентов, в то время как для ионов платины (IV) данный эффект максимален, что подтверждает различие в механизме сорбции.

Исследовано извлечение палладия (II) и платины (IV) СЭХ из бинарных растворов (рисунок 5.4). В этом случае сорбция платины (IV) с ростом степени сульфоэтилирования СЭХ в значительной степени подавляется, что создает предпосылки для создания методики их разделения при использовании сорбента на основе хитозана с максимальной степенью модифицирования.



Рисунок 5.4 – Влияние кислотности среды на сорбцию хлоридных комплексов платины (IV) и палладия (II) при их совместном присутствии в растворе СЭХ с СМ (а) 0.3, (б) 1.0,  $C_{\rm Me} \ 1 \cdot 10^{-4} \ {
m Monb/gm}^3$ 

Переходные металлы часто встречаются вместе с благородными металлами в составе различных ювелирных смывов либо горных пород. Обычно их влияние устраняется проведением сорбции из кислых растворов, поскольку способность этих ионов к анионному обмену в составе хлоридных комплексных соединений ниже, чем у ионов благородных металлов. Однако при повышении рН сорбции и увеличении вклада комплексообразования в механизм процесса ионы переходных металлов могут оказывать мешающее влияние на сорбцию ценных компонентов. Для исследования поведения сложных систем получены зависимости, характеризующие влияние кислотности среды на сорбцию ионов платины (IV), палладия (II), меди (II), кобальта (II), никеля (II), цинка (II), кадмия (II) СЭХ с различными степенями модифицирования (рисунок 5.5, а-г).



Рисунок 5.5 – Влияние кислотности среды на сорбцию ионов переходных и платиновых металлов из солянокислых растворов СЭХ с СМ (а) 0.3, (б) 0.5, (в) 0.7, (г) 1.0,  $C_{\rm Me} 1.10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>

Введение ионов переходных металлов в раствор, содержащий палладий (II) и платину (IV), практически не сказывается на сорбции ионов платиновых металлов СЭХ с разными степенями сульфоэтилирования. Сорбция палладия (II) и платины (IV) СЭХ 0.3 незначительно зависит от кислотности раствора. Увеличение степени модифицирования хитозана приводит к сужению интервала pH, соответствующего максимальной степени извлечения ионов металлов. Так, СЭХ 1.0 в наибольшей степени извлекает палладий (II) при pH 4.5, а платину (IV) – 0.5-1. С ростом степени сульфоэтилирования от 0.3 до 1.0 также значительно уменьшается максимальная степень извлечения ионов платины (IV) (с 91.1 до 6.2 %), в то время как степень извлечения ионов палладия (II) изменяется меньше (с 99.6 до 87.0 %). Как показано выше, эта закономерность характерна и для бинарных растворов (рисунок 5.4). Сорбция ионов переходных металлов незначительна, степень извлечения меди (II), никеля (II), кобальта (II), цинка (II), кадмия (II) не превышает 6 %.

89

Поскольку СЭХ извлекает палладий (II) в наибольшей степени, рассчитаны коэффициенты селективности сорбции СЭХ ионов палладия (II) по отношению к остальным ионам металлов (таблица 5.1).

pH	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0							
СМ СЭХ	K <sub>Pd/Pt</sub>												
0.3	0.59	1.6	13	19	31	25							
0.5	0.54	0.71	4.7	16	30	35							
0.7	0.59	0.81	9.1	56	61	57							
1.0	0.80	1.1	6.4	26	59	100							
	K <sub>Pd/Cu</sub>												
0.3	110	840	$\geq 10^3$	$\geq 10^3$	$\geq 10^3$	$\geq 10^3$							
0.5	4.1	100	380	420	300	290							
0.7	23	60	220	500	310	180							
1.0	6.9	12	48	49	63	53							

Таблица 5.1 – Коэффициенты селективности сорбции ионов палладия (II) СЭХ с разными степенями модифицирования из растворов многокомпонентных систем

Коэффициенты селективности К<sub>Рd/Сu</sub> уменьшаются с ростом степени сульфоэтилирования сорбента, что связано со снижением сорбции палладия (II), однако, в целом, принимают высокие значения (до 53-63 для СЭХ 1.0 при рН 4-5). С увеличением степени модифицирования СЭХ коэффициенты селективности сорбции ионов палладия (II) по отношению к ионам кобальта (II), никеля (II), кадмия (II), цинка (II) изменяются от ≥10<sup>3</sup> до 100-250. Рост степени модифицирования СЭХ при рН 5.0 приводит к значительному возрастанию коэффициентов селективности сорбции палладия (II) по отношению к оставения сорбентов по отношению к исследуемым ионам благородных металлов дифференцируются вследствие уменьшения основности аминогрупп и возрастания электростатического отталкивания между хлоридными комплексными соединениями ионов платиновых металлов и сульфогруппами, в соответствии с увеличением их содержания в составе матрицы [186]. Таким образом сорбент с максимальной степенью модифицирования является перспективным материалом для селективного извлечения палладия (II) из растворов сложного состава.

Среди материалов на основе хитозана исследуемые сорбенты выделяются значением pH, соответствующим максимальному извлечению палладия (II): в таблице 5.2 показано, что преимущественно сорбция ионов благородных металлов различными сорбционными

материалами протекает при pH 1-2. Можно отметить, что свойства СЭХ с меньшей степенью модифицирования, равной 0.3, близки к свойствам немодифицированного хитозана: оба извлекают как палладий (II), так и платину (IV) совместно. Из приведенных данных видно, что сульфоэтилирование хитозана позволяет получить более селективный сорбент, чем при использовании других способов модифицирования: представленные в литературных источниках сорбенты наряду с палладием (II) в значительной степени извлекают платину (IV) (таблица 5.2). Значения коэффициентов селективности сорбции палладия (II) относительно платины (IV) СЭХ 1.0 значительно превышают соответствующие величины как для немодифицированного хитозана, так и для хитозана, импринтированного ионами палладия (II) (29.1 при pH 2.0) [221].

Таблица 5.2 – Значения сорбционной емкости материалов на основе хитозана по ионам благородных металлов

Сорбент	Емкость	, ммоль/г	Vспория	Источник	
Copoent	Pd (II)	Pt (IV)	э словия	ИСТОЧНИК	
	1.76	1.22	pH 2.0	[235]	
Хитозан, сшитый глутаровым альдегидом	1.53	-	pH 2.0	[222]	
	-	1.54	pH 2.0	[223]	
Немодифицированный хитозан	0.05	-	pH 3.5	[224]	
Хитозан, сшитый эпихлоргидрином	1.36	-			
Хитозан, сшитый эпихлоргидрином,	1 64	_	pH 1.0	[221]	
импринтированный ионами Pd (II)	1.01				
Хитозан, сшитый диальдегид карбоксиметил	0.84	0.41	pH 2.0	[225]	
целлюлозой	0.01	0.11	p11 2.0	[220]	
Хитозан, модифицированный тиокарбамидом	1.06	0.67	pH 2.0	[236]	
Магнитные наночастицы хитозана,	1.30	0.88	pH 2.0	[226]	
модифицированные этилендиамином		0.00	P	[]	

В исследованиях конкурентной сорбции палладия (II) из многокомпонентных растворов, содержащих ионы переходных металлов, авторы отмечают отсутствие мешающего влияния последних за счет проведения сорбции при низких значениях pH [221, 225, 227]. В случае СЭХ удается сохранить данный эффект несмотря на повышение pH максимального извлечения палладия (II) благодаря высокой устойчивости образуемых им комплексных соединений с функциональными группами СЭХ.

Рассмотрим влияние платины (IV) на сорбцию золота (III) в присутствии ионов переходных металлов. Получены зависимости сорбции ионов платины (IV), меди (II), никеля (II), кобальта (II), цинка (II), золота (III) СЭХ 0.3 и СЭХ 1.0 при совместном присутствии в растворе (см. рисунок 5.6, а, б).



Рисунок 5.6 – Влияние кислотности среды на сорбцию ионов металлов СЭХ с СМ (а) 0.3, (б) 1.0,  $C_{\text{Me}} 5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$ 

Установлено, что влияние кислотности среды на сорбцию золота (III) СЭХ усиливается с ростом степени модифицирования сорбента. Оптимальный интервал сорбции составляет 2-4 и 3.5-4 для СЭХ 0.3 и СЭХ 1.0, соответственно. Снижение сорбции ионов золота (III) СЭХ 1.0 при рН 1-3 по сравнению с СЭХ 0.3, как и в случае сорбции ионов палладия (II) можно объяснить увеличением электростатического отталкивания хлоридных комплексов золота (III) и функциональных групп сорбента в результате увеличения степени модифицирования его поверхности сульфоэтильными группами. Установлено, что при рН 4.0 реализуется максимальная степень извлечения золота (III) СЭХ с обеими степенями модифицирования (98 и 91 %, соответственно). Степени извлечения остальных ионов металлов составляют 0-10 %. На рисунке 5.6 видно, что в случае СЭХ 0.3 наибольшим мешающим влиянием при извлечении золота (III) обладают ионы платины (IV), однако их сорбция не превышает 0.12 ммоль/г. Выше показано (рисунок 5.1, а), что СЭХ 0.3 в значительной степени извлекает платину (IV) из индивидуальных растворов, однако в присутствии золота (III) ее сорбция подавляется. По данным сорбции ионов металлов СЭХ были рассчитаны коэффициенты селективности сорбции ионов золота (III) относительно ионов платины (IV), меди (II), кобальта (II), цинка (II), никеля (II), значения которых изменяются в пределах от 100 до  $10^4$ .

Для полной характеристики сорбционных свойств СЭХ по отношению к ионам благородных металлов из сложных по составу растворов исследованы системы, содержащие





Рисунок 5.7 – Влияние кислотности среды на сорбцию хлоридных комплексов благородных металлов СЭХ с СМ (а) 0.3, (б) 1.0 из многокомпонентных растворов,  $C_{\text{Me}} 5 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>

По полученным зависимостям установлено, что из многокомпонентных систем, содержащих ионы благородных и переходных металлов, сульфоэтилированные хитозаны преимущественно извлекают ионы золота (III). Основным мешающим действием обладают ионы палладия (II), сорбция ионов переходных металлов и платины (IV) практически полностью подавляется. С увеличением степени сульфоэтилирования сорбция ионов палладия (II) уменьшается с 0.53 ммоль/г для СЭХ 0.3 до 0.36 ммоль/г для СЭХ 1.0, в то время как сорбция ионов золота (III) практически не изменяется: 1.23 ммоль/г СЭХ 0.3 и 1.21 ммоль/г для СЭХ 1.0. Степень извлечения ионов переходных металлов сорбентами в обоих случаях не превышает 3 %, что свидетельствует о высокой устойчивости комплексных соединений, образующихся между функциональными группами СЭХ и ионами благородных металлов.

Присутствие дополнительных ионов металлов в исследуемой системе усиливает влияние кислотности среды на сорбцию ионов золота (III) по сравнению с другими изученными системами. С ростом степени модифицирования сорбента интервал pH, соответствующий максимальной степени извлечения золота (III), сужается: от 2-4.5 для СЭХ 0.3 до 3.5-4.5 для СЭХ 1.0. Для СЭХ 1.0 рассчитаны соответствующие значения коэффициентов селективности сорбции золота (III) относительно остальных компонентов исследуемой системы (таблица 5.3).

При pH 4.5 значения коэффициентов селективности сорбции золота (III) по отношению к платине (IV) и палладию (II) составляют более 10<sup>3</sup>. Из таблицы 5.3 видно, что увеличение степени сульфоэтилирования СЭХ и отмеченное ранее усиление влияния кислотности среды на сорбцию ионов золота (III) приводит к изменению условий для их селективного извлечения.

Оптимальным pH сорбции золота (III) СЭХ 0.3 является 2.2. В то время как СЭХ с максимальной степенью модифицирования 1.0 селективно извлекает золото (III) относительно остальных присутствующих ионов металлов в интервале pH 3.5-4.5.

Таблица 5.3 – Коэффициенты селективности сорбции золота (III) *К*<sub>Аи/Ме</sub> СЭХ из многокомпонентных растворов

СМ СЭХ	Ион		рН								
CMCOX	металла	0.5	0.9	2.2	3.5	4.5					
03	Pd (II)	7.6	13	640	270	290					
0.5	Pt (IV)	10	20	$\geq 10^3$	$\geq 10^3$	$\geq 10^3$					
1.0	Pd (II)	2.4	5.5	16	500	$\geq 10^3$					
	Pt (IV)	9.3	11	34	$\geq 10^3$	$\geq 10^3$					

СЭХ выгодно отличается от сорбентов, описанных в литературе, высокой селективностью по отношению к ионам золота (III) в присутствии ионов других благородных металлов. Значение коэффициента селективности сорбции золота (III) относительно палладия (II) немодифицированным хитозаном, сшитым глутаровым альдегидом, составляет 72.9 при сорбции в оптимальных условиях, что значительно меньше соответствующих значений для СЭХ [212]. Импринтирование ионами золота (III) модифицированного хитозана также не приводит к значительному повышению селективности извлечения: величина коэффициентов селективности сорбции золота (III) относительно палладия (II) при рН 6.0 и 3.0 для него составляет 1.01 и 0.25, а для *N*-(2-(1-имидазолил)этил)хитозана – 0.37 и 0.76, соответственно [228]. Таким образом, среди материалов на основе хитозана, СЭХ положительно выделяется хорошими селективными свойствами и высокой степенью извлечения ионов благородных металлов.

Суммируя данные по всем исследованным системам, можно заключить, что наибольшей устойчивостью обладают комплексные соединения СЭХ 1.0 с золотом (III) и палладием (II), что определяет высокую селективность данного сорбента по отношению к этим ионам в присутствии платины (IV) и переходных металлов. Ряд селективности сорбции ионов металлов СЭХ 1.0 в этом случае можно представить в следующем виде: Au (III) > Pd (II) > Pt (IV) > Cu (II) ≥ Ni (II), Co (II), Zn (II), Cd (II). Сорбция ионов благородных металлов СЭХ носит смешанный характер, присутствует вклад как ионного обмена, так и комплексообразования. Однако можно предположить, что сорбция платины (IV) СЭХ протекает преимущественно за счет электростатического взаимодействия с протонированными аминогруппами материала, в то время как палладий (II) и золото (III) образуют устойчивые комплексные соединения с

функциональными группами СЭХ. Рост степени сульфоэтилирования приводит к уменьшению степени извлечения палладия (II) и золота (III) в сильнокислых средах. Однако при оптимальном для их сорбции значении кислотности среды СЭХ (pH 3.5-4.5), степень извлечения ионов благородных металлов изменяется незначительно. СЭХ 1.0 может быть рекомендован для отделения палладия (II) от платины (IV) и ионов переходных металлов при совместном присутствии, СЭХ 0.3 можно использовать для группового извлечения ионов платиновых металлов изменого состава.

### 5.1.2 Сорбция платины (IV), палладия (II), золота (III) сульфоэтилированными сорбентами на основе полиэтиленимина

Известно, что сорбенты на основе хитозана и полиэтиленимина эффективно извлекают ионы благородных металлов из растворов [77, 79, 229-230]. В разделе 4.4 показано, что сульфоэтилированные полиэтиленимины обладают большей емкостью по ионам переходных металлов, чем СЭХ за счет высокого содержания аминогрупп в матрице. Для характеристики сорбционных свойств СЭПЭИ по отношению к ионам благородных металлов изучены соответствующие двух- и трехкомпонентные системы. Зависимости сорбции ионов палладия (II) – платины (IV) и палладия (II) – золота (III); платины (IV) – палладия (II) – золота (III) СЭПЭИ при совместном присутствии в растворе от кислотности среды представлены на рисунках 5.8 и 5.9, соответственно. На рисунке 5.9 (а) показано, что СЭПЭИ 0.34 в равной степени извлекает как ионы платины (IV), так и ионы палладия (II), при этом степень извлечения ионов металлов слабо зависит от кислотности среды. Увеличение степени сульфоэтилирования СЭПЭИ приводит к уменьшению сорбции платины (IV) и смещению оптимальной кислотности среды сорбции палладия (II), который в наибольшей степени извлекается в интервале pH 1.5-5 (рисунок 5.8 а-в). Степень извлечения ионов платины (IV) СЭПЭИ в системе Pd (II) – Pt (IV) изменяется с 98 до 12 % с возрастанием степени модифицирования сорбента от 0.34 до 0.74.

В таблице 5.4 представлены значения коэффициентов селективности сорбции палладия (II) относительно платины (IV) СЭПЭИ. С увеличением степени модифицирования сорбентов значения *К*<sub>Pd/Pt</sub> закономерно увеличиваются, достигая максимума для СЭПЭИ со степенью сульфоэтилирования 0.74 при pH < 2.



Рисунок 5.8 – Влияние кислотности среды на сорбцию ионов благородных металлов из их бинарных растворов Pd (II)-Pt (IV), Pd (II)-Au (III)



Рисунок 5.9 – Влияние кислотности среды на сорбцию золота (III), палладия (II), платины (IV) при их совместном присутствии СЭПЭИ с

СМ (а) 0.34, (б) 0.58, (в) 0.74

см сэпэи	рН									
Cinconsh	0.7	1.3	2.1	3.2	4.0					
0.34	22	4.0	1.5	2.0	1.0					
0.58	290	291	148	27	17					
0.74	>10 <sup>3</sup>	>10 <sup>3</sup>	571	571	834					

Таблица 5.4 – Коэффициенты селективности сорбции палладия (II) по отношению к платине (IV) (*K*<sub>Pd/Pt</sub>) СЭПЭИ

Схожие зависимости были получены для сульфоэтилированных хитозанов: увеличение степени модифицирования сорбентов приводит к подавлению сорбции платины (IV) в присутствии палладия (II) (рисунок 5.4) [210]. Однако сорбция палладия (II) СЭХ 0.7 селективно протекает в меньшем интервале pH (3.5-5). Кривая сорбции платины (IV) этим сорбентом имеет явный экстремум при pH 2, который препятствует разделению ионов платиновых металлов. Максимальные значения сорбции ионов палладия (II) СЭХ и СЭПЭИ для равных степеней модифицирования (0.7 и 0.74) также различны: 0.43 и 1.13 ммоль/г соответственно. Это обстоятельство коррелирует с большим содержанием азота в составе СЭПЭИ по сравнению с СЭХ по данным элементного анализа.

Отдельный интерес представляет сорбция золота (III) и палладия (II) СЭПЭИ при совместном присутствии в растворе. Как и для СЭХ, для СЭПЭИ установлена закономерность смещения рН максимальной сорбции палладия (II) и золота (III) при увеличении степени сульфоэтилирования: СЭПЭИ 0.34 извлекает ионы палладия (II) и золота (III) в интервале рН 0.5-1.3, 2-3, а СЭПЭИ 0.58, СЭПЭИ 0.74 – 0.5-2.3, 3-5, соответственно. В случае СЭХ аналогичное изменение кислотности среды выражено сильнее, что, вероятно, связано с меньшей устойчивостью образуемых с его функциональными группами комплексных соединений ионов металлов по сравнению с СЭПЭИ. Исходя из строения матрицы сорбентов можно предположить, что СЭПЭИ способен образовывать хелатные комплексные соединения благодаря близости расположения аминогрупп, за счет чего устойчивость комплекса выше по сравнению с комплексными соединениями СЭХ. Значительное подавление сорбции палладия (II) в присутствии золота (III) (рисунок 5.9) по сравнению с зависимостями, полученными для бинарных растворов, содержащих палладий (II) и платину (IV) (рисунок 5.8), позволяет сделать вывод о том, что они образуют менее устойчивые комплексные соединения с функциональными группами сорбента, чем ионы золота (III), которые подавляют их сорбцию. дальнейшего обсуждения сорбционных способностей сульфоэтилированных Для полиэтилениминов рассчитаны коэффициенты селективности сорбции золота (III) и палладия (II) (таблица 5.5).

	рН											
СМ	0.1	0.6	1.0	2.0	3.1	4.0	4.9					
		K <sub>Pd/Au</sub>		K <sub>Au/Pd</sub>								
0.34	3.3	49	35	13	95	100	36					
0.58	2.9	74	53	3.5	16	30	35					
0.74	3.1	1.5	16	0.24	8.0	11	20					

Таблица 5.5 – Коэффициенты селективности сорбции ионов золота (III) и палладия (II) (*K*<sub>Me1/Me2</sub>) СЭПЭИ из бинарной системы (Pd (II)- Au (III))

Из рисунка 5.9 видно, что в интервале pH от 0.1 до 2.0 в наибольшей степени СЭПЭИ извлекается палладий (II). С увеличением степени модифицирования полиэтилениминов значения коэффициентов селективности  $K_{Pd/Au}$  (pH 0.1-1.0),  $K_{Au/Pd}$  (pH 2.0-4.5) уменьшаются, и наибольшие значения сдвигаются в сторону меньшей кислотности среды, как для сорбции ионов палладия (II), так и для ионов золота (III). Вследствие разной кислотности среды, соответствующей максимальной сорбции палладия (II) и золота (III), можно предположить, что сульфоэтилированные полиэтиленимины могут применяться для разделения этих ионов.

При сорбции ионов благородных металлов СЭПЭИ из трехкомпонентной системы сохраняются все закономерности, установленные при исследовании бинарных растворов (рисунки 5.8, 5.9). Уменьшение кислотности среды приводит к уменьшению сорбции ионов палладия (II) и росту сорбции ионов золота (III), но практически не влияет на значения сорбции ионов платины (IV) для СЭПЭИ со всеми степенями модифицирования. Увеличение степени сульфоэтилирования полиэтилениминов приводит к подавлению сорбции ионов платины (IV) и усилению влияния кислотности среды на сорбцию ионов благородных металлов. В таблице 5.6 приведены значения степени извлечения ионов металлов СЭПЭИ. Установлено, что степени извлечения палладия (II) и золота (III) с увеличением степени модифицирования сорбентов практически не изменяются (85-87 % и 94-97 % соответственно) при оптимальных значениях pH.

Во всем интервале pH золото (III) извлекается СЭПЭИ в большей степени, чем платина (IV), при этом рост степени сульфоэтилирования полиэтиленимина приводит к значительному возрастанию коэффициентов селективности  $K_{Au/Pt}$  (таблица 5.7). Максимальное значение достигается при использовании СЭПЭИ 0.74 при pH 4.8. Наибольшая селективность сорбции палладия (II) также реализуется при использовании СЭПЭИ в диапазоне pH 3-5. Полученные результаты сопоставимы с соответствующими значениями коэффициентов селективности сорбции ионов благородных металлов СЭХ при совместном присутствии в

растворе, а в некоторых случаях превышают их. Так, например, значения *К*<sub>Au/Pt</sub> при pH 3.8-4.0 для СЭПЭИ 0.74 составляет 595, а для СЭХ 0.7 – 132.

	Степень модифицирования СЭПЭИ											
pН	0.34				0.58		0.74					
	Au (III)	Pt (IV)	Pd (II)	Au (III)	Pt (IV)	Pd (II)	Au (III)	Pt (IV)	Pd (II)			
0.6	58	62	87	36	14	88	0	0	85			
1.4	92	59	85	83	16	85	27	0.5	59			
2.2	97	63	83	94	16	75	82	0	72			
3.2	96	69	72	95	23	57	93	3.4	47			
3.8	97	67	73	95	21	52	95	2.7	52			
4.8	96	68	70	94	23	48	94	2.0	51			

Таблица 5.6 – Степени извлечения (*R*, %) ионов благородных металлов СЭПЭИ из трехкомпонентной системы (Pd (II)-Pt (IV)-Au (III))

Таблица 5.7 – Коэффициенты селективности сорбции золота (III) К<sub>Аи/Ме</sub> СЭПЭИ для системы Pd (II)-Pt (IV)-Au (III)

Сорбент	Me	рН								
Copoent	wie	0.6	1.4	2.2	3.2	3.8	4.8			
СЭПЭИ 0 34	Pt (IV)	1.03	10.1	23.8	10.3	16.5	10.6			
	Pd (II)	0.34	1.44	6.75	8.20	11.1	11.3			
СЭПЭИ 0 58	Pt (IV)	17.7	122	209	104	129	96			
	Pd (II)	0.03	0.33	4.39	14.3	19.0	17.4			
	Pt (IV)	1.00	64.7	250	361	595	809			
	Pd (II)	0.001	0.25	1.77	15.8	15.8	16.9			

В отличие от сульфоэтилированных хитозанов, сорбенты на основе полиэтиленимина способны к селективному разделению ионов палладия (II) и золота (III) при высоких значениях кислотности среды. В таблице 5.8 приведены значения коэффициентов селективности сорбции палладия (II) относительно золота (III) СЭПЭИ. Видно, что увеличение степени модифицирования СЭПЭИ приводит к повышению значений как *K*<sub>Pd/Pt</sub>, так и *K*<sub>Pd/Au</sub>, достигающих максимума при pH 0.6.

Сорбент	Me	рН								
Copoent	wie	0.6	1.4	2.2	3.2	3.8	4.8			
СЭПЭИ 0 34	Pt (IV)	4.88	6.99	3.53	0.78	1.49	0.94			
	Au (III)	4.76	0.69	0.15	0.12	0.09	0.09			
СЭПЭИ 0 58	Pt (IV)	51.9	55.0	31.0	12.7	11.7	8.49			
	Au (III)	2.94	0.45	0.15	0.12	0.09	0.09			
	Pt (IV)	700	254	250	22.8	37.8	47.8			
C3H3H 0.74	Au (III)	1000	4.0	0.56	0.06	0.06	0.06			

Таблица 5.8 – Коэффициенты селективности сорбции ионов благородных металлов *К*<sub>Pd/Me</sub> СЭПЭИ для системы Pd (II)-Pt (IV)-Au (III)

С точки зрения оценки возможностей применения исследуемых сорбентов при работе с реальными объектами изучена сорбция ионов благородных и переходных металлов СЭПЭИ при совместном присутствии в растворе. На рисунке 5.10 (а, б) представлены полученные зависимости сорбции ионов палладия (II), платины (IV), золота (II), меди (II), никеля (II), кобальта (II), цинка (II) СЭПЭИ со степенью модифицирования 0.34 и 0.74 от кислотности раствора.



Рисунок 5.10 – Влияние кислотности среды на сорбцию ионов благородных и переходных металлов СЭПЭИ с СМ (а) 0.34, (б) 0.74 из многокомпонентных растворов,  $C_{\text{Me}} 5 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>

Установлено, что присутствие ионов переходных металлов не влияет на сорбцию ионов благородных металлов СЭПЭИ. Выявленные ранее закономерности поведения ионов благородных металлов при их сорбции исследуемыми сорбентами (рисунок 5.9) коррелируют с результатами, полученными для многокомпонентной системы. Увеличение степени модифицирования полиэтиленимина от 0.34 до 0.74 приводит к снижению степени извлечения

ионов платины (IV) во всем интервале pH от 77 до 11%. Оптимальный интервал pH сорбции палладия (II) СЭПЭИ 0.74 составляет 0.5 – 1.0, сорбции золота (III) – 2.5 – 4.5. Извлечение ионов переходных металлов как СЭПЭИ 0.34, так и СЭПЭИ 0.74 не превышает 6 %.

Рассчитаны значения коэффициентов селективности сорбции ионов благородных металлов, они представлены в таблицах 5.9 и 5.10. Подавление сорбции платины (IV) с увеличением степени модифицирования сорбента приводит к значительному повышению значений коэффициентов селективности  $K_{Au/Me}$ ,  $K_{Pd/Me}$  при переходе от СЭПЭИ 0.34 к СЭПЭИ 0.74 более чем в 10 раз. При кислотности среды, соответствующей максимальной сорбции золота (III) и палладия (II) СЭПЭИ 0.34 и СЭПЭИ 0.74, значения коэффициентов селективности к ионам переходных металлов принимают значения выше  $10^3$  (pH 3.5-4.5) и более 567 (pH 0.5-0.9), соответственно.

Таблица 5.9 – Коэффициенты селективности сорбции золота (III) *К*<sub>Аи/Ме</sub> СЭПЭИ из многокомпонентных растворов

СМ	Me	рН							
		0.5	0.9	2.2	3.5	4.5			
0.34	Pd (II)	0.03	5.71	44.1	106	37.5			
	Pt (IV)	0.43	26.7	72.6	37.9	34.7			
0.74	Pd (II)	0.005	0.01	6.76	58.5	65.6			
	Pt (IV)	1.01	4.13	169	646	973			

Таблица 5.10 – Коэффициенты селективности сорбции палладия (II) К<sub>Рd/Me</sub> СЭПЭИ из многокомпонентных растворов

CM	Me	рН								
CM		0.5	0.9	2.2	3.5	4.5				
0.34	Au (III)	38.5	3.32	0.09	0.03	0.03				
	Pt (IV)	16.6	5.46	2.35	1.03	1.10				
0.74	Au (III)	214	938	0.19	0.09	0.03				
	Pt (IV)	204	207	28.3	127	21.3				

На основании полученных данных (таблицы 5.9 и 5.10) можно заключить, что для селективного отделения палладия (II) от золота (III) необходимо использовать СЭПЭИ 0.74 при высоких значениях кислотности среды (0.5-1.0).

Таким образом, сорбенты на основе хитозана и полиэтиленимина схожи по своим селективным свойствам: в значительной степени извлекают ионы благородных металлов, которые подавляют сорбцию ионов переходных металлов. При проведении сорбции из многокомпонентных систем, извлечение платины (IV) сорбентами с максимальной степенью сульфоэтилирования (СЭХ 1.0 и СЭПЭИ 0.74) незначительно, что создает возможность для селективного извлечения золота (III) и палладия (II). Схожи и интервалы кислотности среды, отвечающие максимальной сорбции золота (III) исследуемыми сорбентами: от 3.0 до 4.5 для СЭПЭИ 0.74 и от 3.5 до 4.5 для СЭХ 1.0. Это обстоятельство позволяет сделать вывод о преобладании в механизме сорбции комплексообразования золота (III) с функциональными группами сульфоэтилированных аминополимеров. Судя по величине коэффициентов селективности сорбции ионов золота (III) относительно других ионов металлов, эти комплексные соединения обладают высокой устойчивостью.

Тем не менее, в сорбционном поведении исследуемых аминополимеров имеются и существенные различия. Так, установлено, что из многокомпонентных растворов СЭХ извлекает золото (III) и палладий (II) при рН 4-5 совместно, в то время как СЭПЭИ в данном диапазоне преимущественно сорбирует золото (III). Следовательно, можно предположить, что устойчивость комплексов золота (III) с функциональными группами СЭПЭИ выше, чем в случае с СЭХ. На это обстоятельство также указывают большие значения сорбции ионов металлов СЭПЭИ при их сорбции из растворов различного состава. Это утверждение дополнительно подтверждается значениями констант диссоциации функциональных аминогрупп сульфоэтилированных материалов: поскольку основность СЭПЭИ выше, чем у СЭХ, его комплексные соединения более устойчивые.

Среди органических сорбентов, предложенных за последние годы, сульфоэтилированные полиэтиленимин и хитозан выделяются более высокой селективностью по отношению к отдельным ионам благородных металлов. Рассчитанные значения коэффициентов селективности сорбции золота (III) СЭХ 1.0 и золота (III), палладия (II) СЭПЭИ 0.74 при максимальном извлечении превышают соответствующие значения, описанные в литературе, для других сорбционных материалов [221, 228, 231 – 232]. Значения оптимального pH сорбции (pH 5.0) при этом выше, чем для большинства описанных в литературе сорбентов (pH 1-2). Что также является дополнительным преимуществом, поскольку позволяет проводить сорбцию с использованием менее агрессивных сред.

Таким образом, установлено, что сульфоэтилированные аминополимеры способны к селективному извлечению палладия (II) и золота (III) из растворов сложного состава. Следующим этапом исследования стало изучение влияния времени контакта фаз на селективность сорбции ионов благородных металлов сульфоэтилирования аминополимерами.

# 5.2 Кинетика сорбции платины (IV), палладия (II), золота (III) сульфоэтилированными аминополимерами

Изучение кинетики извлечения ионов металлов сорбентами способствует определению не только таких важных параметров как, например, время установления равновесия, но и помогает сделать выводы в механизме взаимодействия ионов металлов с сорбентом. С этой целью были получены интегральные кинетические кривые сорбции палладия (II), платины (IV), золота (III) сульфоэтилированными аминополимерами при разных значениях кислотности среды. На рисунке 5.11, (а-в) представлены соответствующие кривые сорбции ионов благородных металлов при совместном присутствии в растворе СЭПЭИ с разными степенями модифицирования при рН 1, отвечающем максимальной селективности сорбции палладия (II) в присутствии золота (III) и платины (IV).



Рисунок 5.11 – Интегральные кинетические кривые сорбции ионов благородных металлов СЭПЭИ с СМ (а) 0.34, (б) 0.58, (в) 0.74 при совместном присутствии в растворе, Сме 1.10<sup>-4</sup> моль/дм<sup>3</sup>, рН 1.1

Показано, что равновесие в системе «раствор-сорбент» устанавливается за 170-200 и 20-30 минут для ионов золота (III) и платины (IV), соответственно. Более 80 % палладия (II) извлекается СЭПЭИ за 60-120 минут. Установлено, что увеличение степени модифицирования

сорбента практически не влияет на извлечение золота (III), и снижет величину сорбции платины (IV). Подобная закономерность наблюдалась и при изучении селективности сорбции СЭПЭИ в зависимости от кислотности среды (рисунок 5.9).

В ряде исследований в качестве параметра для сравнения сорбентов по кинетике сорбции используют время концентрирования палладия (II) при степени извлечения 85 %. Сульфоэтилированные полиэтиленимины со степенями модифицирования 0.34, 0.58, 0.74 достигают данного значения за 60, 90 и 30 минут соответственно. В целом, уменьшение времени сорбции 85 % палладия (II) с увеличением степени сульфоэтилирования благоприятно сказывается на экспрессности концентрирования.

Другие сорбенты на основе полиэтиленимина обладают различной скоростью извлечения ионов металлов. Полиэтиленимин, модифицированный биомассой Corynebacterium glutamicum, способен извлечь 85 % ионов палладия (II) за первые 5 минут сорбции, достигая после этого равновесного состояния за 30 минут с начала процесса [230]. Полиэтиленимин, модифицированный поливинилхлоридом, сорбирует такое количество ионов палладия (II) из раствора за 10 минут, хотя для достижения равновесного состояния требуется также полчаса [229]. Сорбентом с наиболее низкой скоростью установления равновесия можно назвать полиэтиленимин, модифицированный композитом на основе полисульфона и биомассы Escherichia coli. В этом случае для извлечения 85 % ионов палладия (II) из раствора требуется 60 минут, равновесие сорбции достигается через 240 минут от начала процесса [233]. Сульфоэтилированный полиэтиленимин, исследуемый в настоящей работе, занимает промежуточное положение по времени сорбции среди этих материалов. Значения равновесной сорбции ионов палладия (II) сорбентами на основе полиэтиленимина (модифицированного поливинилхлоридом или композитом на основе полисульфона и биомассы Escherichia coli) составляют от 0.7 до 0.8 ммоль/г, что сопоставимо со значениями, полученными для СЭПЭИ с разными степенями модифицирования. Однако, стоит отметить, что сорбенты, описанные в литературе, при схожих экспериментальных условиях извлекают палладий (II) из индивидуальных растворов, в то время как в случае СЭПЭИ сорбция проводилась в конкурентных условиях.

Для выявления стадии, лимитирующей процесс сорбции, экспериментально полученные результаты были обработаны моделями диффузионной и химической кинетики (уравнения представлены в разделе 1.5). Коэффициенты корреляции кривых сорбции ионов платины (IV), золота (III), палладия (II) СЭПЭИ, построенных в координатах  $-\ln(1-F) - t$  и  $a_t - t^{1/2}$ , с увеличением степени модифицирования от 0.34 до 0.74 принимают значения 0.488 – 0.985 для модели внешней диффузии и 0.594 – 0.976 для модели внутренней диффузии. Таким образом, можно заключить, что диффузия в пленке и диффузия в зерне сорбента не оказывают

значимого влияния на скорость сорбции, в отличие от протекания химической реакции. В таблице 5.11 приведены результаты обработки экспериментальных зависимостей уравнениями химической кинетики.

Таблица 5.11 – Результаты обработки интегральных кинетических кривых сорбции ионов благородных металлов СЭПЭИ моделями химической кинетики при совместном присутствии в растворе, pH 1.1

Метаци	Сорбент											
Wierajiji	СЭПЭИ 0.34				СЭПЭИ 0.58				СЭПЭИ 0.74			
Модель псевдо-первого порядка												
	$R^2$	ae	$k_1$	$\chi^2$	$R^2$	a <sub>e</sub>	$k_1$	$\chi^2$	$R^2$	a <sub>e</sub>	$k_1$	$\chi^2$
Pt (IV)	0.958	0.55	0.35	0.0014	0.926	0.24	0.30	5.4.10-4	0.996	0.094	0.15	5.8·10 <sup>-6</sup>
Au (III)	0.868	0.66	0.11	0.0068	0.726	0.37	0.14	0.0057	0.950	0.39	0.078	0.0012
Pd (II)	0.918	0.90	0.11	0.0079	0.991	0.84	0.034	9.8·10 <sup>-4</sup>	0.928	0.78	0.26	0.0066
Модель псевдо-второго порядка												
	$R^2$	a <sub>e</sub>	$k_2$	$\chi^2$	$R^2$	a <sub>e</sub>	<i>k</i> <sub>2</sub>	$\chi^2$	$R^2$	a <sub>e</sub>	$k_2$	$\chi^2$
Pt (IV)	0.981	0.57	1.15	$6.4 \cdot 10^{-4}$	0.952	0.25	2.32	$3.5 \cdot 10^{-4}$	0.996	0.097	3.58	5.9·10 <sup>-6</sup>
Au (III)	0.933	0.70	0.26	0.0034	0.805	0.40	0.50	0.0041	0.922	0.43	0.24	0.0019
Pd (II)	0.962	0.95	0.17	0.0036	0.987	0.94	0.044	0.0014	0.957	0.81	0.46	0.0039
Уравнение Еловича												
	$R^2$	α	β	$\chi^2$	$R^2$	α	β	$\chi^2$	$R^2$	α	β	$\chi^2$
Pt (IV)	0.998	5.39	9.98	6.2·10 <sup>-4</sup>	0.975	765	63.5	1.8·10 <sup>-4</sup>	0.984	391	171	$2.2 \cdot 10^{-5}$
Au (III)	0.980	7.15	14.6	0.0010	0.886	0.81	20.2	0.0024	0.841	0.14	14.2	0.0039
Pd (II)	0.994	3976	29.4	5.4·10 <sup>-5</sup>	0.956	0.090	5.63	0.0047	0.995	26.7	13.6	4.7·10 <sup>-4</sup>

Как видно из таблицы 5.11, коэффициенты корреляции в большинстве случаев имеют высокие значения, что подтверждает сделанное ранее предположение о значительном вкладе комплексообразования в процесс сорбции (раздел 4.2). Сорбция платины (IV) и золота (III) снижается с увеличением степени модифицирования полиэтиленимина, соответствующие экспериментальные кривые сорбции ионов металлов СЭПЭИ 0.74 наилучшим образом описываются моделью псевдо-первого порядка. Максимальные коэффициенты корреляции для кинетических кривых сорбции палладия (II) СЭПЭИ 0.34 и СЭПЭИ 0.74 получены для уравнения Еловича, которое предполагает относительно невысокую скорость протекания химических реакций, а также определенную энергетическую неоднородность поверхности

сорбента [234]. В случае СЭПЭИ неоднородность связана с наличием амино- и сульфогрупп. Для материалов на основе полиэтиленимина в литературе также описано влияние скорости протекания химической реакции на сорбцию палладия (II), соответствующие интегральные кинетические кривые описываются моделью псевдо-второго порядка [229, 233].

С использованием параметров, определенных путем математической обработки интегральных кинетических кривых сорбции золота (III), палладия (II), платины (IV) СЭПЭИ (таблица 5.11), по уравнению (1.20) рассчитаны значения их скорости сорбции. Установлено, что скорость сорбции золота (III) и платины (IV) снижается с ростом степени сульфоэтилирования СЭПЭИ от 0.13 до 0.044 и от 0.37 до 0.033 ммоль/(г·мин), соответственно. Скорость сорбции палладия (II) по сравнению с этими ионами, в целом, принимает большие значения и с ростом степени модифицирования сорбента увеличивается от 0.15 до 0.30 ммоль/(г·мин). Установлено, что при этом начальная скорость сорбции, определенная параметром α из уравнения Еловича, изменяется следующим образом: для СЭПЭИ 0.34 Pd (II) > Au (III) > Pt (IV), для СЭПЭИ 0.74 Pt (IV) > Pd (II) > Au (III).

Рассмотрим, как влияет на кинетику сорбции ионов благородных металлов СЭПЭИ добавление в исследуемую систему ионов переходных металлов. Полученные интегральные кинетические кривые сорбции палладия (II), золота (III), платины (IV) в присутствии ионов меди (II), никеля (II) кобальта (II) и цинка (II) СЭПЭИ при рН 2.0 представлены на рисунке 5.12 (а, б).



Рисунок 5.12 – Интегральные кинетические кривые сорбции ионов благородных и переходных металлов СЭПЭИ со СМ (а) 0.34, (б) 0.74, *C*<sub>Me</sub> 1·10<sup>-4</sup> моль/дм<sup>3</sup>, pH 2.0

Присутствие ионов переходных металлов в исследуемом растворе практически не влияет на сорбцию ионов благородных металлов СЭПЭИ. Сохраняются установленные ранее закономерности: СЭПЭИ 0.34 извлекает ионы благородных металлов совместно, в то время как увеличение степени модифицирования приводит к подавлению сорбции ионов платины (IV) и золота (III) на СЭПЭИ 0.74 палладием (II). Равновесие сорбции золота (III) и палладия (II) СЭПЭИ 0.34 достигается в течение 100-180 минут контакта фаз, платины (IV) – в течение 60 минут. Рост степени сульфоэтилирования полиэтиленимина практически не влияет на извлечение ионов палладия (II): кривые, полученные для СЭПЭИ 0.34 и СЭПЭИ 0.74, имеют схожий вид. Ионы переходных металлов не извлекаются исследуемыми сорбентами. Установлено, что диффузионные процессы не являются скорость-лимитирующими, потому что коэффициенты корреляции моделям внешней и внутренней диффузии экспериментальных кривых сорбции ионов золота (III), палладия (II) и платины (IV) СЭПЭИ принимают относительно невысокие значения от 0.702 до 0.933. Наилучшим образом интегральные кинетические кривые сорбции золота (III), палладия (II), платины (IV) СЭПЭИ описываются моделями Еловича и псевдо-второго порядка (таблица 5.12). Следовательно, процесс сорбции ионов металлов СЭПЭИ лимитируется стадией химического взаимодействия функциональных групп сорбента и ионов металлов.

Таблица 5.12 – Результаты обработки интегральных кинетических кривых сорбции ионов благородных металлов СЭПЭИ моделями химической кинетики при совместном присутствии в растворе, pH 2.0

Металл	Сорбент									
IVICIAJIJI		СЭПЭ	0И 0.34		СЭПЭИ 0.74					
Модель псевдо-первого порядка										
	$R^2$	a <sub>e</sub>	$k_1$	$\chi^2$	$R^2$	a <sub>e</sub>	$k_1$	$\chi^2$		
Pt (IV)	0.964	0.83	0.089	0.0035	0.480	0.095	124	0.0011		
Au (III)	0.961	0.96	0.058	0.0050	0.645	0.11	0.32	9.8·10 <sup>-4</sup>		
Pd (II)	0.942	0.94	0.088	0.0072	0.961	0.95	0.050	0.0054		
Модель псевдо-второго порядка										
	$R^2$	a <sub>e</sub>	<i>k</i> <sub>2</sub>	$\chi^2$	$R^2$	a <sub>e</sub>	<i>k</i> <sub>2</sub>	$\chi^2$		
Pt (IV)	0.991	0.91	0.15	8.5·10 <sup>-4</sup>	0.490	0.095	4.92	0.0012		
Au (III)	0.984	1.08	0.076	0.0020	0.621	0.12	12.4	0.0011		
Pd (II)	0.981	1.03	0.13	0.0024	0.991	1.07	0.064	0.0013		
Уравнение Еловича										
	$R^2$	α	β	$\chi^2$	$R^2$	α	β	$\chi^2$		
Pt (IV)	0.989	1.56	8.52	0.0010	0.470	1.17	1181	0.0012		
Au (III)	0.978	0.35	5.55	0.0027	0.605	4.14	951	0.0011		
Pd (II)	0.990	1.41	7.24	0.0013	0.995	0.178	4.81	7.4·10 <sup>-4</sup>		

Установлено, что при повышении pH от 1.1 (рисунок 5.11) до 2.0 (рисунок 5.12) скорости сорбции ионов благородных металлов снижаются, что связано с увеличением вклада комплексообразования в процесс извлечения. Так, скорости сорбции палладия (II), золота (III), платины (IV) СЭПЭИ 0.34 при pH 2.0 составляют 0.14, 0.089 и 0.12 ммоль/(г·мин), соответственно.

При исследовании влияния кислотности среды на сорбцию ионов благородных металлов СЭХ выявлено, что рост степени модифицирования приводит к смещению оптимального интервала pH сорбции селективного извлечения ионов золота (III) по отношению к ионам палладия (II). Кинетика сорбции ионов металлов сорбентами на основе хитозана исследована при pH 2.0 и 4.0, отвечающих наибольшей селективности сорбции золота (III) СЭХ 0.3 и СЭХ 1.0, соответственно. Полученные зависимости приведены на рисунках 5.13 и 5.14.



Рисунок 5.13 – Интегральные кинетические кривые сорбции ионов благородных и переходных металлов СЭХ с СМ (а) 0.3, (б) 1.0, *C*<sub>Me</sub> 1·10<sup>-4</sup> моль/дм<sup>3</sup>, pH 2.0



Рисунок 5.14 – Интегральные кинетические кривые сорбции ионов благородных и переходных металлов СЭХ с СМ (а) 0.3, (б) 1.0, *C*<sub>Me</sub> 1·10<sup>-4</sup> моль/дм<sup>3</sup>, pH 4.0

На начальном участке полученных интегральных кинетических кривых сорбции платины (IV), и ионов меди (II), никеля (II), кобальта (II), цинка (II) СЭХ (рисунок 5.13, pH 2.0)
можно отметить наличие горба. Это связано с высокой скоростью сорбции указанных ионов металлов и последующим вытеснением их с координационных мест палладием (II) и золотом (III). Увеличение pH и степени сульфоэтилирования приводит к уменьшению сорбции платины (IV), что согласуется с результатами исследования влияния кислотности среды на сорбцию ионов благородных металлов СЭХ (рисунок 5.6). Возрастание pH также приводит к повышению скорости сорбции палладия (II) и золота (III) всеми исследуемыми сорбентами: 85 % палладия (II) извлекается за 180-240 минут при pH 2.0 и за 70-120 минут при pH 4.0; такое же количество золота (III) сорбируется за 180-240 минут и 25-50 минут при тех же значениях кислотности среды.

По внешнему виду интегральных кинетических кривых на рисунке 5.13 (а, б) прослеживается влияние степени сульфоэтилирования хитозана на сорбцию ионов благородных металлов СЭХ при рН 2.0. До 180 минут СЭХ 0.3 извлекает ионы благородных металлов совместно, а после этого – только ионы золота (III). В то время как СЭХ 1.0 до 90 минут извлекает преимущественно ионы золота (III), после чего начинается сорбция палладия (II). Уменьшение кислотности среды усиливает конкуренцию между ионами золота (III) и палладия (II) за депротонированные аминогруппы сульфоэтилированных хитозанов. Из рисунка 5.14 (б) видно, что в первые 120 минут контакта фаз СЭХ 1.0 в большей степени по сравнению с золотом (III) извлекает палладий (II). Однако после 120 минут сорбции начинается его замещение ионами золота (III): при этом сорбция золота (III) увеличивается на 21-26 %, на эту же величину уменьшается извлечение палладия (II) СЭХ, что может свидетельствовать о достижении максимальной суммарной сорбции в течение 120 минут.

Известно, что немодифицированный хитозан не позволяет добиться разделения ионов палладия (II) и платины (IV). Гидрогели на его основе извлекают исследуемые ионы примерно в равной степени при индивидуальном присутствии в растворе. Время достижения равновесия сорбции палладия (II) и платины (IV) составляет от 24 до 48-72 часов в зависимости от способа синтеза материала [235]. Модифицированный хитозан, в частности, хитозан, сшитый диальдегидом карбоксиметилцеллюлозы, способен селективно извлекать ионы палладия (II) и платины (IV) в присутствии ионов меди (II), никеля (II), цинка (II), кобальта (II) при рН 2.0, что соответствует экспериментальным условиям в настоящей работе. В первые минуты сорбции ионов палладия (II) и платины (IV) достигается высокая скорость извлечения за счет доступности активных центров сорбента. Затем процесс сорбции замедляется и достигает равновесного состояния за 120 минут от начала взаимодействия фаз [225]. Сорбент на основе хитозана, модифицированного группами тиомочевины, также извлекает платину (IV) и палладий (II) в присутствии ионов меди (II), цинка (II), кадмия (II), свинца (II) и кальция (II) при рН 2.0. Разделение ионов платиновых металлов на этом сорбенте не достигается, а время

достижения равновесия сорбции составляет 300 минут для ионов платины (IV) и 150 минут для ионов палладия (II) [236]. Таким образом, время достижения равновесия сорбции ионов благородных металлов модифицированными хитозанами, описанными в литературе, сопоставимо со временем извлечения палладия (II) СЭХ с максимальной степенью модифицирования. Нестандартный внешний вид интегральных кинетических кривых сорбции палладия (II), платины (IV), золота (III) СЭХ 0.3 при рН 2.0 приводит к занижению значений коэффициентов корреляции, полученных при обработке экспериментальных зависимостей уравнениями химической кинетики (таблица 5.13).

Таблица 5.13 – Результаты обработки интегральных кинетических кривых сорбции ионов благородных металлов СЭХ моделями химической кинетики при совместном присутствии в растворе, pH 2.0 и 4.0

ъH	Сорбент									
pm	Wielajiji		СЭХ	K 0.3			СЭХ	K 1.0		
			Модел	ь псевдо-	первого п	орядка				
		$R^2$	a <sub>e</sub>	$k_1$	$\chi^2$	$R^2$	a <sub>e</sub>	$k_1$	$\chi^2$	
	Pt (IV)	0.619	0.12	0.103	$7.7 \cdot 10^{-4}$	0.824	0.030	0.40	$2.3 \cdot 10^{-5}$	
2.0	Pd (II)	0.877	0.57	0.0048	0.0046	0.765	0.19	0.030	0.0011	
	Au (III)	0.745	0.27	0.0143	0.0021	0.808	0.16	0.0038	5.8·10 <sup>-4</sup>	
4.0	Pd (II)	0.955	0.47	0.101	0.0010	0.962	0.38	0.15	5.0·10 <sup>-4</sup>	
4.0	Au (III)	0.924	0.57	0.052	0.0029	0.898	0.53	0.030	0.0037	
	Модель псевдо-второго порядка									
		$R^2$	a <sub>e</sub>	<i>k</i> <sub>2</sub>	$\chi^2$	$R^2$	a <sub>e</sub>	<i>k</i> <sub>2</sub>	$\chi^2$	
	Pt (IV)	0.696	0.13	1.12	$6.1 \cdot 10^{-4}$	0.841	0.031	26.0	2.1·10 <sup>-5</sup>	
2.0	Pd (II)	0.863	0.65	0.0088	0.0051	0.867	0.19	0.31	$6.2 \cdot 10^{-4}$	
2.0	Au (III)	0.824	0.28	0.092	0.0015	0.784	0.19	0.020	$6.6 \cdot 10^{-4}$	
4.0	Pd (II)	0.989	0.49	0.35	$2.4 \cdot 10^{-4}$	0.954	0.39	1.1	$6.2 \cdot 10^{-4}$	
4.0	Au (III)	0.967	0.62	0.12	0.0012	0.949	0.60	0.062	0.0018	
				Уравнени	е Еловича	,	•		•	
		$R^2$	α	β	$\chi^2$	$R^2$	α	β	$\chi^2$	
	Pt (IV)	0.947	2.08	88.5	6.1·10 <sup>-4</sup>	0.828	1.89	1107	$2.3 \cdot 10^{-5}$	
2.0	Pd (II)	0.851	0.0067	7.23	0.0055	0.940	0.13	41.4	2.8·10 <sup>-4</sup>	
	Au (III)	0.873	0.029	22.9	0.0011	0.766	0.0011	22.3	$7.1 \cdot 10^{-4}$	
4.0	Pd (II)	0.993	7.75	21.8	<b>1.6·10<sup>-4</sup></b>	0.927	1.1	86.6	$9.8 \cdot 10^{-4}$	
4.0	Au (III)	0.967	0.25	10.9	0.0013	0.986	0.055	8.8	4.9·10 <sup>-4</sup>	

Из использованных моделей химической кинетики наилучшим образом экспериментальные данные описывает уравнение Еловича. Схожие результаты были получены при описании интегральных кинетических кривых сорбции ионов металлов СЭПЭИ. Это обстоятельство подтверждает наличие неоднородности химической поверхности, возникающее из-за введения в матрицу аминополимеров сульфоэтильных групп. Среди сорбентов на основе хитозана также преобладает химическая реакция в качестве лимитирующей стадии сорбции, в основном описываемая уравнением Еловича или моделью псевдо-второго порядка [225, 235 – 236].

Установлено, что с ростом степени сульфоэтилирования хитозана константы скорости сорбции палладия (II) и платины (IV) увеличиваются, а золота (III) – уменьшаются. Значения констант скорости сорбции золота (III) СЭХ 1.0 при рН 4.0 меньше, чем соответствующие значения для палладия (II), что объясняет вид полученных кинетических кривых сорбции (рисунок 5.14, б): со временем золото (III) вытесняет быстро сорбированные в первые минуты контакта фаз ионы палладия (II). Скорости сорбции ионов благородных металлов СЭХ с увеличением степени модифицирования при рН 4.0, рассчитанные по параметрам уравнения псевдо-второго порядка по формуле (1.20) составляют 0.046-0.022 и 0.084-0.17 ммоль/(г·мин) для ионов золота (III) и палладия (II), соответственно. В целом, полученные значения меньше соответствующих значений для СЭПЭИ, что объясняется большим количеством и благоприятным расположением функциональных аминогрупп в составе последнего.

кинетику Характеризуя В целом сорбции ионов благородных металлов сульфоэтилированными аминополимерами, можно заключить, что для всех исследуемых сорбентов в качестве лимитирующей стадии выступает химическая реакция между ионами металлов и функциональными группами на поверхности сорбентов. Сорбция платины (IV) подавляется с увеличением степени модифицирования аминополимеров и снижением кислотности среды. Хотя и СЭХ, и СЭПЭИ способны к извлечению палладия (II) и золота (III) при низкой степени сульфоэтилирования, ее повышение приводит к разным результатам. СЭХ 1.0 при рН 0.5-0.9 извлекает палладий (II) и золото (III) совместно, в то время как СЭПЭИ 0.74 в этих условиях позволяет избирательно концентрировать палладий (II). Таким образом, принимая во внимание тот факт, что сорбция золота (III) СЭХ 1.0 осложняется его восстановлением в фазе сорбента, можно заключить, что СЭХ 1.0 может быть рекомендован для селективного извлечения палладия (II) в присутствии платины (IV) и ряда сопутствующих ионов металлов. А СЭПЭИ 0.74 может быть использован для разделения благородных металлов в статических условиях.

## 5.3 Динамическое концентрирование платины (IV), палладия (II), золота (III) сульфоэтилированными аминополимерами

Проведение эксперимента в динамических условиях имеет преимущество перед статическими в том, что исследуемый раствор при движении вдоль слоя сорбента каждый раз контактирует со свежими порциями поглотителя. При этом равновесие сдвигается в сторону образования продуктов сорбции многократно, и степень извлечения сорбата увеличивается. Поэтому динамическое сорбционное концентрирование позволяет ускорить процесс разделения, облегчая пробоподготовку. Кроме того, изменение условий сорбции, а именно массы сорбента, начальной концентрации ионов в растворе, скорости пропускания, pH среды – может значительно повлиять на эффективность разделения анализируемых компонентов. Ранее установлено, что pH 0.5-1.0 соответствует селективному извлечению ионов палладия (II) СЭПЭИ на фоне остальных ионов благородных и переходных металлов в статических условиях. На рисунке 5.15 в качестве примера полученных динамических выходных кривых сорбции представлены зависимости, полученные для палладия (II), золота (III), платины (IV) при их извлечении СЭПЭИ 0.58.



Рисунок 5.15 – Динамические выходные кривые сорбции ионов благородных металлов СЭПЭИ 0.58 при их совместном присутствии в растворе, скорость пропускания 2 см<sup>3</sup>/мин, pH 0.5, масса навески сорбента 0.0200 г

По внешнему виду полученных кривых можно заключить, что золото (III) сорбируется в меньшей степени, чем платина (IV) и палладий (II). Это обстоятельство соответствует ранее установленному ряду селективности для СЭПЭИ при pH 0.5: Au (III) < Pd (II) ≈ Pt (IV). Тем не менее селективность сорбции палладия (II) и золота (III) СЭПЭИ в динамических условиях меньше по сравнению со статическими. В целях повышения селективности сорбции ионов металлов СЭПЭИ исследовано влияние различных факторов: массы сорбента, кислотности

среды, проведения предварительного набухания. На рисунке 5.16 (а-в) приведены рассчитанные значения динамической объемной емкости СЭПЭИ по ионам благородных металлов при их сорбции из системы Au (III)-Pd (II)-Pt (IV), а в таблице 5.14 представлены соответствующие коэффициенты селективности сорбции золота (III) и палладия (II) исследуемыми сорбентами.



Рисунок 5.16 – Влияние различных факторов на динамическую обменную емкость СЭПЭИ по ионам благородных металлов: (а) массы сорбента (pH 0.5, без набухания), (б) проведения предварительного набухания (pH 0.5, масса сорбента 0.0200 г.), (в) pH раствора (СЭПЭИ 0.58, масса сорбента 0.0200 г., без набухания), скорость пропускания раствора 2 см<sup>3</sup>/мин

При проведении эксперимента с участием СЭПЭИ 0.74 сопротивление сорбента потоку раствора не позволило использовать навеску выше 0.0200 г. Установлено, что увеличение степени модифицирования СЭПЭИ приводит к снижению сорбции ионов платины (IV) и золота (III) и слабо влияет на сорбцию ионов палладия (II), что объясняет рост соответствующих коэффициентов селективности. В целом, полученные в динамическом режиме значения сорбции благородных металлов СЭПЭИ являются меньше предполагаемых на основании результатов эксперимента в статических условиях. Это обстоятельство объясняется различием механизма сорбции исследуемых ионов СЭПЭИ в разных условиях. Так, согласно результатам, полученным в статическом режиме (раздел 5.2), установлено, что наибольший

вклад в механизм сорбции ионов благородных металлов вносит процесс комплексообразования с функциональными группами СЭПЭИ, однако это требует определенного времени. При pH 0.5 большая часть функциональных аминогрупп в составе сорбента протонирована, и в динамических условиях взаимодействие СЭПЭИ с хлоридными комплексными соединениями ионов благородных металлов протекает преимущественно по механизму менее селективного ионного обмена.

Таблица	5.14 -	Коэффициенты	селективности	сорбции	палладия	(II)	и золота	ı (III)	СЭПЭИ	B
динамиче	еском р	ежиме								

Сорбент	Условия	K <sub>Pd/Pt</sub>	K <sub>Pd/Au</sub>	K <sub>Au/Pd</sub>	K <sub>Au/Pt</sub>				
В	лияние массы навески (рН	I 0.5, без на	бухания)						
СЭПЭИ 0.34	0.0500 г	0.88	2.17						
СЭПЭИ 0 58	0.0500 г	1.35	4.54						
C311511 0.56	0.0200 г	1.15	2.58						
Влияние предвар	Влияние предварительной стадии набухания (pH 0.5, масса сорбента 0.0200 г.)								
СЭПЭИ 0 58	Без набухания	1.15	2.58						
	С набуханием	2.38	4.72						
СЭПЭИ 0 74	Без набухания	6.37	5.28						
	С набуханием	2.00	1.57						
Влияние кислотности среды (масса сорбента 0.0200 г., без набухания)									
СЭПЭИ 0.58	pH 4.0	2.73	0.89	1.12	3.06				
	pH 0.5	1.15	2.58	0.39	0.45				

Исследовано влияние предварительного набухания СЭПЭИ на селективность сорбции ионов благородных металлов в динамических условиях. Предварительное набухание проводилось путем пропускания раствора хлороводородной кислоты с pH, соответствующим кислотности исследуемого раствора, через патрон с сорбентом в течение получаса. Предполагалось, что введение этой стадии перед концентрированием ионов металлов приведет к облегчению их доступа к функциональным группам СЭПЭИ. Поскольку предыдущее исследование показало небольшое изменение в селективности сорбции палладия (II) в зависимости от массы, для уменьшения сопротивления потоку из-за высокой набухаемости СЭПЭИ была использована навеска сорбента 0.0200 г.

Обращает на себя внимание тот факт, что проведение предварительной стадии набухания различным образом влияет на селективные свойства СЭПЭИ 0.58 и СЭПЭИ 0.74 в

динамических условиях. Это связано с тем, что константы скорости сорбции палладия (II) СЭПЭИ 0.58 по сравнению с золотом (III) и платиной (IV) принимают наименьшие значения (таблица 5.11), а в случае СЭПЭИ 0.74 – наибольшие (таблица 5.11). Проведение предварительного набухания СЭПЭИ 0.74 приводит к возрастанию скорости сорбции медленнее извлекающихся золота (III) и платины (IV), что, в свою очередь, приводит к уменьшению селективности сорбции палладия (II) относительно этих ионов. В случае СЭПЭИ 0.58 при проведении предварительного набухания сорбента происходит более значительное увеличение скорости сорбции палладия (II) по сравнению с золотом (III) и платиной (IV), в результате чего возрастают коэффициенты селективности *К*<sub>Рd/Рt</sub>, *К*<sub>Рd/Ац</sub>.

Ранее установлено, что в статических условиях максимальной степени извлечения золота (III) и палладия (II) СЭПЭИ отвечает значение pH 4.0 и 0.5, соответственно (раздел 5.1.2). Уменьшение кислотности среды приводит к значительному снижению сорбции платины (IV) и росту сорбции золота (III) СЭПЭИ 0.58 (рисунок 5.16, в). В целом, это изменение соответствует выявленной зависимости влияния кислотности среды и степени сульфоэтилирования полиэтилениминов на сорбцию ионов благородных металлов в статических условиях. В условиях эксперимента исследуемые ионы находятся в виде хлоридных комплексных соединений  $[PdCl_4]^{2-}$ ,  $[AuCl_4]^-$ ,  $[PtCl_6]^{2-}$ , поэтому повышение pH извлечения закономерно благоприятно отражается на коэффициентах селективности сорбции палладия (II) и золота (III) по отношению к платине (IV).

В целом, переход из статических условий эксперимента в динамические приводит к уменьшению селективности сорбции золота (III) и палладия (II) СЭПЭИ. Максимальная селективность сорбции палладия (II) по отношению к платине (IV) и золоту (III) реализуется для СЭПЭИ 0.74 при рН 0.5 и скорости пропускания раствора 2 см<sup>3</sup>/мин. Из-за высокого сопротивления потоку раствора использование СЭПЭИ для разделения ионов благородных металлов в статических условиях предпочтительнее.

Ранее показано, что сульфоэтилированный хитозан извлекает палладий (II) и золото (III) совместно. Кроме того, сорбция золота (III) осложняется его восстановлением в фазе СЭХ, поэтому сорбцию в динамических условиях проводили из систем, содержащих платину (IV) и палладий (II). Получены индивидуальные динамические выходные кривые сорбции ионов палладия (II) и платины (IV) СЭХ с разными степенями сульфоэтилирования при значениях pH, отвечающих максимальному извлечению этих ионов металлов из растворов (5.0 и 2.0, соответственно), они приведены на рисунке 5.17. Установлено, что увеличение степени модифицирования хитозана приводит к значительному понижению сорбции платины (IV) и меньшему снижению значений сорбции палладия (II) (рисунок 5.18), что согласуется с результатами, полученными в статических условиях (раздел 5.1.1).



Рисунок 5.17 – Динамические выходные кривые сорбции (а) платины (IV) при pH 2.0, (б) палладия (II) при pH 5.0 СЭХ с разными степенями модифицирования, скорость пропускания раствора 2 см<sup>3</sup>/мин, навеска сорбента 0.1000 г., *C*<sub>Me</sub> 5·10<sup>-4</sup> моль/дм<sup>3</sup>



Рисунок 5.18 – Динамическая обменная емкость СЭХ с разными степенями модифицирования по ионам платины (IV) (pH 2.0) и палладия (II) (pH 5.0) при индивидуальном присутствии в растворе

Дополнительную информацию о сорбционном процессе можно получить при математической обработке экспериментальных данных, для которой были использованы модели Адамса-Бохарта, Томаса и Юна-Нельсона (раздел 1.5), результаты представлены в таблице 5.15. Рассчитаны значения констант скорости сорбции  $k_{AB}$ ,  $k_{Th}$ ,  $k_{YN}$  из данных уравнений, а также параметры, характеризующие емкость сорбента по ионам металлов –  $N_0$ ,  $q_0$  из уравнений Адамса-Бохарта и Юна-Нельсона. Вывод о применимости данных моделей к описанию экспериментальных кривых сделан на основании анализа значений коэффициентов корреляции и критерия  $\chi^2$ . Коэффициенты корреляции уравнения Адамса-Бохарта принимают довольно низкие значения для кривых сорбции платины (IV) СЭХ, поскольку на них отсутствует начальный участок сорбции до проскока.

Таблица 5.15 – Результаты обработки динамических выходных кривых сорбции ионов платиновых металлов СЭХ с различными СМ моделями Юна-Нельсона, Адамса-Бохарта, Томаса

Ион	Мололи	Параметр		СМ				
металла	модель	параметр	0.3	0.5	0.7	1.0		
		<i>k</i> <sub>AB</sub> ·10 <sup>3</sup> , дм <sup>3</sup> /(мин∙мг)	7.94	57.3	11.3	15.5		
	A James-Foyspra	$N_0$ , ммоль/г	1.58	0.75	0.70	0.32		
	Адамса-Бохарта	$R^2$	0.946	0.998	0.859	0.906		
		$\chi^2$	$5.1 \cdot 10^{-3}$	$1.6 \cdot 10^{-6}$	$12 \cdot 10^{-3}$	81·10 <sup>-3</sup>		
		$k_{\rm Th},{ m cm}^3/({ m M\Gamma}\cdot{ m MUH})$	1.66	12.3	1.62	7.17		
Pt (IV)	Томаса	$q_0$ , ММОЛЬ/Г	0.40	0.28	0.16	0.043		
11(1)	Tomaca	$R^2$	0.995	0.995	0.959	0.943		
		$\chi^2$	$0.8 \cdot 10^{-3}$	$1.1 \cdot 10^{-3}$	$5.3 \cdot 10^{-3}$	$8.3 \cdot 10^{-3}$		
		$k_{\rm YN}$ ·10 <sup>2</sup> , мин <sup>-1</sup>	16.2	119	15.8	69.9		
	Юна-Нельсона	τ, мин	40.1	27.6	16.4	4.35		
		$r^2$	0.995	0.995	0.959	0.943		
		$\chi^2$	$0.8 \cdot 10^{-3}$	$1.1 \cdot 10^{-3}$	$5.3 \cdot 10^{-3}$	$8.3 \cdot 10^{-3}$		
		<i>k</i> <sub>AB</sub> ·10 <sup>3</sup> , дм <sup>3</sup> /(мин·мг)	19.4	25.3	30.0	41.6		
	Адамса-Бохарта	$N_0$ , ммоль/г	1.28	1.12	0.98	0.70		
		$R^2$	0.990	0.995	0.989	0.986		
		$\chi^2$	$0.3 \cdot 10^{-3}$	$0.1 \cdot 10^{-3}$	$0.2 \cdot 10^{-3}$	$0.7 \cdot 10^{-3}$		
		<i>k</i> <sub>Th</sub> , см <sup>3</sup> /(мг·мин)	2.01	4.31	4.74	5.97		
Pd (II)	Томаса	$q_0$ , ММОЛЬ/Г	0.37	0.31	0.27	0.19		
1 0 (11)	Tomaca	$R^2$	0.986	0.980	0.995	0.990		
		$\chi^2$	$2.1 \cdot 10^{-3}$	$2.5 \cdot 10^{-3}$	$0.7 \cdot 10^{-3}$	1.9·10 <sup>-3</sup>		
		$k_{\rm YN}$ ·10 <sup>2</sup> , мин <sup>-1</sup>	10.6	22.9	25.1	31.6		
	Юна-Нельсона	τ, мин	37.3	30.8	27.4	19.4		
		$R^2$	0.986	0.980	0.995	0.990		
		$\chi^2$	$2.1 \cdot 10^{-3}$	$2.5 \cdot 10^{-3}$	$0.7 \cdot 10^{-3}$	1.9·10 <sup>-3</sup>		

Увеличение степени модифицирования хитозана приводит к возрастанию значений констант скорости, что свидетельствует о влиянии стадии внешнего массопереноса на начальном этапе сорбции. Значения сорбционной емкости, рассчитанные с использованием математических моделей и по полученным кривым близки между собой, что показывает

возможность применения полученных параметров для дальнейшего моделирования теоретических выходных кривых с изменением некоторых условий, например, высоты колонки.

На рисунке 5.19 представлены динамические выходные кривые сорбции палладия (II) и платины (IV) СЭХ при совместном присутствии из растворов с pH 5.0, отвечающим максимальному извлечению ионов палладия (II).



Рисунок 5.19 – Динамические выходные кривые сорбции палладия (II) и платины (IV) при совместном присутствии в растворе СЭХ с СМ (а) 0.3, (б) 0.5, (в) 0.7, (г) 1.0, рН 5.0, скорость пропускания раствора 2 см<sup>3</sup>/мин, навеска сорбента 0.1000 г., *C*<sub>Me</sub> 5·10<sup>-4</sup> моль/дм<sup>3</sup>

По приведенным кривым видно, как в динамических, так и в статических условиях (рисунок 5.4), сохраняется закономерность подавления сорбции платины (IV) палладием (II) при увеличении степени модифицирования хитозана. На рисунке 5.20 приведены зависимости, характеризующие влияние степени модифицирования СЭХ на его динамическую обменную емкость по палладию (II) и платине (IV). Установлено, что с ростом степени сульфоэтилирования СЭХ динамическая обменная емкость по ионам благородных металлов уменьшается, однако наиболее значительно этот эффект проявляется для платины (IV): сорбентом с максимальной степенью сульфоэтилирования платина (IV) практически не извлекается. По полученным значениям коэффициентов селективности можно заключить, что

сорбция палладия (II) СЭХ 1.0 в динамических условиях характеризуется наибольшей селективностью и предпочтительнее по сравнению с сорбцией в статических условиях (таблица 5.16).



Рисунок 5.20 – Динамическая емкость СЭХ с разными степенями модифицирования по ионам платины (IV) и палладия (II) при совместном присутствии в растворе, pH 5.0, скорость пропускания раствора 2 см<sup>3</sup>/мин, навеска сорбента 0.1000 г., *C*<sub>Me</sub> 5·10<sup>-4</sup> моль/дм<sup>3</sup>

Таблица 5.16 – Коэффициенты селективности сорбции платины (IV) и палладия (II) СЭХ при совместном присутствии в растворе, pH 5.0

Условия	СЭХ 0.3	СЭХ 0.5	СЭХ 0.7	СЭХ 1.0
Динамические	7.1	10.6	8.3	>>10 <sup>3</sup>
Статические	46.9	9.2	34.8	20.4

Изучена сорбция платины (IV), палладия (II) СЭХ в присутствии ионов переходных металлов. На рисунке 5.21 (а-г) представлены полученные динамические выходные кривые при рН 5.0. Увеличение степени модифицирования СЭХ приводит к значительному уменьшению сорбции платины (IV), кривые сорбции ионов переходных металлов практически сразу выходят на насыщение. Специфические горбы на кривых сорбции ионов металлов СЭХ 0.5 связаны с вытеснением сорбированных в первые минуты контакта фаз ионов металлов (платины (IV), меди (II), кобальта (II), никеля (II), цинка (II), кадмия (II)) палладием (II). Ионы металла, обладающие меньшим сродством к поверхности сорбента, быстрее заполняют активные центры, после чего ионы металла с большим сродством вытесняют их, приводя к увеличению концентрации ионов в выходящем растворе.



Рисунок 5.21 – Динамические выходные кривые сорбции ионов благородных и переходных металлов СЭХ с СМ (а) 0.3, (б) 0.5, (в) 0.7, (г) 1.0 при совместном присутствии в растворе; pH 5.0, скорость пропускания раствора 2 см<sup>3</sup>/мин, навеска сорбента 0.1000 г.,  $C_{\text{Me}}$  5·10<sup>-4</sup>моль/дм<sup>3</sup>

Это свидетельствует об образовании более устойчивых комплексных соединений функциональных групп СЭХ с ионами палладия (II). Такой же эффект наблюдали при исследовании сорбции ионов благородных металлов из растворов сложных систем СЭХ (рисунок 5.5). Значения динамической емкости сульфоэтилированных хитозанов по ионам переходных и благородных металлов в условиях эксперимента представлены в таблице 5.17.

Таблица 5.17 – Динамические емкости СЭХ с разными степенями модифицирования по ионам благородных и переходных металлов при pH 5, скорость пропускания раствора 2 см<sup>3</sup>/мин

Степень	Динамическая емкость, ммоль/г							
модифицирования СЭХ	Pd (II)	Pt (IV)	Cu (II)	Co (II)	Cd (II)	Ni (II)	Zn (II)	
0.3	0.42	0.10	0.04	0.02	0.0	0.0	0.02	
0.5	0.28	0.07	0.02	0.01	0.0	0.0	0.0	
0.7	0.18	0.04	0.03	0.01	0.02	0.0	0.0	
1.0	0.13	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	

120

Как видно из таблицы 5.17, емкость СЭХ по ионам переходных металлов не превышает 0.04 ммоль/г. Наибольшее мешающее влияние на сорбцию ионов благородных металлов оказывают ионы меди (II), поскольку обладают высоким сродством к СЭХ как в статических, так и в динамических условиях [132, 186]. Коэффициенты селективности сорбции палладия (II) относительно платины (IV) с ростом степени сульфоэтилирования СЭХ практически не изменяются и лежат в интервале 3.2-3.7. С точки зрения наименьшего влияния ионов переходных металлов на сорбцию ионов палладия (II) перспективным материалом является СЭХ с максимальной степенью модифицирования, потому что он образует наименее устойчивые комплексы с ионами переходных металлов [184].

Сравнение литературных данных о сорбентах по селективности и значению динамической емкости затруднено из-за разных экспериментальных условий, по этой причине удобнее сравнивать общие закономерности в извлечении ионов металлов различными материалами. Так, установлено, что сорбент на основе меламина, формальдегида и тиомочевины способен селективно отделить ионы палладия (II) от ионов переходных металлов, наибольшим мешающим влиянием при этом обладают ионы меди (II), как и в случае СЭХ [237]. Немодифицированный хитозан извлекает ионы палладия (II) и платины (IV) в равной степени. Хитозан, сшитый глутаровым альдегидом также в большей степени извлекает палладий (II), чем платину (IV), однако разделить их не имеется возможности [77].

Полученные экспериментальные данные (рисунок 5.21) обработаны математически моделями Юна-Нельсона, Томаса и Адамса-Бохарта, чьи уравнения приведены в разделе 1.5. Определенные в результате обработки параметры приведены в таблице 5.18. Результаты обработки некоторых экспериментальных кривых уравнением Адамса-Бохарта оказались неудовлетворительными, поскольку данная модель описывает только начальный участок зависимостей, а для кривых сорбции ионов металлов СЭХ 1.0 отсутствует участок до проскока. В остальных случаях получены удовлетворительные значения коэффициентов корреляции, что позволило рассчитать значения таких параметров, как время выхода 50 % сорбата, константа скорости сорбции, а также емкость сорбента.

Значения констант скорости  $K_{\rm YN}$ ,  $K_{\rm Th}$ ,  $K_{\rm AB}$  сорбции палладия (II) СЭХ меняются немонотонно. Однако прослеживается тенденция к уменьшению скорости его сорбции при увеличении степени модифицирования сорбента. Данная закономерность может быть связана с возрастанием степени набухания сорбента с увеличением степени сульфоэтилирования, что неблагоприятно сказывается на проведении сорбции в динамических условиях. Емкость сорбента ( $Q_0$ ) уменьшается с возрастанием степени сульфоэтилирования СЭХ и соответствует величинам, рассчитанным по экспериментальным динамическим кривым, представленным в таблице 5.17. Время выхода 50 % сорбата также при этом уменьшается: с 13 до 4 минут и с 70 до 15 минут для ионов платины (IV) и палладия (II) соответственно.

Таблица 5.18 – Результаты обработки динамических выходных кривых сорбции платины (IV), палладия (II) из многокомпонентных растворов СЭХ с различными СМ моделями Юна-Нельсона, Томаса, Адамса-Бохарта

Молени	Параметр	Ст	Степень модифицирования СЭХ					
модель	Параметр	0.3	0.5	0.7	1.0			
		Pt (IV)	I	1	I			
	$K_{ m YN},{ m y}^{-1}$	11.8	24.7	15.7	50.5			
Юна-Нельсона	τ, ч	0.22	0.14	0.10	0.07			
	$R^2$	0.966	0.798	0.918	0.950			
	<i>К</i> <sub>Th</sub> , дм <sup>3</sup> /(ммоль ч)	27.6	62.7	19.6	63.6			
Томаса	$Q_{ m o}$ , ммоль/г	0.36	0.11	0.07	0.05			
	$R^2$	0.966	0.798	0.918	0.950			
	<i>К</i> <sub>АВ</sub> , дм <sup>3</sup> /(ммоль ч)	22.3	44.9					
Адамса-Бохарта	$N_{ m o}$ , ммоль/дм $^3$	7.70	4.58		-			
	$R^2$	0.948	0.986					
		Pd (II)						
	$K_{ m YN},{ m y}^{-1}$	4.35	7.87	5.69	3.80			
Юна-Нельсона	τ, ч	1.17	0.52	0.68	0.25			
	$R^2$	0.996	0.984	0.963	0.878			
	<i>К</i> <sub>Th</sub> , дм <sup>3</sup> /(ммоль ч)	12.8	25.0	17.3	10.7			
Томаса	$Q_{ m o}$ , ммоль/г	2.51	1.83	0.99	0.48			
	$R^2$	0.996	0.984	0.963	0.878			
	<i>К</i> <sub>АВ</sub> , дм <sup>3</sup> /(ммоль ч)	15.0	24.9	20.9				
Адамса-Бохарта	$N_{ m o}$ , ммоль/дм $^3$	25.0	11.0	14.7	-			
	$R^2$	0.992	0.959	0.977				

Таким образом, установлено, что сульфоэтилированные аминополимеры способны извлекать ионы благородных металлов из многокомпонентных растворов как в динамических условиях, так и в статических. Однако материалы на основе полиэтиленимина в динамических условиях характеризуются меньшей селективностью сорбции золота (III) и палладия (II) по сравнению со статическими. Это может быть обусловлено преобладанием ионного обмена по сравнению с комплексообразованием при динамическом концентрировании ионов, который является неравновесным процессом. А в статических условиях золото (III) и палладий (II) взаимодействуют с СЭПЭИ с образованием устойчивых комплексных соединений, что определяет высокую селективность сорбции. Кроме того, высокая степень набухания СЭПЭИ препятствует возможности использования больших количеств сорбента в динамических условиях для повышения эффективности разделения ионов металлов. Сульфоэтилированный хитозан, в свою очередь, обладает более высокими значениями констант скорости сорбции, меньшей степенью набухания, меньшей основностью аминогрупп, и, соответственно, характеризуется высокой селективностью сорбции палладия (II) по сравнению с платиной (IV) как в статических, так и в динамических условиях.

Сорбент на основе полиэтиленимина обладает более высоким значением динамической обменной емкости по ионам благородных металлов чем модифицированный хитозан, что также коррелирует с установленными ранее закономерностями. По значениям динамической сорбционной емкости по ионам палладия (II) исследуемые аминополимеры занимают промежуточное положение среди аминосодержащих материалов, описанных в литературе (таблица 5.19). Описанные в литературе сорбенты в большинстве случаев извлекают ионы платины (IV) совместно с ионами палладия (II), не позволяя тем самым разделить их, в отличие от материалов на основе сульфоэтилированных аминополимеров.

Сорбент	Ион металла	q, ммоль/г	Условия	Источник	
1	2	3	4	5	
Сорбент на основе меламина-	D4 (II)	0.0140	рН 4.0, 1 см <sup>3</sup> /мин,	[227]	
формальдегида-тиокарбамида	Pd (II) 0.0149		50 мг/дм <sup>3</sup>		
Хитозан, сшитый глугаровым	Dd (II)	1.78-	pH 2.0, 0.37-1.54	[228]	
альдегидом	Fu (11)	1.88	м/ч, 5-48.4 мг/дм <sup>3</sup>	[238]	
Хитозан, сшитый глутаровым	Pd (II)	1.7	$pH = 0.48 \text{ av}^3/\text{H} = 50$		
альдегидом	Pt (IV)	1.5	$M\Gamma/\pi M^3 = 0.5 \Gamma$	[77]	
Хитозан, модифицированный	Pd (II)	3.9		['']	
полиэтиленимином	Pt (IV)	2.9	соросніа		

Таблица 5.19 – Сорбенты для извлечения ионов благородных металлов в динамических условиях

Продолжение таблицы 5.19

1	2	3	4	5
Хитозан, сшитый эпихлоргидрином,	Pd (II)	2.5		[77]
модифицированный тиокарбамидом	Pt (IV)	2.0		[//]
Полистирол, модифицированный	Pd (II)	0.04		
этилендиамином	Pt (IV)	0.04		
Полистирол, модифицированный	Pd (II)	0.01	1 моль/дм <sup>3</sup> HCl, 0.5	[239]
диэтилентриамином	Pt (IV)	0.013	см <sup>3</sup> /ч, 0.01 моль/дм <sup>3</sup>	[237]
Полистирол, модифицированный	Pd (II)	$3.7 \cdot 10^{-3}$		
триэтилентетраамином	Pt (IV)	$2.4 \cdot 10^{-3}$		
Varion ADAM (полиакрилат с				
третичными аминогруппами (–	Pd (II)	0.72	$0.0 \text{ MOH} / \text{T} \text{M}^3 \text{HC}^1$	
N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )			0.3  MOJE/JM HNO-	
Varion ADM (сополимер стирола и			$0.1 \text{ моль/дм} 100_3,$	[240]
винилстирола с четвертичными	Dd (II)	0.52	0.4 см /мин, 100 мг/цм <sup>3</sup>	
аммониевыми группами (–	1 u (11)	0.52	мт/дм	
$N^{+}(CH_{3})_{2}C_{2}H_{4}OH))$				
Lewatit M-600 (сополимер стирола и				
дивинилбензола с четвертичными	Dd (II)	0.71		
аммониевыми группами (–	1 u (11)	0.71		
$N^{+}(CH_{3})_{2}C_{2}H_{4}OH))$			$0.1 \text{ MOW}/\text{TM}^3 \text{HCl} 1$	
Amberlite IRA-458 (сшитый			10.1  MOJE/JM $11Cl-1$	[2/1]
полиакрилат с четвертичными	Pd (II)	0.20	моль/дм $100 \text{ мс/тм}^3$	[241]
аммониевыми группами (–N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ))			см /мин, 100 м1/дм	
Amberlyst A-26 (сополимер стирола и				
дивинилбензола с четвертичными	Pd (II)	0.82		
аммониевыми группами (-N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ))				

СЭПЭИ 0.74 может быть рекомендован для извлечения ионов благородных металлов в статических условиях, поскольку проведение динамического концентрирования в оптимальных условиях затруднено вследствие высокой степени набухания сорбента. Для СЭХ 1.0 необходимо подобрать оптимальные условия для разделения палладия (II), платины (IV), ионов переходных металлов при их совместном присутствии в динамических условиях.

#### 5.4 Регенерационные свойства сульфоэтилированных аминополимеров

Способность к регенерации поверхности является важным фактором, определяющим возможность применения сорбентов в процессах разделения и концентрирования. В тех случаях, когда ионы металлов образуют с хелатообразующими группами сорбента очень прочные комплексы, регенерация сорбента затруднена или практически невозможна. В литературе описаны два основных способа извлечения сорбированных ценных компонентов с поверхности сорбента: сжигание и элюирование ионов металлов с поверхности сорбентов различными реагентами. Сжигание применяется чаще всего в случае сорбентов, предназначенных для извлечения ионов золота, поскольку его комплексные соединения отличаются высокой устойчивостью. Также такой способ подходит для материалов, функциональные группы которых восстанавливают золото до металлического состояния. Однако такие сорбенты должны обладать невысокой стоимостью и быть высокоселективными, чтобы не загрязнять получаемый продукт. Так, например, в качестве способа извлечения золота сорбционных материалов \_ хитозана. модифицированного с поверхности ряда полиэтиленимином [242]. биомассы Corynebacterium glutamicum, модифицированной полиэтиленимином [243], сорбента на основе хурмы и формальдегида [244], взаимодействие которых с золотом (III) сопровождается его восстановлением до металлического состояния предложено сжигание с последующим растворением полученного остатка в небольшом количестве царской водки и инструментальным определением концентрации ионов золота. Альтернативным способом извлечения золота с поверхности сорбентов является его десорбция с использованием органических реагентов, например, ацетона [135]. Полученный раствор легко выпаривается и в сухом осадке остается металлическое золото.

Также для элюирования ионов благородных металлов с поверхности сорбентов применяют растворы минеральных кислот, щелочей и комплексообразователей, например, соляной, азотной и серной кислот, ЭДТА и ее сернокислые растворы, тиомочевину и ее солянокислые растворы, гидроксид натрия, щелочной раствор КСN [79, 212 – 213, 236, 245 – 248]. Десорбция при этом достигается либо за счет изменения значения pH раствора на неудовлетворительное для сорбции ионов металлов, либо за счет связывания этих ионов в более устойчивые комплексные соединения с элюентами. Среди комплексообразующих десорбентов чаще всего используется тиомочевина. Благодаря образованию устойчивых яркоокрашенных соединений с ионами платины (IV), палладия (II), золота (III), помимо регенерации возможно также дальнейшее спектрофотометрическое (платина, палладий) и амперометрическое (золото) определение концентрации этих ионов металлов при их индивидуальном присутствии в растворе [209, 249].

Поскольку установлено, что сорбция ионов благородных металлов СЭХ уменьшается с увеличением кислотности среды, в качестве элюента изучен 3.5 моль/дм<sup>3</sup> раствор хлороводородной кислоты. Десорбцию проводили после исследования влияния кислотности среды на сорбцию ионов благородных металлов СЭХ в статических условиях, результаты приведены на рисунке 5.22.



Рисунок 5.22 – Десорбция палладия (II) и платины (IV) 3.5 моль/дм<sup>3</sup> раствором хлороводородной кислоты с поверхности СЭХ с СМ (а) 0.3 и 0.5, (б) 0.7 и 1.0

Количественная регенерация СЭХ достигалась только для сорбента с максимальной степенью модифицирования 1.0 по ионам палладия (II) после сорбции при высоких значениях pH. Поскольку степень десорбции ионов платины (IV) не превышала 65 % для всех исследованных случаев, для повышения эффективности десорбции в качестве регенеранта исследован горячий раствор хлороводородной кислоты (70 °C). В результате была достигнута 100 % десорбция ионов палладия (II) и платины (IV) с поверхности сорбентов с низкими степенями модифицирования (0.3 и 0.5). Но регенерация СЭХ 0.7 и СЭХ 1.0 не являлась количественной: степени десорбции ионов платины (IV) снижались до 40-46 % по сравнению с ненагретой соляной кислотой. Схожая ситуация наблюдалась при исследовании десорбции золота с поверхности СЭХ, степень десорбции составляла 3.2 % при использовании 3.5 моль/дм<sup>3</sup> раствора хлороводородной кислоты, и ее значение повышалось при нагреве HCl до 70 °C до 50.3 %.

Поскольку только увеличения кислотности среды по сравнению с исходным раствором было недостаточно для количественной регенерации СЭХ, в качестве элюентов также исследованы растворы комплексообразователей. Цианид калия образует устойчивые комплексные соединения с ионами золота (III) ([Au(CN)<sub>4</sub><sup>-</sup>], lg $K_{ycr}$  56.0), его часто используют в качестве десорбента, однако высокая токсичность ограничивает область его использования [79,

242, 250]. В литературных источниках описано применение в качестве десорбента золота раствора йодида калия, с которым оно образует более устойчивые комплексы состава [AuI<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (lg $K_{ycr}$  51.2), чем хлоридные комплексы состава [AuCI<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (lg $K_{ycr}$  25.6) [251]. При использовании в качестве регенерантов поверхности СЭХ 0.3 2 моль/дм<sup>3</sup> раствора йодида калия, 2 моль/дм<sup>3</sup> раствора йодида калия в 2 моль/дм<sup>3</sup> соляной кислоте и раствора 1% тиомочевины в 3.5 моль/дм<sup>3</sup> соляной кислоте получены следующие степени десорбции 36, 15, 58 %, соответственно. При десорбции золота с поверхности СЭХ 0.3 кислым раствором йодида калия раствор окрашивался в бурый цвет, что свидетельствует о выделении молекулярного йода. Удовлетворительные значения степени десорбции золота получены только для кислого раствора тиомочевины. Концентрация тиомочевины подобрана таким образом, чтобы минимизировать влияние на сигнал атомно-абсорбционного и атомно-эмиссионного спектрометров. В таблице 5.20 представлены результаты десорбции золота (III), палладия (II), платины (IV) в присутствии ионов переходных металлов пои различных pH.

	Степень модифицирования СЭХ							
pН	0	.3	1.0					
	Au (III)	Pd (II)	Au (III)	Pd (II)				
0.5	56	99	49	100				
0.9	65	97	9.4	100				
2.2	37	92	19	100				
3.5	58	97	56	81				
4.5	72	84	69	67				

Таблица 5.20 – Значения степени десорбции (%) благородных металлов 30.0 см<sup>3</sup> 1 % раствора тиомочевины в 3.5 моль/дм<sup>3</sup> HCl в зависимости от pH исходных растворов с поверхности СЭХ

Результаты исследования регенерационных свойств СЭПЭИ в статических условиях представлены в таблице 5.21. Десорбцию ионов металлов проводили 1 % раствором тиомочевины в 3.5 моль/дм<sup>3</sup> растворе хлороводородной кислоты после исследования влияния кислотности среды на селективность сорбции ионов благородных металлов в присутствии ионов переходных металлов СЭПЭИ с разной степенью сульфоэтилирования. Показано, что десорбция платины (IV) является количественной с использованием исследуемого регенеранта, степень десорбции палладия (II) составила 77-97 % в зависимости от pH исходного раствора. Поскольку степень десорбции золота не превышала 67 %, исследована десорбция золота путем

трехкратной обработки поверхности сорбента 30.0 см<sup>3</sup> регенеранта с нагреванием и без, результаты представлены в таблице 5.22.

Таблица 5.21 – Значения степени десорбции (%) благородных металлов 30.0 см<sup>3</sup> 1 % раствора тиомочевины в 3.5 моль/дм<sup>3</sup> HCl в зависимости от pH исходных растворов с поверхности СЭПЭИ

		Степень модифицирования СЭПЭИ								
pН		0.34			0.58			0.74		
	Au (III)	Pt (IV)	Pd (II)	Au (III)	Pt (IV)	Pd (II)	Au (III)	Pt (IV)	Pd (II)	
0.6	51.2	89.6	84.6	45.4	100	84.6	53.4	100	80.1	
1.4	49.6	97.2	83.4	43.1	94.9	83.4	19.7	100	77.8	
2.2	60.2	98.4	77.4	31.6	98.1	77.4	24.2	100	77.7	
3.2	81.9	94.7	94.3	43.9	94.3	94.3	34.0	83.7	96.3	
3.8	72.6	97.7	89.4	47.6	91.5	89.4	58.7	78.2	91.6	
4.8	83.8	97.8	96.9	62.4	93.8	96.9	66.4	100	93.4	

Таблица 5.22 – Десорбция золота с поверхности СЭПЭИ 0.74 в статических условиях 1 % раствором тиомочевины в 3.5 моль/дм<sup>3</sup> HCl

Содержание металла в	Без нагревания					
фазе сорбента, мг	Номер стадии Десорбировано металла, м		<i>D</i> , %			
	1	0.405	42.0			
0 964	2	0.257	26.6			
0.701	3	0.371	32.8			
	Всего:	1.033	100			
		Нагревание (80-90 °С)				
	1	2.24	94.4			
2 37	2	0.08	3.2			
2.37	3	0.07	3.0			
	Всего:	2.39	100			

При использовании горячего раствора регенеранта недостатками являлось отсутствие возможности количественного переноса сорбента с фильтра из-за слипания его частиц. Золото десорбировали с поверхности СЭПЭИ 0.74 1 % раствором тиомочевины в 3.5 моль/дм<sup>3</sup> соляной

кислоте при нагревании вместе с фильтром, степень десорбции составила более 90 %. Однако в сильнокислой среде происходило разрушение фильтра из-за гидролиза целлюлозы.

При исследовании регенерационных свойств сульфоэтилированных аминополимеров в динамических условиях использовали 1 % раствор тиомочевины, подкисленный 3.5 моль/дм<sup>3</sup> раствором хлороводородной кислоты как наиболее эффективный элюент в статических условиях. Результаты десорбции ионов благородных металлов СЭПЭИ представлены на рисунках 5.23 (а-в). Установлено, что десорбция ионов золота (III), палладия (II), платины (IV) с поверхности СЭПЭИ является количественной, ее эффективность возрастает с повышением степени модифицирования. С ростом степени сульфоэтилирования СЭПЭИ от 0.34 до 0.74 объем элюента, необходимого для количественной десорбции благородных металлов, уменьшался от 40.0 до 10.0 см<sup>3</sup>. Десорбцию ионов палладия (II), платины (IV) и золота (III) с поверхности СЭХ 1.0 проводили в тех же условиях 10.0 см<sup>3</sup> регенеранта, степени десорбции составили 100 %.



Рисунок 5.23 – Десорбция ионов благородных металлов в динамическом режиме с поверхности СЭПЭИ с СМ (а) 0.34, (б) 0.58, (в) 0.74

Различие в величине степени десорбции ионов благородных металлов для разных условий эксперимента связано со временем взаимодействия поверхности сорбента с раствором

регенеранта, а также с побочными процессами, протекающими при сорбции, а именно – восстановлением золота (III). В динамических условиях эффективность регенерации достигается за счет обновления слоя раствора возле поверхности сорбента и за счет того, что в динамических условиях золото (III) не успевает восстановиться (или окислительновосстановительные процессы протекают в меньшей степени), вследствие чего степень десорбции повышается.

# 5.5 Физико-химическое обоснование возможности сорбционно-спектроскопического определения палладия (II) и золота (III) с использованием сульфоэтилированных аминополимеров

Широкое использование благородных металлов в различных отраслях промышленности, косметологии, медицине и других областях обусловлено совокупностью их уникальных свойств. Существующие проблемы определения ионов платиновых металлов можно разделить на несколько групп в зависимости от целей анализа. Так, затруднения вызывает определение благородных металлов в таких материалах, как наночастицы, слоистые материалы и т.д. Существует необходимость в развитии неразрушающих методов определения благородных металлов при определении примесей в их составе. Сложности возникают при определении как больших содержаний ионов благородных металлов (более 0.1 %), так и при низких концентраций в объектах сложного состава (менее  $10^{-5}$ %), поскольку подобный анализ является длительным и многостадийным из-за недостаточной чувствительности методов определения концентрации [252].

К основным методам анализа, применяемым для определения благородных металлов, можно отнести гравиметрию, титриметрию, пробирный анализ, электрохимические методы, спектрофотометрию, атомно-абсорбционную и атомно-эмиссионную спектрометрию с различными источниками возбуждения и некоторые другие. Основными методами разделения и концентрирования благородных металлов являются экстракция [253], осаждение [254], хроматография [254] и др.

Отдельно можно выделить группу сорбционных методов, которые обычно обеспечивают хорошую селективность разделения и высокие значения коэффициентов концентрирования. Процессом сорбции относительно легко управлять, поскольку, варьируя условия эксперимента, можно осуществлять количественную сорбцию-десорбцию и контролировать этот процесс. Для проведения сорбционного концентрирования не требуется сложного приборного оформления или экстремальных условий. Сорбцию легко сочетать с методами последующего определения компонентов, например атомно-эмиссионной и атомно-абсорбционной спектроскопией, благодаря чему такая комбинация в анализе является традиционной [255–257]. Несмотря на

это, поиск подходящих сорбентов, обладающих достаточной селективностью для разделения ионов благородных металлов, а также необходимой емкостью остается актуальным. Сульфоэтилированные аминополимеры характеризуются высокой селективностью сорбции ионов благородных металлов, поэтому заключительный этап работы посвящен физикохимическому обоснованию возможности сорбционно-спектроскопического их определения с использованием исследуемых сорбентов.

В таблице 5.23 обобщены сведения о методиках сорбционно-спектроскопического определения ионов благородных металлов в составе различных объектов. Достоинствами этих методик является значительное снижение содержания матричных элементов в элюате по сравнению с исходными растворами, что облегчает дальнейшее определение концентрации ионов благородных металлов инструментальными методами. Так, определению палладия (II) после сорбции дитиооксамидированным полисилоксаном со степенью модифицирования 1.2 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) [34]. А сорбционному концентрированию золота (III) и палладия (II) фитосорбентом (ФС-744) в динамическом режиме и их последующему атомно-эмиссионному определению не мешают 1·10<sup>4</sup>-кратные количества магния (II), свинца (II), кадмия (II), марганца (II), никеля (II), кобальта (II), алюминия (III), кальция (II), стронция (II) и цинка (II) [260]. Однако применение рассматриваемых материалов не позволяет добиться сорбционного разделения палладия (II), платины (IV), золота (III) при их совместном присутствии в растворе вследствие близости их физико-химических свойств. Также одной из методик сорбционно-спектроскопического актуальных целей разработки определения благородных металлов можно назвать расширение области определяемых концентраций в сторону более низких значений в связи с необходимостью контроля содержания следовых количеств ионов металлов в различных объектах. Кроме того, некоторые используемые сорбционные материалы (таблица 5.23) дорогостоящи в производстве. Сорбенты на основе хитозана могут являться хорошей альтернативой, поскольку данный полимер – экологичный и доступный, обладает высокой сорбционной емкостью по отношению к ионам металлов и его модифицирование сульфоэтильными группами значительно повышает селективные свойства.

Сорбент	Объект анализа	Ед. изм.	Me	Предел обнаружения	Метод	Источник
ПСТМ – поли бис-(3-	РП-2 (руда пирротиновая)	г/т	Pd	0.001	АЭС	[258]
силсесквиоксанициропил)			Pt	0.01		
тиомочевина	ГСО № 2738-83 (СЗР-2)		Au	0.001		
	руда золотосодержащая					
Силикагель, молифицированный <i>N</i> -	СОП ЗСР-1-99 Руда	г/т Ац		2.0		
(134-литизол-2-тиол- <i>N</i> `-	золотосодержащая				Люминесцентный	[259]
пропилтиомочевиной)	Алюмоплатиновый % м		% Macc Pt	0.5	метод	[=07]
	катализатор	,	11	0.0		
Дитиооксамидированный полисилоксан	Молельный раствор	мг/лм <sup>3</sup>	Pd	0.01	AAC	[34]
c CM 1.2						[]
$\Phi C 744$ (guy to used we have	ГСО № 929-76 руда	г/т	Pd	0.01	АЭС	[260]
молифицированная фосфорнокислыми	сульфилная мелно-					
и амино-группами)	никелевая ВТ-1		<b>A</b> 11	0.01		
			Au	0.01		
Dre Carl DM (manual and a second			Au	0.0008 мг/дм <sup>3</sup>		
Ргобого РМ (полимер на основе		<b>0</b> (			~	
этилендиамина, модифицированный	Отходы печатных плат	% масс.	Pd	0.0008 мг/дм <sup>3</sup>	AAC	[261]
метилтиольными группами)			Pt	0.001 мг/дм <sup>3</sup>		

Таблица 5.23 – Методики сорбционно-спектроскопического определения ионов благородных металлов в различных объектах

Сорбционно-спектроскопическое определение ионов палладия (II) в растворах сложного состава

Для определенных условий, соответствующих максимальной селективности концентрирования палладия (II) СЭХ 1.0 из растворов сложного состава исследовано влияние кислотности среды и скорости пропускания раствора на сорбцию палладия (II) в динамических условиях. На рисунке 5.24 (а-б) в качестве примера представлены полученные динамические выходные кривые сорбции ионов палладия (II) в присутствии ионов платины (IV) и переходных металлов СЭХ 1.0 при разных значениях рН.



Рисунок 5.24 – Динамические выходные кривые сорбции ионов благородных и переходных металлов СЭХ 1.0 **при рН (а) 4.0, (б) 5.0**, скорость пропускания раствора 2 см<sup>3</sup>/мин, навеска сорбента 0.1000 г., *C*<sub>Me</sub> 5·10<sup>-4</sup> моль/дм<sup>3</sup>

Для выбора оптимальных условий сорбции рассчитаны значения динамической емкости СЭХ 1.0 по ионам платиновых металлов и соответствующие коэффициенты селективности сорбции палладия (II) относительно платины (IV) (таблица 5.24). Из приведенных данных видно, что значения динамической емкости СЭХ 1.0 по платине (IV) практически не зависят от кислотности раствора в диапазоне pH 3.5-5.0. В то время как сорбция палладия (II) с увеличением pH уменьшается, в противоположность результатам, полученным в статических условиях (раздел 5.1.1). Это обстоятельство объясняется различным механизмом сорбции хлоридных комплексов палладия (II) в статических и динамических условиях. В последнем случае более значительный вклад в процесс сорбции палладия (II) по сравнению с комплексообразованием вносит электростатическое взаимодействие комплексов палладия (II) с иротонированными группами сорбента. По этой причине с уменьшением pH, а значит с увеличением степени протонирования аминогрупп СЭХ 1.0 сорбция палладия (II) возрастает.

Рассчитанные по полученным данным коэффициенты селективности сорбции палладия (II) в присутствии платины (IV) принимают близкие между собой значения. Поскольку кислотность раствора практически не влияет на сорбцию платины (IV), для

дальнейших исследований выбрано значение pH 4.0, как отвечающее максимальной степени извлечения палладия (II). Установлено, что изменение кислотности среды не влияет на сорбцию ионов переходных металлов СЭХ 1.0, которая в условиях эксперимента не превышает 0.04 ммоль/г.

Таблица 5.24 – Динамическая емкость СЭХ 1.0 по ионам благородных металлов и коэффициенты селективности сорбции палладия (II) при различных условиях,  $g_{CЭX}$  0.1000 г;  $C_{Me} 5 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>

Параметр	Динамическая емкость, ммоль/г		Коэффициенты селективности		
1 1	Pd (II)	Pt (IV)	K <sub>Pd/Pt</sub>	$K_{ m Pd/Cu}$	
рН	Влияние кислотности среды				
3.5	0.20	0.03	2.3	-	
4.0	0.25	0.04	3.2	2.9	
4.5	0.20	0.02	2.9	3.6	
5.0	0.13	0.03	2.8	8.0	
v, см <sup>3</sup> /мин	Влияние скорости пропускания при pH 4.0				
1	0.18	0.035	1.4	3.1	
2	0.25	0.043	3.2	2.9	
3	0.13	0.029	2.3	3.7	

Показано, что оптимальные значения коэффициентов селективности сорбции палладия (II) относительно платины (IV) СЭХ 1.0 получены при скорости пропускания раствора 2 см<sup>3</sup>/мин (таблица 5.24). Установлено, что с возрастанием скорости пропускания динамическая емкость СЭХ 1.0 по палладию (II) изменяется немонотонно, при этом наибольшее значение реализуется при скорости пропускания раствора 2 см<sup>3</sup>/мин. Меньшие значения емкости при скорости пропускания 3 см<sup>3</sup>/мин связаны с меньшим временем взаимодействия сорбента и сорбата. При наиболее низкой скорости пропускания – 1 см<sup>3</sup>/мин – более значительный вклад в механизм сорбции вносит комплексообразование функциональных групп СЭХ 1.0 палладием (II). Поскольку один ион металла может координировать до четырех функциональных групп сорбента, это определяет меньшие значения емкости по сравнению со скоростью пропускания раствора 2 см<sup>3</sup>/мин, в случае которой вклад комплексообразования по сравнению с электростатическим взаимодействием может быть несколько меньше. Примечательно, что для динамической сорбции ионов благородных металлов в литературных источниках описывают эксперименты, проводимые со скоростью, значительно ниже распространенной для сорбции ионов переходных металлов. Чаще всего встречается скорость

0.1-1 см<sup>3</sup>/мин даже для больших пропускаемых объемов растворов [77, 79, 237, 262]. Объяснить это можно лимитирующим влиянием диффузии на процесс сорбции: при уменьшении скорости пропускания раствора увеличивается время взаимодействия, за счет чего ионы металла успевают приблизиться к координационным центрам и образовать соединения с функциональными группами сорбентов. Однако сульфоэтилированному хитозану не требуется столь длительное взаимодействие, что положительно выделяет его при сравнении с другими материалами. Исследовано влияние сопутствующих ионов металлов на сорбцию палладия (II) СЭХ 1.0, результаты представлены в таблице 5.25.

Таблица 5.25 – Исследование влияния ионов переходных металлов на сорбцию палладия (II) СЭХ 1.0 в динамических условиях, масса СЭХ 1.0 0.1000 г, скорость пропускания раствора 2 см<sup>3</sup>/мин

Условия	Ион металла	Введено, мг	Найдено, мг	<i>R</i> , %
рН 3.0-3.5, <i>C</i> <sub>Pd</sub> 2·10 <sup>-6</sup> моль/дм <sup>3</sup> ,	Pd (II)	0.0200	0.0194	97.0
$C_{ m Ni}  1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм $^3$	Ni (II)	0.698	0.010	1.43
$pH = 20 = 25 C_{-2} \cdot 10^{-5} \text{ your } / ms^{3}$	Pd (II)	0.121	0.119	98.3
ри 5.0-5.3, Ср $_{\rm d}$ 5 10 моль/дм ,	Pt (IV)	0.0032	0.0015	46.8
$C_{\rm Pt} = 10^{-4} \text{ MOJE}/\text{IM}^3$	Cu (II)	2.43	2.43	100
	Ni (II)	1.24	1.22	98.4
рН 3.0.3.5. Ст. 3:10 <sup>-5</sup> мони/ни <sup>3</sup>	Pd (II)	0.170	0.164	96.5
рп 5.0-5.3, $C_{Pd}$ 5.10 моль/дм , $C = 2 \cdot 10^{-7}$ ходу /дм <sup>3</sup>	Pt (IV)	0.0028	0.0015	54.7
$C_{\rm Pt} = 10^{-4} \text{ MOILS/IM}^3$	Cu (II)	1.80	0.26	11.3
Сме(п) (0 10) 10 моль/дм	Ni (II)	3.23	0.43	13.3
	Pd (II)	0.114	0.114	100
$C_{\rm D} = 1.4 \cdot 10^{-5}  \text{Mom}  / \text{Im}^3  C_{\rm M}  \text{m}^3$	Cu (II)	28.0	8.68	31.0
$1.2 \cdot 10^{-2}$ MOIL/IM <sup>3</sup> pH 3.0-3.5	Ni (II)	28.1	8.16	29.0
1.2 10 Mond/Am, ph 5.0-5.5	Co (II)	32.8	9.44	28.7
	Zn (II)	29.4	8.92	30.3
	Pd (II)	0.100	0.0968	96.8
$pH 4.0 C_{p+1} \cdot 10^{-5} \text{ MOH} / \text{IM}^3$	Cu (II)	28.0	9.56	34.1
$C_{M-(II)} (1-2) \cdot 10^{-2} \text{ MOIL}/IM^3$	Co (II)	28.1	9.40	33.4
Сме(II) (1-2) 10 мюль/дм	Ni (II)	32.8	11.1	33.9
	Zn (II)	29.4	10.2	34.8

Установлено, что избыточное количество сопутствующих ионов никеля (II), меди (II) и платины (IV) не влияет на количественное извлечение палладия (II) СЭХ 1.0 в интервале pH 3.0-3.5. В дальнейшем концентрирование ионов палладия (II) из исследуемого раствора СЭХ 1.0 проводили в динамическом режиме при следующих условиях: навеска сорбента 0.1000 г, pH раствора 3.5, скорость пропускания  $2 \text{ см}^3$ /мин, объем пропускаемого раствора 100.0 см<sup>3</sup>. Определен интервал концентраций, соответствующих количественному извлечению палладия (II) СЭХ 1.0 в условиях эксперимента: от 0.005 до 0.4 мг/дм<sup>3</sup> степень извлечения ионов металла составляет 100 % (рисунок 5.25).



Рисунок 5.25 – Влияние концентрации палладия (II) на степень его извлечения СЭХ 1.0 в динамических условиях, скорость пропускания раствора 2 см<sup>3</sup>/мин, навеска сорбента 0.1000 г., pH 3.5

Апробацию методики сорбционно-спектроскопического определения палладия (II) проводили путем концентрирования палладия (II), платины (IV), меди (II), никеля (II) СЭХ 1.0 при рН 3.0 из модельного раствора, состав которого соответствовал ГСО 1703-86 «Хвосты обогащения сульфидных медно-никелевых руд» (в расчете на навеску образца 5 г). Элюирование ионов металлов с поверхности СЭХ 1.0 проводили 15.0 см<sup>3</sup> 1 % раствора тиомочевины в 3.5 моль/дм<sup>3</sup> соляной кислоте. Содержание ионов металлов в элюате определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой по методике 2.4. Правильность предлагаемого способа подтверждена методом «введено-найдено». Результаты представлены в таблице 5.26. Установлено, что СЭХ 1.0 в условиях эксперимента количественно извлекает палладий (II) из модельного раствора, содержание сопутствующих ионов металлов при этом значительно снижается.

Ион металла	$C_0$ , мг/дм $^3$	Введено, мг	Обнаружено, мг	Степень извлечения, %	K <sub>Pd/Me</sub>
Pd (II)	3.41±0.07	0.170±0.003	0.167±0.029	98	-
Pt (IV)	$0.056 \pm 0.001$	0.003±0.000	0.002±0.001	70	19.7
Ni (II)	64.7±0.1	3.234±0.006	0.309±0.066	10	315
Cu (II)	35.9±0.1	1.796±0.005	0.215±0.041	13	406

Таблица 5.26 – Результаты сорбционно-спектроскопического определения палладия (II) в составе модельного раствора с использованием СЭХ 1.0 для его предварительного концентрирования (pH 3.0, *g* 0.1000 г)

Поскольку азотная кислота в значительной степени подавляет сигнал атомов платины, для ее спектроскопического определения используют, в основном, солянокислые растворы [264]. Известно, что хлороводородная кислота оказывает подавляющее действие на сигнал абсорбции атомов платиновых металлов, а применение тиомочевины в качестве десорбента способствует разрушению графитовых кювет, используемых для определения концентрации методом ААС [263 – 264]. Также разложение значительной концентрации тиомочевины в плазме при определении содержания ионов металлов методом АЭС отрицательным образом сказывается на аналитическом сигнале, внося дополнительный шум [265]. В предложенном способе определения палладия (II) концентрации десорбента подобраны таким образом, чтобы минимизировать данные эффекты.

Достоинством предложенной методики является использование селективного сорбента, полученного на основе доступного и биоразлагаемого полимера – хитозана. Возможность регенерации поверхности СЭХ 1.0 позволяет использовать его многократно, в отличие от, например, применения материала на основе дитизона, который образует слишком устойчивые комплексные соединения с ионами благородных металлов [264]. Кроме того, разработанная методика позволяет определять палладий (II) в более низких концентрациях по сравнению, например, с методиками описанными в работах [34, 260].

Сорбционно-спектроскопическое определение золота (III) и палладия (II) с использованием сульфоэтилированного полиэтиленимина

Для разработки методики разделения ионов благородных металлов применяли СЭПЭИ 0.74 в статических условиях. Предлагаемый способ основывался на различии оптимальных интервалов кислотности среды для сорбции палладия (II) и золота (III), а также низких степенях извлечения платины (IV) исследуемым сорбентом. На рисунке 5.26 приведена схема разделения ионов благородных металлов при сорбции их СЭПЭИ 0.74.

Сорбцию проводили на орбитальном шейкере LOIP LS-110 в течение 3 часов со скоростью вращения 130 об/мин. Для десорбции ионов металлов использовали 30.0 см<sup>3</sup>

раствора, содержащего 1 % тиомочевину в 3.5 моль/дм<sup>3</sup> соляной кислоте в течение 1 часа. Установлено, что для десорбции палладия достаточно 1 цикла обработки СЭПЭИ раствором десорбента, а для золота требуется повторная десорбция. Применение в качестве регенеранта поверхности СЭПЭИ 0.74 1 % раствора тиомочевины в 3.5 моль/дм<sup>3</sup> соляной кислоте создает предпосылки для фотометрического определения золота и палладия.



Рисунок 5.26 – Схема разделения ионов благородных металлов при сорбции их СЭПЭИ 0.74

Апробация данного способа разделения проводилась на модельном растворе, содержащем 0.0001 моль/дм<sup>3</sup> ионов благородных металлов, с последующим определением их концентрации атомно-эмиссионным методом, результаты представлены в таблице 5.27.

Таблица 5.27 – Результаты сорбционного разделения и определения золота (III), палладия (II), платины (IV) в модельном растворе с использованием СЭПЭИ 0.74, g 0.0200 г,  $C_0$  0.0001 моль/дм<sup>3</sup>

Ион металла	Введено, мг	Обнаружено, мг	Степень извлечения, %
Au (III)	1.031±0.010	0.991±0.077	96
Pd (II)	0.545±0.005	0.534±0.008	98
Pt (IV)	0.906±0.009	0±0	0

Установлено, что при выбранных условиях достигается полное разделение ионов благородных металлов после сорбции СЭПЭИ 0.74 путем варьирования кислотности среды.

Таким образом, исследование физико-химических свойств материалов на основе хитозана и полиэтиленимина позволяет обосновать основные направления их использования в методах разделения и концентрирования. На основе выявленных закономерностей влияния различных факторов на свойства исследуемых сорбентов разработаны методики сорбционногоспектроскопического определения ионов благородных металлов. Хотя использование сорбентов, приведенных в таблице 5.23, позволяет решить проблему отделения ионов благородных металлов от матричных компонентов, преимуществом исследуемых в настоящей работе сорбентов как на основе хитозана, так и на основе полиэтиленимина является высокая селективность по отношению к отдельным ионам благородных и переходных металлов. Также относительно невысокая стоимость исходного сырья и простота синтеза делают данные материалы более доступными, а предложенные способы десорбции позволяют повторно использовать сорбенты после анализа растворов, содержащих ионы благородных металлов.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Исследованы кислотно-основные и комплексообразующие свойства производных таурина и несшитого сульфоэтилированного полиэтиленимина. Установлено, что введение в состав исследуемых реагентов гидроксиалкильных и/или сульфоэтильных групп (увеличение степени сульфоэтилирования в случае полимеров) приводит к снижению основности аминогрупп в их составе и, как следствие, ослаблению устойчивости комплексных соединений с ионами переходных и щелочноземельных металлов. Показано, что наиболее устойчивые комплексы сульфоэтильные реагенты и аминополимеры образуют с ионами серебра (I) и меди (II), что определяет селективные свойства сорбентов на их основе, а следующие по устойчивости образующихся комплексных соединений ионы никеля (II) и кобальта (II) могут обладать наибольшим мешающим влиянием.

2. Впервые охарактеризованы свойства сорбентов на основе сульфоэтилированного полиэтиленимина, сшитого диглицидиловым эфиром диэтиленгликоля. Определены значения статической и динамической обменных емкостей исследуемых материалов по гидроксид-ионам, степени набухания и показателей констант диссоциации функциональных аминогрупп. Установлено, что рост степени сульфоэтилирования незначительно влияет на основность сорбентов в отличие от несшитых модифицированных аминополимеров.

закономерности влияния степени модифицирования СЭПЭИ 3. Выявлены на селективность сорбции серебра (I), меди (II), никеля (II), кобальта (II), цинка (II), кадмия (II), кальция (II), стронция (II), бария (II) из аммиачно-ацетатных буферных растворов. Показано, что из многокомпонентных растворов СЭПЭИ наиболее селективно извлекает ионы меди (II) и серебра (I). Установлено, что с ростом степени сульфоэтилирования полиэтиленимина сорбция ионов щелочноземельных металлов подавляется, а ионов никеля (II) и кобальта (II) - в значительной степени снижается, причем повышение степени модифицирования смещает оптимальный интервал сорбции ионов металлов в менее кислую среду. Такое изменение свидетельствует об уменьшении устойчивости комплексных соединений указанных ионов металлов с СЭПЭИ, поскольку для их образования требуется наличие депротонированных аминогрупп. Высокие коэффициенты корреляции моделей химической кинетики, полученные при математической обработке интегральных кинетических кривым сорбции ионов переходных металлов СЭПЭИ также указывают на комплексообразование. Равновесие в системе «раствор солей ионов металлов-сорбент» устанавливается за 60-120 минут, при этом скоростьлимитирующей стадией является протекание химической реакции.

Получены изотермы сорбции ионов меди (II), никеля (II), кобальта (II), серебра (I) и цинка (II) СЭХ. Путем обработки полученных зависимостей с использованием моделей

Ленгмюра, Фрейндлиха, Редлиха-Петерсона и Сипса определены параметры сродства и значения максимальной сорбционной емкости сорбентов по ионам исследуемых металлов. Установлено, что сорбент на основе СЭПЭИ характеризуется большими значениями емкости по ионам металлов чем СЭХ, что согласуется с большим содержанием аминогрупп в его составе.

Для СЭХ 1.0 впервые получены изотермы сорбции ионов металлов из двух-, пяти- и двенадцати-компонентных систем. Эти зависимости обработаны соответствующими моделями, учитывающими процессы конкурентной сорбции. Установлено, что СЭХ 1.0 обладает наибольшим сродством по отношению к серебру (I). Показано, что наилучшим образом полученные зависимости описываются уравнением частично-конкурентной сорбции Ленгмюра, что свидетельствует об образовании разнометалльных комплексных соединений в фазе сорбента. Выявлено значительное влияние ионов металлов друг на друга при их сорбции СЭХ 1.0 из растворов различного состава.

4. Впервые исследована селективность сорбции золота (III), палладия (II), платины (IV) из растворов различного состава в зависимости от кислотности среды СЭПЭИ и СЭХ. Ряд селективности для СЭХ 1.0 при pH 3.0-5.0 выглядит следующим образом Au (III) > Pd (II) > Pt (IV) > Cu (II) > Ni (II), Co (II), Zn (II), Cd (II), для СЭПЭИ при pH 0.5 – Pd (II) > Au (III) > Pt (IV) ≥ Cu (II), Ni (II), Co (II), Zn (II), Cd (II), при pH 3.5-4.5 – Au (III) > Pd (II) > Pt (IV) ≥ Cu (II), Ni (II), Co (II), Zn (II), Cd (II). Установлено, что увеличение степени модифицирования сорбентов приводит к подавлению сорбции платины (IV) в присутствии палладия (II) и золота (III) сорбентами на обеих матрицах. Сорбция ионов неблагородных металлов СЭПЭИ и СЭХ в условиях эксперимента незначительна. Показано, что сорбция хлоридных комплексных соединений палладия (II) и золота (III) в статических условиях преимущественно протекает за счет комплексообразования с функциональными группами сорбентов, а платины (IV) – за счет ионного обмена. СЭХ 1.0 позволяет селективно извлекать золото (III) на фоне других ионов благородных металлов ( $K_{Au/Me}$  500 – >10<sup>3</sup> при рН 3.5-4.5), в отсутствии золота (III) – отделять палладий (II) от платины (IV). В отличие от СЭХ 1.0 СЭПЭИ 0.74 характеризуется более широким интервалом pH, соответствующим количественному извлечению золота (III). Это свидетельствует о большей устойчивости комплексных соединений, образуемых материалами на основе полиэтиленимина по сравнению с хитозаном. Варьирование кислотности среды позволяет проводить селективное разделение золота (III), палладия (II) и платины (IV) с использованием СЭПЭИ 0.74 в статических условиях.

5. Впервые получены интегральные кинетические кривые сорбции ионов благородных металлов СЭХ и СЭПЭИ из растворов сложного состава. Установлено, что равновесие сорбции палладия (II) и золота (III) достигается в течение 120 минут, платины (IV) – в течение 60 минут. Поскольку уравнения химической кинетики наилучшим образом описывают

экспериментальные данные, показано значительное влияние химической реакции на скорость сорбционного процесса. Рост степени сульфоэтилирования аминополимеров приводит к немонотонному изменению скорости сорбции ионов благородных металлов, однако в целом соблюдаются те же закономерности извлечения, что и при изучении влияния кислотности среды на сорбцию исследуемых ионов металлов.

6. Впервые установлено, что преобладающим механизмом сорбции золота (III), палладия (II), платины (IV) СЭПЭИ в динамических условиях является электростатическое взаимодействие протонированных аминогрупп сорбента с отрицательно заряженными хлоридными комплексами ионов благородных металлов, что определяет меньшую селективность сорбции отдельных ионов металлов по сравнению со статическим режимом. Выявлены закономерности влияния различных факторов (кислотности среды, скорости пропускания раствора, массы сорбента, наличия предварительного набухания) на селективность сорбции талладия (II), платины (IV) СЭПЭИ. Установлено, что наибольшей селективности сорбции палладия (II) СЭПЭИ 0.74 из трехкомпонентной системы соответствует рН 0.5 без предварительной стадии набухания сорбента, однако высокая степень набухания материала препятствует использованию данного способа концентрирования.

В случае СЭХ при переходе от статического режима сорбции к динамическому сохраняется высокая селективность извлечения палладия (II) в присутствии платины (IV) и ряда сопутствующих ионов металлов. Проведена математическая обработка полученных экспериментальных динамических выходных кривых сорбции ионов металлов СЭХ моделями Юна-Нельсона, Томаса и Адамса-Бохарта. Получены значения таких практически значимых параметров, как константы скорости, емкость сорбента и время выхода 50 % сорбата.

7. Подобран способ регенерации поверхности исследуемых сорбентов как в статических, так и в динамических условиях, оптимальный элюент – 1 % раствор тиомочевины, подкисленный 3.5 моль/дм<sup>3</sup> раствором хлороводородной кислоты.

8. Проведено физико-химическое обоснование методики сорбционноспектроскопического определения палладия (II) с использованием для его предварительного концентрирования В линамических **VCЛОВИЯХ** СЭХ 1.0 И метолики сорбционноспектроскопического определения палладия (II) и золота (III) с предварительным их разделением и отделением от платины (IV) на СЭПЭИ 0.74 в статическом режиме.

#### Перспективы дальнейшей разработки темы

Анализ полученных данных позволяет определить следующие основные пути развития проведенного исследования:

1. Получение изотерм сорбции ионов металлов сорбентами на основе сульфоэтилированных полиэтилениминов из растворов сложного состава. Определение физико-

химических параметров сорбции ионов металлов исследуемыми сорбентами путем математической обработки полученных зависимостей моделями, учитывающими взаимное влияние (процессы конкурентной сорбции).

2. Изучение возможностей варьирования селективности сорбции ионов металлов СЭХ и СЭПЭИ путем введения в состав исследуемого раствора дополнительных комплексообразующих соединений, например, реагентов класса комплексонов.

3. Расширение перечня сорбируемых соединений за счет исследования возможностей извлечения органических веществ (например, аминокислот) СЭХ и СЭПЭИ.

4. Разработка методики селективного количественного извлечения палладия (II) СЭХ 1.0 из медно-никелевых концентратов и сульфидных руд, а также разработка и аттестация методик сорбционно-спектроскопического определения ионов золота (III) в файнштейнах и медноникелевых сульфидных рудах с использованием установленных в настоящей работе физикохимических закономерностей концентрирования ионов металлов СЭПЭИ и СЭХ.

### СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

СЭХ – сшитый глутаровым альдегидом сульфоэтилированный хитозан;

СЭПЭИ – сшитый диглицидиловым эфиром диэтиленгликоля сульфоэтилированный полиэтиленимин:

рН – показатель кислотности среды;

 $a_{\max}$  – сорбционная емкость, ммоль/г;

 $z_1$  и  $z_2$  – заряды обменивающихся ионов металлов  $M_1$  и  $M_2$ ;

 $K_1$  – константа ионного обмена;

 $\bar{a}$  – активность ионов в твердой фазе;

a - активность ионов в растворе;

 $\bar{C}$  – концентрация ионов в твердой фазе, моль/дм<sup>3</sup>;

C – концентрация ионов в растворе, моль/дм<sup>3</sup>;

К – концентрационная константа обмена;

*D* – коэффициент распределения микрокомпонента между сорбентом и раствором;

 $D_{\rm M1}$  – коэффициент распределения ионов  $M_1$  между раствором и сорбентом,

 $K_{M1/M2}$  – коэффициент селективности сорбции ионов  $M_1$  по отношению к ионам  $M_2$ ;

СМ – степень модифицирования сорбента функциональными группами;

 $k_{\rm L}$  – константа равновесия уравнения Ленгмюра, дм<sup>3</sup>/ммоль,

[C] – равновесная концентрация, моль/дм<sup>3</sup>,

х – количество сорбированного вещества, моль;

*m* – масса адсорбента, г;

*1/n* – константа уравнения Фрейндлиха, характеризующая степень приближения изотермы к прямой;

 $k_{\rm f}$  – константа уравнения Фрейндлиха, характеризующая величину адсорбции при равновесной концентрации вещества 1 моль/дм<sup>3</sup>, (ммоль/г)·(дм<sup>3</sup>/ммоль)<sup>1/n</sup>;

 $a_{\rm R}$  – константа уравнения Редлиха-Петерсона, (дм<sup>3</sup>/ммоль)<sup>b</sup>;

 $k_{\rm R}$  – константа уравнения Редлиха-Петерсона, дм<sup>3</sup>/г;

*b* – константа уравнения Редлиха-Петеросна, характеризующая химическое сродство вещества к поверхности сорбента;

 $K_s$  – константа уравнения Сипса, дм<sup>3</sup>/г;

 $A_s$  – константа уравнения Сипса, дм<sup>3</sup>/мг;

 $\beta$  – константа уравнения Сипса;

 $q_i$  – отношение количества сорбированного i-го металла к массе сорбента, ммоль/г;

 $q_{\rm m,i}$  – константа Ленгмюра для i-го металла, характеризующая емкость, ммоль/г;
*K*<sub>i</sub> – константа Ленгмюра для i-го металла, характеризующая сродство сорбата к сорбенту, дм<sup>3</sup>/ммоль;

 $C_{\rm i}$  – равновесная концентрация і-го металла в растворе, ммоль/дм<sup>3</sup>;

q – динамическая емкость сорбента, ммоль/г;

*K*<sub>LF</sub> –параметр Ленгмюра-Фрейндлиха, характеризующий сродство металла к поверхности сорбента, дм<sup>3</sup>/ммоль;

*Q*<sub>0</sub> – параметр Ленгмюра-Фрейндлиха, характеризующий емкость сорбента по i-му металлу, ммоль/г;

*n*<sub>j</sub> – параметр модели Ленгмюра-Фрейндлиха;

*a*<sub>i</sub> – константа многокомпонентного уравнения Редлиха-Петерсона, дм<sup>3</sup>/ммоль;

 $b_{\rm j}$  – константа многокомпонентного уравнения Редлиха-Петерсона, (дм<sup>3</sup>/ммоль)<sup> $\beta$ </sup>;

β<sub>j</sub> – константа многокомпонентного уравнения Редлиха-Петерсона;

*η*<sub>i</sub> – параметр взаимодействия катионов;

*K*<sub>F.1</sub>, *K*<sub>F.2</sub>, *n*<sub>1</sub>, *n*<sub>2</sub> – параметры многокомпонентного уравнения Фрейндлиха;

*x*<sub>n</sub>, *y*<sub>n</sub>, *z*<sub>n</sub> – корректирующие параметры многокомпонентного уравнения Фрейндлиха, отражающие взаимное влияние ионов металлов при совместной сорбции;

 $K_{L,I}$  – параметр сродства многокомпонентного уравнения Ленгмюра, дм<sup>3</sup>/ммоль;

t – время, мин;

*F* – степень достижения равновесия в системе;

 $a_t$  – количество сорбированного вещества в момент времени *t*, ммоль/г;

 $a_{\rm e}$  – количество сорбированного вещества в состоянии равновесия, ммоль/г;

 $k_1$  – константа скорости сорбции модели псевдо-первого порядка, мин<sup>-1</sup>;

 $k_2$  – константа скорости сорбции модели псевдо-второго порядка, г·(ммоль·мин)<sup>-1</sup>;

h – начальная скорость сорбции, мг·(ммоль·мин)<sup>-1</sup>;

 $\alpha$  – начальная скорость сорбционного процесса, г·(ммоль·мин)<sup>-1</sup>;

β – константа уравнения Еловича, соответствующая степени занятости поверхности сорбента и энергии активации хемосорбции, г/ммоль;

*K*<sub>AB</sub> – константа скорости адсорбции Адамса-Бохарта, описывающая массоперенос из жидкой в твердую фазу, дм<sup>3</sup>/(ммоль ч);

 $N_o$  – динамическая емкость колонки, мг/дм<sup>3</sup>;

Z-высота колонки, см;

 $U_o$  – линейная скорость потока, см/ч;

 $K_{Th}$  – константа скорости Томаса, дм<sup>3</sup>/(ммоль ч);

v – скорость потока, см<sup>3</sup>/ч;

g – масса сорбента в колонке, г;

*I*<sub>0</sub> – функция Бесселя нулевого порядка первого рода;

*Z* – общая длина колонки, см;

 $\varepsilon$  – объем колонки, см<sup>3</sup>;

 $\rho_{p}$  – кажущаяся плотность сорбента, г/см<sup>3</sup>;

*K*<sub>*YN*</sub> – константа скорости Юна-Нельсона, 1/ч;

 $\tau$  – время, требуемое для выхода из колонки 50 % сорбата, ч;

 $R^2$  – коэффициент корреляции;

 $\chi^2$  – критерий стандартного отклонения;

*q*<sub>e,pac</sub> – значение концентрации иона металла в твердой фазе, полученное посредством математического моделирования, ммоль/г;

ПЭИ – полиэтиленимин;

ДЭГ-1 – диглицидиловый эфир диэтиленгликоля;

R1 – *N*-(2-гидроксиэтил) иминодитаурин;

R2-2,2'-(2,3-дигидроксипропил)иминодитаурин;

R3 – (1,3-дигидрокси-2-метилпропан-2-ил)таурин;

R4-2-((1,3-дигидрокси-2-(гидроксиметил)пропан-2-ил)таурин;

R5 – *N*-(2-гидроксипропил) иминодитаурин;

R6 – *N*,*N*-бис(2-гидроксиэтил)таурин;

V – объем раствора, см<sup>3</sup>;

R – степень извлечения, %;

 $R_{\text{дес}}$  – степень десорбции, %;

СОЕ<sub>ОН</sub> – статическая обменная емкость сорбента по гидроксид-ионам, ммоль/г;

ДОЕ<sub>ОН</sub> – динамическая обменная емкость сорбента по гидроксид-ионам, ммоль/г;

 $\alpha_{\rm H}$  – степень набухания;

р*K*<sub>a</sub> – показатель константы кислотной диссоциации;

*β*n-константа устойчивости комплексов реагента с ионами металлов;

*n* – среднее число молекул лиганда, связанных с одним атомом металла;

*m* – параметр, связанный с электростатическим взаимодействием функциональных групп полимера;

α – степень нейтрализации функциональных групп полимера раствором титранта;

 $\nu_N$  – содержание азота по данным элементного анализа, ммоль/г;

µ – ионная сила раствора;

Т – температура окружающей среды, К;

СЭПАС – сульфоэтилированный полиаминостирол;

СЭПАА – сульфоэтилированный полииллиламин.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1 Мясоедова Г. В., Саввин С. Б. Хелатообразующие сорбенты. – М. : Наука, 1984. – 171 с.

2 Основы аналитической химии. В 2 кн. Кн. 1 / Под редакцией Ю. А. Золотова. – М. : Высш. шк., 1996. – 383 с.

3 Zhang, B. Adsorption of palladium (II) from aqueous solution using nanosilica modified with imidazoline groups / B. Zhang, L. Fu, S. Wang [et al.] // Materials chemistry and physics.  $-2018. - V. 214. - N_{2} 1. - P. 533-539.$ 

4 Dobrzynska, J. Palladium adsorption and preconcentration onto thiol- and amine-functionalized mesoporous silicas with respect to analytical applications / J. Dobrzynska, R. Dobrowolski, R. Olchowski [et al.] // Microporous and mesoporous materials.  $-2019. - V. 274. - N \ge 1. - P. 127-137.$ 

5 Zhao, J. Augmenting the adsorption parameters of palladium onto pyromellitic acid-functionalized nanosilicas from aqueous solution / J. Zhao, C. Wang, S. Wang [et al.] // Colloids and surfaces A. -2019. -V. 578.  $-N_{2}$  1. -C. 123581-123591.

6 Barua, S. On-site analysis of gold, palladium, or platinum in acidic aqueous matrix using liquid electrode plasma-optical emission spectrometry combined with ion-selective preconcentration / S. Barua, I. M. M. Rahman, M. Miyaguchi [et al.] // Sensors and actuators: B. Chemical. – 2018. – V. 272. –  $N_{2}$  1. – P. 91-99.

7 Золотов Ю. А. Определение малых концентраций элементов. – М. : Наука, 1986. – 280 с.

8 Хитин и хитозан: Получение, свойства и применение / Под ред. К. Г. Скрябина. – М. : Наука, 2002. – 368 с.

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

10 Неудачина, Л. К. Комплексообразование ионов переходных металлов на поверхности карбоксиэтилированных аминополисилоксанов / Л. К. Неудачина, Н. В. Лакиза // Журнал неорганической химии. – 2014. – Т. 59. – № 6. – С. 814-819.

11 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.

12 Маркова, М. Е. Сорбция тяжелых металлов высшими грибами и хитином разного происхождения в опытах in vitro / М. Е. Маркова, В. Ф. Урьяш, Е. А. Степанова [и др.] // Вестник Нижегородского университета им. Н. И. Лобачевского. – 2008. – № 6. – С. 118-124.

13 Onsosyen, E. Metal recovery using chitosan / E. Onsosyen, O. Skaugrud // Journal of chemical technology and biotechnology – 1990. – V.49. –  $N_{\text{O}}$  4. – P. 395-404.

14 Dutta, P. K. Chitin and chitosan: chemistry, properties and application / P. K. Dutta, J. Dutta,
V. S. Tripathi // Journal of scientific and industrial research. – 2004. – V. 63. – № 1. – P. 20-31.

15 Wan Ngah, W. S. Adsorption characterization of Pb (II) and Cu (II) ions onto chitosantripolyphosphate beads: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies / W. S. Wan Ngah, S. Fatinathan // Journal of environmental management. – 2010. – V. 91. –  $N_{2}$  4. – P. 958–969.

16 Wan Ngah, W. S. Removal of copper (II) ions from aqueous solution onto chitosan and crosslinked chitosan beads / W. S. Wan Ngah, C. S. Endud, R. Mayanar // Reactive and functional polymers. – 2002. – V. 50. – № 2. – P. 181–190.

17 Wan Ngah, W. S. Adsorption of Cu (II) ions in aqueous solution using chitosan beads, chitosan-GLA beads and chitosan-alginate beads / W. S. Wan Ngah, S. Fatinathan // Chemical engineering journal. – 2008. – V. 143. – № 1-3. – P. 62–72.

18 Tianwei, T. Adsorption behavior of metal ions on imprinted chitosan resin / T. Tianwei,
H. Xiaojing, D. Weixia // Journal of chemical technology and biotechnology. – 2001. – V. 76. – № 1. –
P. 191-195.

19 Nonogaki, S. Polyvalent anion-exchange resins composed of cross-linked polyethylenimine complexes of heavy metals / S. Nonogaki, S. Makishima, Y. Yoneda // The journal of physical chemistry.  $-1958. - V. 62. - N_{2} 5. - P. 601-603.$ 

20 Ergozhin, E. E. Polyfunctional anion exchanger as a sorbent of copper (II) and vanadium (V) ions / E. E. Ergozhin, N. A. Bektenov, A. M. Akimbaeva // Russian journal of applied chemistry. – 2002. – V. 75. – № 3. – P. 385-388.

21 Sabermahani, F. Application of a new water-soluble polyethylenimine polymer sorbent for simultaneous separation and preconcentration of trace amounts of copper and manganese and their determination by atomic absorption spectrophotometry / F. Sabermahani, M. A. Taher // Analytica chimica acta. -2006. - V.565. - N = 2. - P.152-156.

22 Shao, J. Recovery of nickel from aqueous solutions by complexation-ultrafiltration process with sodium polyacrylate and polyethylenimine / J. Shao, S. Qin, J. Davidson [et al.] // Journal of hazardous materials.  $-2013. - V. 244-245. - N_{\text{P}} 1. - P. 472-477.$ 

23 Boamah, P. O. Sorption of heavy metal ions onto carboxylate chitosan derivatives – a minireview / P. O. Boamah, Y. Huang, M. Hua [et al.] // Ecotoxicology and environmental safety. – 2015. – V. 116. – № 1. – P. 113-120. 24 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.

25 Неудачина, Л. К. Взаимное влияние ионов переходных металлов на физико-химические параметры их сорбции на хелатообразующих сорбентах / Л. К. Неудачина, Н. В. Баранова, В. А. Старцев [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2012. – Т. 12. – № 5. – С. 779-788.

26 Неудачина, Л. К. Новые хелатные сорбенты: свойства и применение для сорбционноспектроскопического определения ионов переходных металлов / Л. К. Неудачина, А. В. Пестов, Н. В. Баранова [и др.] // Аналитика и контроль. – 2011. – Т. 15. – № 2. – С. 238-250.

27 Орешкин, В. Н. Сорбционно-атомно-абсорбционное определение ультраследов металлов в морской и речной взвеси / В. Н. Орешкин, Г. И. Цизин // Геохимия. – 2003. – Т. 1. – № 3. – С. 345-349.

28 Ковалев, И. А. Выбор эффективного сорбента для динамического концентрирования тяжелых металлов из растворов / И. А. Ковалев, Н. М. Сорокина, Г. И. Цизин // Вестник Московского университета. Серия 2: Химия. – 2000. – Т. 41. – № 5. – С. 309-314.

29 Pestov, A. V. *N*-2-(2-pyridyl)ethylpolyallylamine: synthesis in gel and sorption properties / A. V. Pestov, N. V. Lakiza, O. I. Tissen [et al.] // Russian chemical bulletin. International edition. – 2014. – V.  $63. - N_{2} 3. - P. 754-758.$ 

30 Тиссен, О. И. Сорбционные свойства пиридилэтилированных полиаллиламинов / О. И. Тиссен, Н. В. Лакиза, Л. К. Неудачина [и др.] // Научные труды SWorld. – 2013. – Т. 42. – № 1. – С. 74-77.

31 Лакиза, Н. В. Получение хелатообразующего сорбента на основе пиридилэтилированного полиэтиленимина для извлечения ионов переходных металлов / Н. В. Лакиза, О. И. Тиссен, Л. К. Неудачина [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2013. – Т. 86. – № 9. – С. 1414-1418.

32 Bratskaya, S. Recovery of Au (III), Pt (IV), and Pd (II) using pyridylethyl-containing polymers: chitosan derivatives vs synthetic polymers / S. Bratskaya, Yu. Privar, A. Ustinov [et al.] // Industrial and engineering research. – 2016. – V. 55. –  $N_{\rm P}$  39. – P. 10377-10385.

33 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.

34 Холмогорова, А. С. Сорбционно-атомно-абсорбционное определение палладия (II) в водных растворах с применением дитиооксамидированного полисилоксана / А. С.

Холмогорова, Л. К. Неудачина, З. Р. Галиева [и др.] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2018. – Т. 84. – № 3. – С. 5-13.

35 Pestov, A. V. Synthesis in a gel and sorption properties of N-2-sulfoethyl chitosan / A. V. Pestov, Yu. S. Petrova, A. V. Bukharova [et al.] // Russian journal of applied chemistry. – 2013. – V. 86. – № 2. – P. 269-272.

36 Петрова, Ю. С. Химические свойства N-2-сульфоэтилхитозана со средней степенью замещения / Ю. С. Петрова, А. В. Бухарова, Л. К. Неудачина [и др.] // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2014. – Т. 56. – № 4. – С. 429-436.

37 Петрова, Ю. С. Сорбционно-атомно-абсорбционное определение меди в природных и питьевых водах с предварительным концентрированием сорбентом на основе N-2сульфоэтилхитозана / Ю. С. Петрова, Л. К. Неудачина, А. В. Пестов [и др.] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2015. – Т. 1. – № 1. – С. 11-16.

38 Фролов, Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы / Ю. Г. Фролов – М. : Химия, 1988. – 464 с.

39 Марченкова, Т. Г. Исследование сорбции меди, никеля, цинка и серебра на модифицированном сибайском цеолите / Т. Г. Марченкова, И. В. Кунилова // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2004. – № 11. – С. 298-301.

40 Inoue, K. Adsorption of metal ions on chitosan and crosslinked copper (II)-complexed chitosan / K. Inoue, Y. Baba, K. Yoshizuka // Bulletin of the chemical society of Japan. – 1993. – V. 66. – № 10. – P. 2915-2921.

41 Baba, Y. Synthesis of a chitosan derivative recognizing planar metal ion and its selective adsorption equilibria of copper (II) over iron (III) / Y. Baba, K. Masaaki, Y. Kawano // Reactive and functional polymers. – 1998. – V. 36. –  $\mathbb{N}$  2. – P. 167-172.

42 Limousin, G. Sorption isotherms: a review on physical bases, modeling and measurement / G. Limousin, J.-P. Gaudet, L. Charlet [et al.] // Applied geochemistry. – 2007. – V. 22. – № 2. – P. 249-275.

43 Кривоносова, И. А. Исследование сорбции пальмитиновой кислоты полимерами на основе частично имидизированной полиамидокислоты / И. А. Кривоносова, О. В. Дуванова, А. Н. Зяблов [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2014. – Т. 14. – № 6. – С. 996-1001.

44 Воронина, А. В. Определение параметров селективной сорбции <sup>137</sup>Сs природными и модифицированными ферроцианидами глауконитом и клиноптилолитом / А. В. Воронина, И. О. Куляева, Д. К. Гупта // Радиохимия. – 2018. – Т. 60. – № 1. – С. 35-40.

45 Ионный обмен / Под ред. Я. Маринского. – М. : Мир, 1968. – 565 с.

46 Мархол, М. Ионообменники в аналитической химии: в 2-х частях. Ч. 1. / М. Мархол – М. : Мир, 1985. – 264 с.

47 Yan, H. Enhanced and selective adsorption of copper (II) ions on surface carboxymethylated chitosan hydrogel beads / H. Yan, J. Dai, Z. Yang [et al.] // Chemical engineering journal. – 2011. – V. 174. – № 2-3. – P. 586-594.

48 Koong, L. F. A comparative study on selective adsorption of metal ions using aminated adsorbents / L. F. Koong, K. F. Lam, J. Barford [et al.] // Journal of colloid and interface science. – 2013. – V. 395. – № 1. – P. 230-240.

49 Song, X. Molecular-ion-imprinted chitosan hydrogels for the selective adsorption of silver (I) in aqueous solution / X. Song, C. Li, R. Xu [et al.] // Industrial and engineering chemistry research. – 2012. – V. 51. – № 34. – P. 11261-11265.

50 Sun, S. Adsorption properties of Cu (II) ions onto N-succinyl-chitosan and crosslinked N-succinyl-chitosan template resin / S. Sun, Q. Wang, A. Wang // Biochemical engineering journal. – 2007. – V. 36. – No 2. – P. 131-138.

51 Zhang, L. Improvement of Ag (I) adsorption onto chitosan/triethanolamine composite sorbent by an ion-imprinted technology / L. Zhang, S. Yang, T. Han [et al.] // Applied surface scince. – 2012. – V. 263. – № 1. – P. 696-703.

52 Elwakeel, K. Z. Fast and selective removal of silver (I) from aqueous media by modified chitosan resins / K. Z. Elwakeel, G. O. El-Sayed, R. S. Darweesh // International journal of mineral processing. -2013. -V. 120.  $-N_{2}$  1. -P. 26-34.

53 Fan, L. Removal of  $Ag^+$  from water environment using a novel magnetic thiourea-chitosan imprinted  $Ag^+$  / L. Fan, C. Luo, Z. Lv [et al.] // Journal of hazardous materials. – 2011. – V. 194. –  $N_{\rm P}$  1. – P. 193-201.

54 Mu, C. Selective adsorption of Ag (I) from aqueous solutions using chitosan/polydopamine@C@magnetic fly ash adsorbent beads / C. Mu, L. Zhang, X. Zhang [et al.] // Journal of hazardous materials.  $-2020. - V.381. - N \ge 1. - P.120943-120953.$ 

55 Kolodynska, D. Chitosan as an effective low-cost sorbent of heavy metal complexes with the polyasparatic acid / D. Kolodynska // Chemical engineering journal. -2011. - V. 173. - N 2. - P. 520-529.

56 Amara, M. Modification of the cation exchange resin properties by impregnation in polyethyleneimine solutions. Application to the separation of metallic ions / M. Amara, H. Kerjoudj // Talanta.  $-2003. - V. 60. - N_{\odot} 5. - P. 991-1001.$ 

57 Wang, S. Selective adsorption of silver ions from aqueous solution using polystyrenesupported trimercaptotriazine resin / S. Wang, H. Li, X. Chen [et al.] // Journal of environmental sciences.  $-2012. - V. 24. - N \ge 12. - P. 2166-2172.$ 

58 Петрова, Ю. С. Сульфоэтилированный полиаминостирол: синтез в геле и селективность сорбции ионов серебра (I) и меди (II) / Ю. С. Петрова, Л. М. Алифханова, Л. К. Неудачина [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2016. – Т. 89. – № 9. – С. 1211-1216.

59 Alifkhanova, L. M. k. Sulfoethylated polyaminostyrene – polymer ligand with high selective interaction with silver ions in multicomponent solutions / L. M. k. Alifkhanova, A. V. Pestov, A. V. Mekhaev [et al.] // Journal of environmental chemical engineering. – 2019. – V. 7. – № 1. – P. 102846-102854.

60 Alifkhanova, L. M. k. Sulfoetylated poly(allylamine) – a new highly selective sorbent for removal of silver (I) ions in the presence of copper (II) ions / L. M. k. Alifkhanova, K. Ya. Lopunova, A. V. Pestov [et al.] // Separation science and technology. – 2021. – V. 56. – № 8. – P. 1303-1311.

61 Wang, J. Enhanced selective removal of Cu (II) from aqueous solution by novel polyethylenimine-functionalized ion imprinted hydrogel: behaviors and mechanisms / J. Wang, Z. Li // Journal of hazardous materials. -2015. -V. 300.  $-N_{\odot}$  1. -P. 18-28.

62 Wang, M. Highly efficient removal of copper ions from water by using a novel alginatepolyethyleneimine hybrid aerogel / M. Wang, Q. Yang, X. Zhao [et al.] // International journal of biological macromolecules.  $-2019. - V. 138. - N \ge 1. - P. 1079-1086.$ 

63 Liu, J. Soy protein-based polyethylenimine hydrogel and its high selectivity for copper ions removal in wastewater treatment / J. Liu, D. Su, J. Yao [et al.] // Journal of materials chemistry A. – 2017. – V. 5. –  $N_{2}$  8. – P. 4163-4171.

64 Fu, L. Selective adsorption of  $Ag^+$  by silica nanoparticles modified with 3-amino-5-mercapto-1,2,4-triazole from aqueous solutions / L. Fu, L. Zhang, S. Wang [et al.] // Journal of molecular liquids. - 2017. - V. 241. - No 1. - P. 292-300.

65 Liu, X. A novel non-imprinted adsorbent with superior selectivity towards high-performance capture of Ag (I) / X. Liu, L. Yang, X. Luo [et al.] // Chemical engineering journal.  $-2018. - V. 348. - N_{\text{P}} 1. - P. 224-231.$ 

66 Castro, E. A. Kinetics and mechanism of the reactions of polyallylamine with aryl acetates and aryl methyl carbonates / E. A. Castro, G. R. Echevarria, A. Opazo [et al.] // Journal of physical organic chemistry.  $-2006. - V. 19. - N \ge 2. - P. 129-135.$ 

67 Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел. / Под ред. Г. Парфита, К. Рочестера. – М. : Мир, 1986. – 488 с.

68 Giles, C. H. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and measurement of specific surface areas of solids / C. H. Giles, T. H. MacEwan, S. N. Nakhwa [et al.] // Journal of chemical society. – 1960. – № 786. – P. 3973-3994.

69 Giles, C. H. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theorethical / C. H. Giles, D. Smith // Journal of colloid and interface science. – 1974. – V. 47. – № 3. – P. 755-765.

70 Giles, C. H. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. II. Experimental interpretation / C. H. Giles, A. P. D'Silva, I. A. Easton // Journal of colloid and interface science.  $-1974. - V. 47. - N_{2} 3. - P. 766-778.$ 

71 Воюцкий, С. С. Курс коллоидной химии / С. С. Воюцкий – М. : Химия, 1975. – 512 с.

72 Freundlich, H. M. F. Over the adsorption in solution / H. M. F. Freundlich // The journal of physical chemistry. – 1906. – V. 57. – № 385471. – P. 385-471.

73 Фридрихсберг, Д. А. Курс коллоидной химии / Д. А. Фридрихсберг – Л. : Химия, 1984. – 366 с.

74 Ho, Y. S. Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: copper, nickel and lead single component systems / Y. S. Ho, J. F. Porter, G. McKay // Water, air, and soil pollution.  $-2002. - V. 141. - N_{\odot} 1-4. - P. 1-33.$ 

75 Redlich, O. A useful adsorption isotherm / O. Redlich, D. Peterson // Journal of physical chemistry. – 1959. – V. 63. – № 6. – P. 1024-1024.

76 Foo, K. Y. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems / K. Y. Foo, B. H. Hameed // Chemical engineering journal.  $-2010. - V. 156. - N_{2} 1. - P. 2-10.$ 

77 Chassary, P. Palladium and platinum recovery from bicomponent mixtures using chitosan derivatives / P. Chassary, T. Vincent, J. S. Marcano // Hydrometallurgy. - 2005. - V. 76. – № 1-2.– P. 131–147.

78 Pestov, A. V. Gel-synthesis, structure, and properties of sulfur-containing chitosan derivatives
/ A.V. Pestov, O. V. Koryakova, I. I. Leonidov [et al.] // Russian journal of applied chemistry. – 2010.
- V. 83. – № 5. – P. 787-794.

79 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 [et al.] // Journal of hazardous materials. – 2007. - V. 146. – P. 39-50.

80 Swayampakula, K. Competitive adsorption of Cu (II), Co (II) and Ni (II) from their binary and tertiary aqueous solutions using chitosan-coated perlite beads as biosorbent / K. Swayampakula,

V. M. Boddu, S. K. Nadavala [et al.] // Journal of hazardous materials. – 2009. – V. 170. – № 2-3. – P. 680-689.

81 Laus, R. Competitive adsorption of Cu (II) and Cd (II) ions by chitosan crosslinked with epichlorohydrin-triphosphate / R. Laus, V. T. Favere // Bioresource technology.  $-2011. - V. 102. - N_{\text{P}} 19. - P. 8769-8776.$ 

82 Adamczuk, A. Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies on removal of chromium, copper, zinc and arsenic from aqueous solutions onto fly ash coated by chitosan / A. Adamczuk, D. Kolodynska // Chemical engineering journal. – 2015. – V. 274. – № 1. – P. 200-212.

83 Futalan, C. M. Comparative and competitive adsorption of copper, lead, and nickel using chitosan immobilized on bentonite / C. M. Futalan, C. C. Kan, M. L. Dalida [et al.] // Carbohydrate polymers. – 2011. – V. 83. – № 2. – P. 528-536.

84 Xue, Y. Competitve adsorption of copper (II), cadmium (II), lead (II) and zinc (II) onto basic oxygen furnace slag / Y. Xue, H. Hou, S. Zhu // Journal of hazardous materials. -2009. - V. 162. - N = 1. - P. 391-401.

85 Hossain, M. A. Competitive adsorption of metals on cabbage waste from multi-metal solutions / M. A. Hossain, H. H. Ngo, W. S. Guo [et al.] // Bioresource technology.  $-2014. - V. 160. - N \ge 1. - P. 79-88.$ 

86 Liu, Q. Binary adsorption isotherm and kinetics on debittering process of ponkan (*Citrus reticulata Blanco*) juice with microporous resins / Q. Liu, Y. Gao // LWT-food science and technology.  $-2015. - V. 63. - N_{\odot} 2. - P. 1245-1253.$ 

87 Ghaee, A. Adsorption of copper and nickel ions on microporous chitosan membrane: equilibrium study / A. Ghaee, M. Shariarty-Niassar, J. Barzin [et al.] // Applied surface science. – 2012. – V. 258. – № 19. – P. 7732-7743.

88 Yu, J. X. Competitive adsorption of Pb  $^{2+}$  and Cd<sup>2+</sup> on magnetic modified sugarcane bagasse prepared by two simple steps / J. X. Yu, L. Y. Wang, R. A. Chi [et al.] // Applied surface science. – 2013. – V. 268. – No 1. – P. 163-170.

89 Padilla-Ortega, E. Binary adsorption of heavy metals from aqueous solution onto natural clays / E. Padilla-Ortega, R. Leyva-Ramos, J. V. Flores-Cano // Chemical engineering journal. – 2013. – V. 225. – № 1. – P. 535-546.

90 Ruthven, D. M. Principles of adsorption and adsorption processes / D. M. Ruthven – New York : Wiley-Interscience, 1984. – 443 p.

91 Gupta, A. Simultaneous adsorption of Cr (VI) and phenol onto tea waste biomass from binary mixture: Multicomponent adsorption, thermodynamic and kinetic study / A. Gupta, C. Balomajumder // Journal of environmental chemical engineering. -2015. - V.582. - N = 1. - P. 1-12.

92 Luna, A. S. Competitive biosorption of cadmium (II) and zinc (II) ions from binary systems by Sargassum filipendula / A. S. Luna, A. L. H. Costa, A. C. A. da Costa [et al.] // Bioresource technology.  $-2010. - V. 101. - N \ge 1. - P. 5104-5111.$ 

93 Srivastava, V. C. Equilibrium modelling of single and binary adsorption of cadmium and nickel onto bagasse fly ash / V. C. Srivastava, I. D. Mall, I. M. Mishra // Chemical engineering journal.  $-2006. - V. 117. - N_{2} 1. - P. 79-91.$ 

94 McKay, G. Prediction of multicomponent adsorption equilibrium data using empirical correlations / G. McKay, B. Al Duri // The chemical engineering journal. – 1989. – V. 41. – № 1. – P. 9-23.

95 Aksu, Z. Equilibrium modelling of individual and simultaneous biosorption of chromium (VI) and nickel (II) onto dried activated sludge / Z. Aksu, U. Acikel, E. Kabasakal [et al.] // Water research. – 2002. – V. 36. – № 12. – P. 3063-3073.

96 Apiratikul, R. Sorption isotherm model for binary component sorption of copper, cadmium, and lead ions using dried green macroalga, *Caulerpa lentillifera* / R. Apiratikul, P. Pavasant // Chemical engineering journal. – 2006. – V. 119. –  $N_{2}$  2-3. – P. 135-145.

97 Риман, В. Ионообменная хроматография в аналитической химии / В. Риман, Г. Уолтон – М. : Мир, 1973. – 376 с.

98 Ho, Y. S. Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: review / Y. S. Ho, J. C. Y. Ng,
G. McKay // Separation purification methods. – 2000. – V. 29. – № 2. – P. 189–232.

99 Douven, S. The range of validity of sorption kinetic models / S. Douven, C. A. Paez, C. J. Gommes // Journal of colloid and interface science. – 2015. – V. 448. – № 1. – P. 437-450.

100 Салдадзе, К. М. Комплексообразующие иониты (комплекситы) / К. М. Салдадзе, В. Д. Копылова-Валова – М. : Химия, 1980. – 336 с.

101 Гельферих, Ф. Иониты. Основы ионного обмена / Ф. М. Гельферих – М. : Изд-во ин. лит-ры, 1962. – 490 с.

102 Boyd, G. E. The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. II. Kinetics / G. E. Boyd, A. W. Adamson, L. S. Myers // Journal of American chemical society. -1947. - V. 69. - N = 11. - P. 2836-2848.

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

104 Guibal, E. Chitosan sorbents for platinum sorption from dilute solutions / E. Guibal, A. Larkin, T. Vincent [et al.] // Industrial and engineering chemistry research. – 1999. – V. 38. – № 10. – P. 4011-4022.

105 Huang, Y. Thiol-ene synthesis of thioether/carboxyl-functionalized polymers for selective adsorption of silver (I) ions / Y. Huang, W. Zhao, X. Zhang [et al.] // Chemical engineering journal. – 2019. – V. 375. –  $\mathbb{N}$  1. – P. 121935-121945.

106 Singh, K. K. Separation and recovery of palladium from spent automobile catalyst dissolver solution using dithiodiglycolamide encapsulated polymeric beads / K. K. Singh, R. Ruhela, A. Das [et al.] // Journal of environmental chemical engineering. -2015. -V. 3. -N 1. -P. 95-103.

107 Srivastava, V. C. Adsorption of toxic metal ions onto activated carbon. Study of sorption behavior through characterization and kinetics / V. C. Srivastava, I. D. Mall, I. M. Mishra // Chemical engineering and processing.  $-2008. - V. 47. - N \ge 8. - P. 1269-1280.$ 

108 Aharoni, C. Kinetics of soil chemical reactions – a theoretical treatment / C. Aharoni, D. L. Sparks // Rates of soil chemical processes. –  $1991. - V. 27. - N_{2} 1. - P. 1-18$ .

109 Aharoni, C. Kinetics of soil chemical reactions: relationships between empirical equations and diffusion models / C. Aharoni, D. L. Sparks, S. Levinson [et al.] // Soil science society of America journal. – 1991. – V. 55. –  $N_{2}$  5. – P. 1307-1312.

110 Azizian, S. Kinetic models of sorption: a theoretical analysis / S. Azizian // Journal of colloid and interface science.  $-2004. - V. 276. - N_{\odot} 1. - P. 47-52.$ 

111 Ozacar, M. A kinetic study of metal complex dye sorption onto pine sawdust / M. Ozacar, I.
A. Senguil // Process biochemistry. – 2005. – V. 40. – № 2. – P. 565-572.

112 Han, R. Removal of copper (II) and lead (II) from aqueous solution by manganese oxide coated sand: I. Characterization and kinetic study / R. Han, W. Zou, Z. Zhang [et al.] // Journal of hazardous materials.  $-2006. - V. 137. - N \ge 1. - P. 384-395.$ 

113 Morcali, M. H. Investigation of adsorption parameters for platinum and palladium onto a modified polyacrylonitrile-based sorbent / M. H. Morcali, B. Zeytuncu // International journal of mineral processing.  $-2015. - V. 137. - N_{\odot} 1. - P. 52-58.$ 

114 Yi, Q. Selective recovery of Au (III) and Pd (II) from waste PCBs using ethylenediamine modified persimmon tannin adsorbent / Q. Yi, R. Fan, F. Xie [et al.] // Procedia environmental sciences.  $-2016. - V. 31. - N_{2} 1. - P. 185-194.$ 

115 Pang, L. Functionalized polyethylene fibers for the selective capture of palladium ions from aqueous solutions / L. Pang, R. Li, J. Hu [et al.] // Applied surface science. – 2018. – V. 433. – № 1. – P. 116-124.

116 Losev, V. N. Extraction of precious metals from industrial solutions by the pine (*Pinus sylvestris*) sawdust-based biosorbent modified with thiourea groups / V. N. Losev, E. V. Elsufiev, O. V. Buyko [et al.] // Hydrometallurgy.  $-2018. - V. 176. - N_{\rm P} 1. - P. 118-128.$ 

117 Hubicki, Z. Adsorption of palladium (II) from chloride solutions on amberlyst A 29 and amberlyst A 21 resins / Z. Hubicki, A. Wolowicz // Hydrometallurgy. – 2009. – V. 96. – № 1-2. – P. 159-165.

118 Sanchez-Machado, D. I. Modeling of breakthrough curves for aqueous iron (III) adsorption on chitosan-sodium tripolyphosphate / D. I. Sanchez-Machado, J. Lopez-Cervantes, M. A. Correa-Murrieta [et al.] // Water science and technology. – 2016. – V. 74. – № 10. – P. 2297–2304.

119 Abdolali, A. Application of a breakthrough biosorbent for removing heavy metals from synthetic and real wastewaters in a lab-scale continuous fixed-bed column / A. Abdolali, H. H. Ngo, W. Guo [et al.] // Bioresource Technology. – 2017. – V. 229. – № 1. – P. 78–87.

120 Bohart, G. S. Some aspects of the behavior of charcoal with respect to chlorine / G. S. Bohart, E. Q. Adams // Journal of the American chemical society. – 1920. – V. 42. – № 3. – P. 523-544.

121 Ghribi, A. Modeling of fixed bed adsorption: application to the adsorption of an organic dye
/ A. Ghribi, M. Chlendi // Asian journal of textile. – 2011. – V. 1. – № 4. – P. 161-171.

122 Петрова, Ю. С. Динамика сорбции меди (II) и серебра (I) материалами на основе N-2сульфоэтилхитозана с различной степенью сшивки / Ю. С. Петрова, А. В. Пестов, Л. М. Алифханова [и др.] // Журнал физической химии. – 2017. – Т. 91. – № 4. – С. 1–5.

123 Li, Q. Application of surface molecular imprinting adsorbent in expanded bed for the adsorption of  $Ni^{2+}$  and adsorption model / Q. Li, H. Su, T. Tan // Journal of environmental management. – 2007. – V. 85. – No 4. – P. 900-907.

124 Thomas, H. C. Heterogeneous ion exchange in a flowing system / H. C. Thomas // Journal of the American chemical society.  $-1944. - V. 66. - N_{2} 10. - P. 1664-1666.$ 

125 Konig-Peter, A. Column studies of heavy metal biosortion by immobilized *Spirulina platensis-maxima* cells / A. Konig-Peter, C. Csudai, A. Felinger [et al.] // Desalination and water treatment. – 2016. – V. 57. – № 58. – P. 28340-28348.

126 Auta, M. Chitosan-clay composite as highly effective and low-cost adsorbent for batch and fixed-bed adsorption of methylene blue / M. Auta, B. H. Hameed // Chemical engineering journal. – 2014. – V. 237. –  $N_{0}$  1. – P. 352-361.

127 Chu, K. H. Fixed bed sorption: setting the record straight on the Bohart-Adams and Thomas models / K. H. Chu // Journal of hazardous materials. – 2010. – V. 177. – № 1-3. – P. 1006-1012.

128 Yoon, Y. H. Application of gas adsorption kinetics – II. A theoretical model for respirator cartridge service life and its practical applications / Y. H. Yoon, J. H. Nelson // American industrial hygiene association journal. – 1984. – V. 45. –  $N_{2}$  8. – P. 517-524.

129 Kundu, S. As (III) removal from aqueous medium in fixed bed using iron oxide-coated cement (IOCC): experimental and modeling studies / S. Kundu, A. K. Gupta // Chemical engineering journal.  $-2007. - V. 129. - N_{2} 1-3. - P. 123-131.$ 

130 Cruz-Olivares, J. Modeling of lead (II) biosorption by residue of allspice in a fixed-bed column / J. Cruz-Olivares, C. Perez-Alonso, C. Barrera-Diaz [et al.] // Chemical engineering journal. – 2013. – V. 228. – № 1. – P. 21-27.

131 Arim, A. L. Experimental and mathematical modelling of Cr (III) sorption in fixed-bed column using modified pine bark / A. L. Arim, K. Neves, M. J. Quina [et al.] // Journal of cleaner production.  $-2018. - V. 183. - N_{2} 1. - P. 272-281.$ 

132 Petrova, Yu. S. Removal of metal ions in fixed bed from multicomponent solutions using N-(2-sulfoethyl)chitosan-based sorbents / Yu. S. Petrova, A. V. Pestov, L. K. Neudachina // Separation science and technology. -2016. - V. 51. - N = 9. - P. 1437-1445.

133 Tsai, W. Competitive fixed-bed adsorption of Pb (II), Cu (II), and Ni (II) from aqueous solution using chitosan-coated bentonite / W. Tsai, M. D. G. de Luna, H. L. P. Bermillo-Arriesgado [et al.] // International journal of polymer science.  $-2016. - V. 2016. - N \ge 1. - P. 1-11.$ 

134 Saman, N. Selective biosorption of aurum (III) from aqueous solution using oil palm trunk (OPT) biosorbents: equilibrium, kinetic and mechanism analyses / N. Saman, J. Tan, S. S. Mohtar [et al.] // Biochemical engineering journal.  $-2018. - V. 136. - N_{2} 1. - P. 78-87.$ 

135 Xing, W. D. Recovery of gold (III) from the stripping solution containing palladium (II) by ion exchange and synthesis of gold particles / W. D. Xing, M. S. Lee // Journal of industrial and engineering chemistry.  $-2019. - V. 69. - N_{\rm P} 1. - P. 255-262.$ 

136 Lin, G. Synthesis and evaluation of thiosemicarbazide functionalized corn bract for selective and efficient adsorption of Au (III) from aqueous solutions / G. Lin, S. Wang, L. Zhang [et al.] // Journal of molecular liquids.  $-2018. - V.258. - N_{\rm P} 1. - P.235-243.$ 

137 Rizk, H. E. Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles from polyol medium for sorption and selective separation of Pd (II) from aqueous solution / H. E. Rizk, N. E. El-Hefny // Journal of alloys and compounds.  $-2020. - V. 812. - N \ge 1. - P. 152041-152055.$ 

138 Karadag, D. A comparative study of linear and non-linear regression analysis for ammonium exchange by clinoptilolite zeolite / D. Karadag, Y. Koc, M. Turan [et al.] // Journal of hazardous materials. -2007. - V. 144. - N = 1-2. - P. 432-437.

139 Kumar, K. V. Isotherm parameters for basic dyes onto activated carbon: comparison of linear and non-linear method / K. V. Kumar, S. Sivanesan // Journal of hazardous materials. – 2006. – V. 129. – № 1-3. – P. 147-150.

140 Kumar, K. V. Pseudo second order kinetics and pseudo isotherms for malachite green onto activated carbon: comparison of linear and non-linear regression methods / K. V. Kumar, S. Sivanesan // Journal of hazardous materials.  $-2006. - V. 136. - N \odot 3. - P. 721-726.$ 

141 Kumar, K. V. Isotherms and thermodynamics by linear and non-linear regression analysis for the sorption of methylene blue onto activated carbon: comparison of various error functions / K. V. Kumar, K. Porkodi, F. Rocha // Journal of hazardous materials. – 2008. – V. 151. – N $^{\circ}$  2-3. – P. 794-804.

142 Ng, J. C. Y. Equilibrium studies of the sorption of Cu (II) ions onto chitosan / J. C. Y. Ng,
W. H. Cheung, G. McKay // Journal of colloid and interface science. - 2002. - V. 255. - № 1. P. 64-74.

143 Ng, J. C. Y. Equilibrium studies for the sorption of lead from effluents using chitosan / J. C.
Y. Ng, W. H. Cheung, G. McKay // Chemosphere. – 2003. – V. 52. – № 6. – P. 1021-1030.

144 Kapoor, A. Correlation of equilibrium adsorption data of condensable vapours on porous adsorbents / A. Kapoor, R. T. Yang // Gas separation and purification. – 1989. – V. 3. – № 4. – P. 187-192.

145 Marquardt, D. W. An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters / D. W. Marquardt // Journal of the society for industrial and applied mathematics.  $-1963. - V. 11. - N \ge 2. - P. 431-441.$ 

146 Petrova, Yu. S. Selective asorption of silver(I) ions over copper(II) ions on a sulfoethyl derivative of chitosan / Yu. S. Petrova, A. V. Pestov, M. K. Usoltseva [et al.] // Journal of hazardous materials.  $-2015. - V. 299. - N_{\rm P} 1. - P. 696-701.$ 

147 Пестов, А. В. Синтез в геле и сорбционные свойства N-2-сульфоэтилхитозана / А. В. Пестов, Ю. С. Петрова, А. В. Бухарова [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2013. – Т. 86. – № 2. – С. 290–293.

148 Kapitanova, E. I. Sulfoetylated polyethylenimine: synthesis in gel and sorption properties /
E. I. Kapitanova, E. O. Zemlyakova, A.V. Pestov [et al.] // Russian chemical bulletin. International edition. – 2019. – V. 68. – № 6. – P. 1252-1256.

149 Шварценбах, Г. Комплексонометрическое титрование / Г. Шварценбах, Г. Флашка – М. : Химия, 1970. – 360 с.

150 Коростелев, П. П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ / П. П. Коростелев – М. : Наука, 1964. – 399 с.

151 Лазарев, А. И. Справочник химика-аналитика / А. И. Лазарев, И. П. Харламов, П. Я. Яковлев [и др.] – М. : Металлургия, 1976. – 184 с.

152 Альберт, А. Константы ионизации кислот и оснований / А. Альберт, Е. Сержент – М. : Химия, 1964. – 180 с.

153 Acar, N. Interactions of polymer-small molecule complex with cupric (II) ions in aqueous ethanol solution / N. Acar, T. Tulun // European polymer journal. – 2001. – V. 35. – № 3. – P. 1599–1605.

154 Albert, A. Quantitative studies on the avidity of naturally occurring substances for trace metals. 1. Amino-acids having only two ionizing groups / A. Albert // Biochemical journal. – 1950. – V. 47. –  $N_{2}$  5. – P. 531-538.

155 Datta, S.P. The stability constants of the silver complexes of some aliphatic amines and amino-acids / S.P. Datta, A. K. Grzybowski // Journal of the chemical society. – 1959. – № 0. – P. 1091-1095.

156 Mitttal, R. K. Binary copper(II) and uranyl(VI) complexes of glycocyamine, taurine and pyridoxal and ternary complexes involving 2,2'-bipyridine, 1,10-phenantroline or nitrilotriacetic acid / R. K. Mitttal, M. Chandra, A. K. Dey // Monatshefte fur chemie-chemical monthly. – 1978. – V. 109. –  $N_{\rm P}$  4. – P. 953-960.

157 O'Brien, E.C. Interaction of taurine with metal ions / E. C. O'Brien, E. Farkas, K. B. Nolan // Taurine 4. – 2002. – V. 483. – P. 345-354.

158 Della Corte, L. The use of taurine analogues to investigate taurine functions and their potential therapeutic applications / L. Della Corte, R. R. Crichton, G. Duburs [et al.] // Amino acids. –  $2002. - V. 23. - N_{\odot} 4. - P. 367-379.$ 

159 Nusetti, S. Effects of zinc ex vivo and intracellular zinc chelator in vivo on taurine uptake in goldfish retina / S. Nusetti, M. Urbina, F. Obregon [et al.] // Amino acids. – 2010. – V. 38. – № 5. – P. 1429-1437.

160 Dereven'kov, I. A. Studies on the interaction of aquacobalamin with cysteinesulfinic and cysteic acids, hypotaurine and taurine / I. A. Dereven'kov, L. V. Tsaba, E. A. Pokrovskaya [et al.] // Journal of coordination chemistry. -2018. - V. 71. - N 19. - P. 3194-3206.

161 Gridchin, S. N. Thermodynamic characteristics of the acid-base equilibria of taurine in aqueous solutions, according to calorimetry data / S. N. Gridchin, R. F. Shekhanov, D. F. Pyreu // Russian journal of physical chemistry A. -2015. -V. 89. -N 2. -P. 341-343.

162 Nejdl, L. Spectrometric and chromatographic study of reactive oxidants hypochlorous and hypobromous acids and their interactions with taurine / L. Nejdl, J. Sochor, O. Zitka [et al.] // Chromatographia.  $-2013. - V.76. - N_{\odot}7-8. - P. 363-373.$ 

163 Grygorenko, O. O. Amino sulfonic acids, peptidosulfonamides and other related compounds / O. O. Grygorenko, A. V. Biitseva, S. Zhersh // Tetrahedron. – 2018. – V. 74. – № 13. – P. 1355-1421.

164 Good, N. E. Hydrogen ion buffers for biological research / N. E. Good, G. D. Winget, W. Winter [et al.] // Biochemistry. – 1966. – V. 5. – № 2. – P. 467-477.

165 Azab, H. A. Potentiometric determination of the second-stage dissociation constant of N,Nbis(2-hydroxyethyl)-2-aminoethanesulfonic acid in various water + organic solvent mixtures / H. A. Azab, A. Hassam, Z. A. Khafagy // Journal of chemical and engineering data. – 1993. – V. 38. – № 2. – P. 231-233.

166 Taha, M. Organic-phase biological buffers for biochemical and biological research in organic media / M. Taha, J. A. P. Coutinho // Journal of molecular liquids. – 2016. – V. 221. – № 1. – P. 197-205.

167 Петрова, Ю. С. Потенциометрическое исследование комплексообразования таурина с ионами металлов / Ю. С. Петрова, Л. К. Неудачина // Журнал неорганической химии. – 2013. – Т. 58. – № 5. – С. 697-701.

168 Fukada, H. Enthalpy and heat capacity changes for the proton dissociation of various buffer components in 0.1 M potassium chloride / H. Fukada, K. Takahashi // Proteins: structure, function, and genetics. – 1998. – V. 33. –  $\mathbb{N}$  2. – P. 159-166.

169 Goldberg, R. N. Thermodynamic quantities for the ionization reaction of buffers / R. N. Goldberg, N. Kishore, R. M. Lennen // Journal of physical and chemical reference data. -2002. - V.31.  $- N_{2} 2. - P. 231-370.$ 

170 Azab, H. A. Potentiometric determination of the second stage dissociation constant of N-[tris-(hydroxymethyl)-methyl]-2-aminoethane-sulphonic acid (TES) in different solvent mixtures / H. A. Azab, A. M. El-Nady, M. S. Saleh // Monatshefte fur chemie-chemical monthly. – 1994. – V. 125. –  $N_{\rm P}$  3. – P. 233-240.

171 пат. 2830082 США, МПК С07С309/14. N-(hydroxyalkyl) taurine compounds and method of preparation / A. R. Sexton, E. C. Britton № 648773 ; заявл. 27.03.1957 ; опубл. 08.04.1958. – С. 2.

172 Azab, H. A. Ternary complexes in solution. Comparison of the coordination tendency of some biologically important zwitterionic buffers toward the binary complexes of Cu(II) and adenosine 5'-mono-, 5'-di-, and 5'-triphosphate / H. A. Azab, A. M. El-Nady // Monatshefte fur chemie-chemical monthly.  $-1994. - V. 125. - N_{2} 8-9. - P. 849-858.$ 

173 Zemlyakova, E. O. N,N-bis(2-hydroxyethyl)taurine: synthesis, structure, and stability of the complexes with cobalt(II) and nickel (II) / E. O. Zemlyakova, A. V. Pestov, P. A. Slepukhin [et al.] // Russian journal of coordination chemistry.  $-2018. - V.44. - N_{2} 11. - P.667-672.$ 

174 Умланд, Ф. Комплексные соединения в аналитической химии. Теория и практика применения / Ф. Умланд, А. Янсен, Д. Тириг [и др.] – М. : Химия, 1975. – 532 с.

175 Sadeghi, S. M. Graphic data analysis and complex formation curves as modeling and optimization tools for characterization of Cu-(buffer)<sub>x</sub>-(OH)<sub>y</sub> systems involving BTP or BES in aqueous solution / S. M. Sadeghi, C. M. H. Ferreira, S. Vandenbogaerde [et al.] // Journal of coordination chemistry. -2015. -V. 68.  $-N_{\odot}$  5. -P. 777-793.

176 Borge, G. Determination of equilibrium constants of strong acidic ion exchange resins by potentiometric titrations / G. Borge, J. M. Madariaga // Talanta. – 1997. – V. 45. – № 2. – P. 463-471.

177 Borge, G. Determination of ion exchange equilibrium constants of strongly acidic resins with alkaline-earth metals by means of the potentiometric titrations technique / G. Borge, G. Arana, L. A. Fernandez [et al.] // Talanta. – 1999. – V. 48. –  $\mathbb{N}$  1. – P. 91-102.

178 Curtis, K. A. Unusual salt and pH induced changes in polyetylenimine solutions / K. A. Curtis, D. Miller, P. Millard [et al.] // PLoS ONE.  $-2016. - V. 11. - N_{\odot} 9. - P. 1-20.$ 

179 Suh, J. Ionization of poly(ethylenimine) and poly(allylamine) at various pH's / J. Suh,
H. Paik, B. K. Hwang // Bioorganic chemistry. – 1994. – V. 22. – № 3. – P. 318-327.

180 Brissault, B. Synthesis of linear poyethylenimine derivatives for DNA transfection / B. Brissault, A. Kichler, C. Guis [et al.] // Bioconjugate chemistry.  $-2003. - V. 14. - N_{\odot} 3. - P. 581-587.$ 

181 Smits, R. G. The influence of nearest- and next-nearest-neighbor interactions on the potentiometric titration of linear poly(ethylenimine) / R. G. Smits, G. J. M. Koper, M. Mandel // The journal of physical chemistry.  $-1993. - V. 97. - N_{2} 21. - P. 5745-5151.$ 

182 Котов, А. В. Комплексный подход к анализу факторов, определяющих селективность взаимодействия органических реагентов с катионами металлов / А. В. Котов // Журнал аналитической химии. – 1988. – Т. 43. – № 5. – С. 937–951.

183 Петрова, Ю. С. Константы устойчивости комплексов сульфоэтилированного хитозана с ионами щелочноземельных и переходных металлов / Ю. С. Петрова, Л. К. Неудачина // Международный научно–исследовательский журнал. – 2012. – Т. 1. – № 5. – С. 42–43.

184 Петрова, Ю. С. Комплексообразующие свойства N-2-сульфоэтилхитозанов / Ю. С. Петрова, Л. К. Неудачина // Журнал неорганической химии. – 2014. – Т. 59. – № 8. – С. 1133-1137.

185 Kobayashi, S. Chelating properties of linear and branched poly(ethylenimines) / S. Kobayashi, K. Hiroishi, M. Tokunoh [et al.] // Macromolecules. – 1987. – V. 20. – № 7. – P. 1496-1500.

186 Petrova, Yu. S. Sorption isotherms of metal ions onto an *N*-(2-sulfoethyl)chitosan-based material from single- and multi-component solutions / Yu. S. Petrova, E. I. Kapitanova, L. K. Neudachina [et al.] // Separation science and technology.  $-2017. - V. 52. - N_{2} 15. - P. 2385-2394.$ 

187 Szabadka, O. Studies on chelating resins – II. Determination of the protonation constants of a chelating resin containing iminodiacetic acid group / O. Szabadka // Talanta. – 1982. – V. 29. –  $\mathbb{N}$  3. – V. 183-187.

188 Edebali, S. Evaluation of chelate and cation exchange resins to remove copper ions / S. Edebali, E. Pehlivan // Powder technology.  $-2016. - V.301. - N_{2} 1. - P. 520-525.$ 

189 Szabadka, O. Determination of protonation- and metal complex stability constants for a chelating monomer and its immobilized in polymer resin / O. Szabadka, E. Varga, L. Nagy // Talanta.  $-2003. - V.59. - N_{\odot} 6. - P. 1081-1088.$ 

190 Soldatov, V. S. Potentiometric titration of ion exchangers / V. S. Soldatov // Reactive and functional polymers. – 1998. – V. 38. – № 2-3. – P. 73-112.

191 Szabadka, O. Studies on chelating resins – I. General equation for the calculation of the protonation constants of chelating resins / O. Szabadka // Talanta. – 1982. – V. 29. – № 3. – P. 177-181.

192 Turner, B. F. Protofit: a program for determining surface protonation constants from titration data / B. F. Turner, J. B. Fein // Computers & geosciences. – 2006. – V. 32. – № 9. – P. 1344-1356.

193 Lakiza, N. V. Preparation of a chelating sorbent based on pyridylethylated polyethylenimine for recovering transition metal ions / N. V. Lakiza, O. I. Tissen, L. K. Neudachina [et al.] // Russian journal of applied chemistry. -2013. -V. 86.  $-N_{2}$  9. -P. 1383-1387.

194 Алифханова, Л. М. к. Влияние степени сульфоэтилирования полиаминостирола на его кислотно-основные свойства и особенность взаимодействия с ионами переходных металлов / Л. М. к. Алифханова, О. И. Мережникова, Ю. С. Петрова [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2020. – Т. 93. – № 9. – С. 1345-1352.

195 Yun, J. I. Synthesis of thiourea-immobilized polystyrene nanoparticles and their sorption behavior with respect to silver ions in aqueous phase / J. I. Yun, S. Bhattarai, Y. S. Yun [et al.] // Journal of hazardous materials.  $-2018. - V.344. - N_{\odot} 1. - P.398-407.$ 

196 Xiong, C. Selective recovery of silver from aqueous solutions by poly (glycidyl methacrylate) microspere modified with trithiocyanuric acid / C. Xiong, S. Wang, L. Zhang [et al.] // Journal of molecular liquids.  $-2018. - V.254. - N_{\odot} 1. - P.340-348.$ 

197 Yang, T. Selective adsorption of Ag (I) ions with poly(vinyl alcohol) modified with thiourea (TU-PVA) / T. Yang, L. Zhang, L. Zhong [et al.] // Hydrometallurgy. -2018. - V. 175. - N = 1. - P. 179-186.

198 Zhang, L. Sulfoethyl functionalized silica nanoparticle as an adsorbent to selectively adsorb silver ions from aqueous solutions / L. Zhang, G. Zhang, S. Wang [et al.] // Journal of the Taiwan institute of chemical engineers.  $-2017. - V. 71. - N_{\rm P} 1. - P. 330-337.$ 

199 Lin, G. Selective adsorption of  $Ag^+$  on a new cyanuric-thiosemicarbazide chelating resin with high capacity from acid solutions / G. Lin, S. Wang, L. Zhang [et al.] // Polymers. – 2017. – V. 9. – No 11. – P. 568-584.

200 Лосев, В. Н. Сорбционно-люминесцентное определение золота, серебра и платины с использованием силикагеля, химически модифицированного N-(1,3,4-тиодиазол-2-тиол)-N'- пропилмочевинными группами / В. Н. Лосев, С. И. Метелица, Е. В. Елсуфьев [и др.] // Журнал аналитической химии. – 2009. – Т. 64. – № 9. – С. 926-932.

201 Bratskaya, S. Metal ion binding by pyridylethyl-containing polymers: experimental and theoretical study / S. Bratskaya, A. Voit, Yu. Privar [et al.] // Dalton transactions.  $-2016. - V. 45. - N_{\odot} 1. - P. 12372-12383.$ 

202 Linden, J. B. Polyethyleneimine for copper absorption: kinetics, selectivity and efficiency in artificial seawater / J. B. Linden, M. Larsson, B. R. Coad [et al.] // RSC advances.  $-2014. - V. 4. - N_{\text{P}} 1. - P. 25063-25066.$ 

203 Basargin, N. N. Physicochemical properties of complexing *para*-substituted polystyrene sorbents containing functional amino groups / N. N. Basargin, E. R. Oskotskaya, E. Yu. Yushkova [et al.] // Russian journal of physical chemistry.  $-2006. - V. 80. - N \ge 1. - P. 115-119.$ 

204 Sakata, M. Effect of pK<sub>a</sub> of polymer microcarriers on growth of mouse L cell / M. Sakata,
D. Katto, M. Uchida [et al.] // Chemistry letters. – 2000. – V. 29. – № 9. – P. 1056-1057.

205 Petrova, Yu. S. Simple synthesis and chelation capacity of N-(2-sulfoethyl)chitosan, a taurine derivative / Yu. S. Petrova, L. K. Neudachina, A. V. Mekhaev [et al.] // Carbohydrate polymers.  $-2014. - V. 112. - N_{2} 1. - P. 462-468.$ 

206 Nitayaphat, W. Removal of silver (I) from aqueous solutions by chitosan/bamboo charcoal composite beads / W. Nitayaphat, T. Jintakosol // Journal of cleaner production.  $-2015. - V. 87. - N_{\text{P}} 1. - P. 850-855.$ 

207 Bhattarai, S. Preparation of polyaniline-coated polystyrene nanoparticles for the sorption of silver ions / S. Bhattarai, J. S. Kim, Y. S. Yun [et al.] // Reactive and functional polymers.  $-2016. - V. 105. - N_{2} 1. - P. 52-59.$ 

208 Угай, Я. А. Общая и неорганическая химия / Я. А. Угай – М. : Высшая школа, 1997. – 527 с.

209 Гинзбург, С. И. Аналитическая химия платиновых металлов / С. И. Гинзбург, Н. А. Езерская, И. В. Прокофьева [и др.] – М. : Наука, 1972. – 617 с.

210 Petrova, Yu. S. Methods for correction of selectivity of N-(2-sulfoethyl)chitosan-based materials towards platinum (IV) and palladium (II) ions / Yu. S. Petrova, A. V. Pestov, M. K. Usoltseva [et al.] // Separation science and technology.  $-2019. - V. 54. - N_{\rm 2} 1. - P. 42-50.$ 

211 Mack, C. Biosorption of precious metals / C. Mack, B. Wilhelmi, J. R. Duncan, [et al.] // Biotechnology advances. – 2007. – V. 25. – № 3. – P. 264-271.

212 Park, S. Glutaraldehyde-crosslinked chitosan beads for sorptive separation of Au (III) and Pd (II): opening a way to design reduction-coupled selectivity-tunable sorbents for separation of precious metals / S. Park, I. S. Kwak, S. W. Won [et al.] // Journal of hazardous materials.  $-2013. - V. 248-249. - N_{\rm P} 1. - P. 211-218.$ 

213 Won, S. W. Biosorbents for recovery of precious metals / S. W. Won, P. Kotte, W. Wei [et al.] // Bioresource technology.  $-2014. - V. 160. - N \ge 1. - P. 203-212.$ 

214 Das, N. Recovery of precious metals through biosorption – a review / N. Das // Hydrometallurgy. – 2010. – V. 103. – № 1-4. – P. 180-189.

215 Ricoux, Q. Selective recovery of palladium using an innovative functional polymer containing phosphine oxide / Q. Ricoux, V. Bocokic, J. P. Mericq [et al.] // Chemical engineering journal.  $-2015. - V.264. - N_{2} 1. - P.772-779.$ 

216 Wolowicz, A. Effect of matrix and structure types of ion exchangers on palladium(II) sorption from acidic medium / A. Wolowicz, Z. Hubicki // Chemical engineering journal. – 2010. – V. 160. – № 2. – P. 660-670.

217 Wolowicz, A. Sorption of palladium(II) complexes onto the styrene-divinylbenzene anion exchange resins / A. Wolowicz, Z. Hubicki // Chemical engineering journal. – 2009. – V. 152. – № 1. – P. 72-79.

218 Kononova, O. N. Ion exchange recovery of platinum from chloride solutions / O. N. Kononova, T. A. Leyman, A. M. Melnikov [et al.] // Hydrometallurgy. – 2010. – V. 100. – № 3-4. – P. 161-167.

219 Mironov, I. V. Gold (III) chlorohydroxo complexes in alkaline aqueous solutions / I. V. Mironov, L. D. Tsvelodub // Russian journal of inorganic chemistry. – 2000. – V. 45. – № 4. – P. 633-637.

220 Alderighi, L. Hyperquad simulation and speciation (HySS): a utility program for the investigation of equilibria involving soluble and partially soluble spesies / L. Alderighi, P. Gans, A. Ienco [et al.] // Coordination chemistry reviews. – 1999. – V. 184. –  $N_{\rm D}$  1. – P. 311-318.

221 Lin, S. Selective recovery of Pd(II) from extremely acidic solution using ion-imprinted chitosan fiber: adsorption performance and mechanisms / S. Lin, W. Wei, X. Wu [et al.] // Journal of hazardous materials.  $-2015. - V. 299. - N \ge 1. - P. 10-17.$ 

222 Ruiz, M. Palladium sorption on glutaraldehyde-crosslinked chitosan / M. Ruiz, A. M. Sastre,
E. Guibal // Reactive and functional polymers. – 2000. – V. 45. – № 3. – P. 155-173.

223 Guibal, E. Platinum recovery on chitosan-based sorbents / E. Guibal, A. Larkin, T. Vincent [et al.] // Process metallurgy. – 1999. – V. 9. – № 1. – P. 265-275.

224 Kumar, A. S. K. Comprehending the interaction between chitosan and ionic liquid for the adsorption of palladium / A. S. K. Kumar, S. Sharma, R. S. Reddy [et al.] // International journal of biological macromolecules. -2015. -V. 72. -N 1. -P. 633-639.

225 Asere, T. G. Dialdehyde carboxymethyl cellulose cross-linked chitosan for the recovery of palladium and platinum from aqueous solution / T. G. Asere, S. Mincke, K. Folens [et al.] // Reactive and functional polymers.  $-2019. - V. 141. - N \ge 1. - P. 145-154.$ 

226 Zhou, L. Adsorption of platinum (IV) and palladium (II) from aqueous solution by magnetic cross-linking chitosan nanoparticles modified with ethylenediamine / L. Zhou, J. Xu, X. Liang [et al.] // Journal of hazardous materials.  $-2010. - V. 182. - N_{\odot} 1-3. - P. 518-524.$ 

227 Nagireddi, S. Pd (II) adsorption characteristics of glutaraldehyde cross-linked chitosan copolymer resin / S. Nagireddi, V. Katiyar, R. Uppaluri // International journal of biological macromolecules.  $-2017. - V. 94. - N_{\rm P} 1. - P. 72-84.$ 

228 Ahamed, M. E. H. Selective extraction of gold(III) from metal chloride mixtures using ethylenediamine N-(2-(1-imidazolyl)ethyl)chitosan ion-imprented polymer / M. E. H. Ahamed, X. Y. Mbianda, A. F. Mulaba-Bafubiandi [et al.] // Hydrometallurgy. – 2013. – V. 140. – № 1. – P. 1-13.

229 Choi, H. A. A reusable adsorbent polyethylenimine/polyvinyl chloride crosslinked fiber for Pd(II) recovery from acidic solutions / H. A. Choi, H. N. Park, S. Wook // Journal of environmental management. – 2017. – V. 204. – № 1. – P. 200-206.

230 Won, S. W. Utilization of PEI-modified *Corynebacterium glutamicum* biomass for the recovery of Pd (II) in hydrochloric solution / S. W. Won, J. Park, J. Mao [et al.] // Bioresource technology.  $-2011. - V. 102. - N_{\odot} 4. - P. 3888-3893.$ 

231 Monier, M. Fabrication of Au(III) ion-imprinted polymer based on thiol-modified chitosan /
M. Monier, D. A. Abdel-Latif // International journal of biological macromolecules. – 2017. – V. 105.
– P. 777-787.

232 Saman, N. Selective biosorption of aurum(III) from aqueous solution using oil palm trunk (OPT) biosorbents: equilibrium, kinetic and mechanism analyses / N. Saman, J. Tan, S. S. Mohtar [et al.] // Biochemical engineering journal. – 2018. – V. 136. – P. 78-87.

233 Cho, C. W. Reusable polyethylenimine-coated polysulfone/bacterial biomass composite fiber biosorbent for recovery of Pd (II) from acidic solutions / C. W. Cho, S. B. Kang, S. Kim [et al.] // Chemical engineering Journal.  $-2016. - V. 302. - N_{\rm P} 1. - P. 545-551.$ 

234 Томас, Дж. Гетерогенный катализ / Дж. Томас, У. Томас, под ред. д.х.н., проф. А. М. Рубинштейна – М. : Мир, 1969. – 452 с.

235 Sicupira, D. Palladium and platinum sorption using chitosan-based hydrogels / D. Sicupira,
K. Campos, T. Vincent [et al.] // Adsorption. – 2010. – V. 16. – № 3. – P. 127-139.

236 Zhou, L. Adsorption of platinum (IV) and palladium (II) from aqueous solution by thioureamodified chitosan microspheres / L. Zhou, J. Liu, Z. Liu // Journal of hazardous materials. – 2009. – V. 172. – № 1. – P. 439-446.

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

238 Ruiz, M. Palladium sorption on glutaraldehyde-crosslinked chitosan in fixed-bed systems / M. Ruiz, A. M. Sastre, M. C. Zikan [et al.] // Journal of applied polymer science.  $-2001. - V. 81. - N_{\odot} 1. - P. 153-165.$ 

239 Fayemi, O. E. Adsorption and separation of platinum and palladium by polyamine functionalized polystyrene-based beads and nanofibers / O. E. Fayemi, A. S. Ogunlaja, P. F. M. Kempgens [et al.] // Minerals engineering.  $-2013. - V. 53. - N_{\odot} 1. - P. 256-265.$ 

240 Hubicki, Z. Application of commercially available anion exchange resins for preconcentration of palladium (II) complexes from chloride-nitrate solutions / Z. Hubicki, A. Wolowicz, M. Wawrzkiewicz // Chemical engineering journal. – 2009. – V. 150. –  $\mathbb{N}$  1. – P. 96-103.

241 Wolowicz, A. Comparison of strongly basic anion exchange resins applicability for the removal of palladium (II) ions from acidic solutions / A. Wolowicz, Z. Hubicki // Chemical engineering journal. – 2011. – V. 171. – No 1. – P. 206-215.

242 Kwak, I. S. Sequential process of sorption and incineration for recovery of gold from cyanide solutions: comparison of ion exchange resin, activated carbon and biosorbent / I. S. Kwak, M. A. Bae, S. W. Won [et al.] // Chemical engineering journal. – 2010. – V. 165. – № 2. – P. 440-446.

243 Park, S. Recovery of gold as a type of porous fiber by using biosorption followed by incineration / S. Park, I. S. Kwak, M. A. Bae [et al.] // Bioresource technology.  $-2012. - V. 104. - N \ge 1. - P. 208-214.$ 

244 Fan, R. Selective adsorption and recovery of Au (III) from three kinds of acidic systems by persimmon residual based bio-sorbent: a method for a gold recycling from e-wastes / R. Fan, F. Xie, X. Guan [et al.] // Bioresource technology. – 2014. – V. 163. – № 1. – P. 167-171.

245 Xiong, C. Functionalization of nanosilica via guanidinium ionic liquid for the recovery of gold ions from aqueous solutions / C. Xiaong, Y. Li, S. Wang [et al.] // Journal of molecular liquids. – 2018. – V. 256. –  $N_{2}$  1. – P. 183-190.

246 Wei, W. Aliquat-336-impregnated alginate capsule as a green sorbent for selective recovery of gold from metal mixtures / W. Wei, D. H. K. Reddy, J. K. Bediako [et al.] // Chemical engineering journal.  $-2016. - V. 289. - N_{2} 1. - P. 413-422.$ 

247 Ramesh, A. Adsorption of gold (III), platinum (IV) and palladium (II) onto glycine modified crosslinked chitosan resin / A. Ramesh, H. Hasegawa, W. Sugimoto [et al.] // Boiresource technology.  $-2008. - V.99. - N_{2}9. - P.3801-3809.$ 

248 Feng, B. Highly efficient and selective recovery of Au (III) from a complex system by molybdenum disulfide nanoflakes / B. Feng, Ch. Yao, S. Chen [et al.] // Chemical engineering journal.  $-2018. - V.350. - N_{2} 1. - P. 692-702.$ 

249 Бусев, А. И. Аналитическая химия золота / А. И. Бусев, В. М. Иванов – М. : Наука, 1973. – 264 с.

250 Fricker, A. G. Recovery of cyanide in the extraction of gold / A. G. Fricker // Journal of cleaner production. – 1993. – V. 1. – No 2. – P. 77-80.

251 Кононова, О. Н. Сорбционное извлечение золота из растворов и пульп / О. Н. Кононова, А. Г. Холмогоров, Ю. С. Кононов – Красноярск: СФУ, 2011. – 200 с.

252 Аналитический контроль благородных металлов. Коллективная монография под ред. Карпова Ю. А., Барановской В. Б., Житенко Л. П. – М. : Техносфера, 2019. – 400 с.

253 Yin, X. Extraction and separation of multiple platinum group metals from hydrochloric acid solution with sole 1-hexyl-3-methylimidazole-2-thione using microextraction method / X. Yin, H. Yi, Q. Wang [et al.] // Hydrometallurgy.  $-2017. - V. 174. - N_{\odot} 1. - P. 167-174.$ 

254 Bernardis, F. L. A review of methods of separation of the platinum-group metals through their chloro-complexes / F. L. Bernardis, R. A. Grant, D. C. Sherrington // Reactive and functional polymers.  $-2005. - V. 65. - N_{\odot} 3. - P. 205-217.$ 

255 Di, P. On-line preconcentration and separation of palladium, platinum and iridium using  $\alpha$ -amino pyridiline resin with flame atomic absorption spectrometry / P. Di, D. E. Davey // Talanta. – 1995. – V. 42. – No 5. – P. 685-692.

256 Su, Z. X. Application of a macroporous resin containing imidazoline groups to preconcentration and separation of gold, platunim and palladium prior to ICP-AES determination / Z. X. Su, Q. S. Pu, X. Y. Luo [et al.] // Talanta. – 1995. – V. 42. –  $N_{2}$  8. – P. 1127-1133.

257 Brajter, K. Application of cellulose anion-exchangers to separation of palladium from platinum or iridium with glycine as complexing agent and atomic-absorption spectrometry for detection / K. Brajter, K. Slonawska // Talanta. – 1983. – V.  $30. - N_{\odot} 7. - P. 471-474.$ 

258 Васильева, И. Е. Сорбционно-атомно-эмиссионное определение золота, платины и палладия в горных породах и рудах с использованием сорбента ПСТМ-3Т / И. Е. Васильева, Ю. Н. Пожидаев, Н. Н. Власова [и др.] // Аналитика и контроль. – 2010. – Т. 14. – № 1. – С. 16-24.

259 Лосев, В. Н. Сорбционно-люминесцентное определение золота, серебра и платины с использованием силикагеля, химически модифицированного *N*-(1,3,4-тиодиазол-2-тиол-*N*<sup>\*</sup>-пропилтиомочевинными группами / В. Н. Лосев, С. И. Метелица, Е. В. Елсуфьев [и др.] // Журнал аналитической химии. – 2009. – Т. 64. – № 9. – С. 926–932.

260 Лосев, В. Н. Сорбционное концентрирование и сорбционно-атомно-эмиссионное определение золота и палладия с использованием фитосорбента / В. Н. Лосев, О. В. Буйко, Б. А. Величко // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. – 2010. – Т. 3. – № 4. – С. 355–361.

261 Eskina, V. V. High-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry determination of ecotoxic and precious metals in printed circuit boards of waste mobile phones after selective sorption / V. V. Eskina, O. A. Dalnova, V. B. Baranovskaya [et al.] // Journal of environmental chemical engineering.  $-2020. - V. 8. - N_{\odot} 1. - P. 103623-103632.$ 

262 Wolowicz, A. The use of the chelating resin of a new generation Lewatit MonoPlus TP-220 with the bis-picolylamine functional groups in the removal of selected metal ions from acidic solutions / A. Wolowicz, Z. Hubicki // Chemical engineering journal.  $-2012. - V. 197. - N \ge 1. - P. 493-508.$ 

263 Schnepfe, M. M. Determination of palladium and platinum by atomic absorption / M. M. Schnepfe, F. S. Grimaldi // Talanta. – 1969. – V. 16. – № 5. – P. 591-595.

264 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. Sterlinska [et al.] // Talanta.  $-2004. - V. 64. - N_{\odot} 1. - P. 224-229.$ 

265 Пупышев, А. А. Спектральные помехи и их коррекция в атомно-эмиссионном спектральном анализе / А. А. Пупышев // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2019. – Т. 85. – № 1 (II). – С. 15-32.