

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

На правах рукописи



Капитанова Елена Ивановна

**РАЗДЕЛЕНИЕ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ НА
СУЛЬФОЭТИЛИРОВАННЫХ АМИНОПОЛИМЕРАХ**

1.4.4. Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени кандидата
химических наук

Екатеринбург – 2021

Работа выполнена на кафедре аналитической химии и химии окружающей среды Института естественных наук и математики Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Научный руководитель: **Неудачина Людмила Константиновна**
кандидат химических наук, доцент

Официальные оппоненты:

Леснов Андрей Евгеньевич

доктор химических наук, филиал ФГБУН Пермского федерального исследовательского центра УрО РАН «Институт технической химии УрО РАН» (г. Пермь), старший научный сотрудник лаборатории органических комплексобразующих реагентов

Первова Марина Геннадьевна

кандидат химических наук, ФГБУН Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН (г. Екатеринбург), старший научный сотрудник лаборатории фторорганических соединений

Стожко Наталия Юрьевна

доктор химических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Уральский государственный экономический университет» (г. Екатеринбург), заведующая кафедрой физики и химии

Защита состоится 25 ноября 2021 года в 12.00 часов на заседании диссертационного совета УрФУ 1.4.01.01 по адресу: 620000, г. Екатеринбург, пр. Ленина, 51, зал диссертационных советов, комн. 248.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», <https://dissovet2.urfu.ru/mod/data/view.php?id=12&rid=2871>

Автореферат разослан «___» октября 2021 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук, доцент



Кочетова Надежда Александровна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Аминополимеры являются веществами, которые можно модифицировать путем введения различных функциональных групп. При этом получают 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 Институте органического синтеза УрО РАН впервые синтезированы сульфозетилированные материалы на основе хитозана и полиэтиленимина. Предполагается, что введение сульфозетильных 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 использования сульфозетилированных аминополимеров в процессах разделения и концентрирования ионов благородных металлов необходимо исследование их физико-химических 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 разработанности темы исследования. 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. Сульфозетилированные 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 сульфозетилированных полиэтилениминов (СЭПЭИ) ранее также не проводилось.

Цели и задачи. Цель исследования – выявление физико-химических закономерностей извлечения ионов благородных и сопутствующих им в различных объектах ионов металлов материалами на основе сульфозетилированных 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 сульфозетилированных полиэтилениминов, а также констант устойчивости комплексных соединений, образуемых ими с ионами металлов.

2. Определение констант диссоциации функциональных групп в составе материалов на основе сульфозетилированных 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 сульфозетилированных 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 сульфозетилирования 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) сульфозетилированными 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) сульфозетилированными 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 сульфозетилированных

полиэтилениминов с разными степенями модифицирования с ионами переходных металлов.

2. Впервые выявлены закономерности влияния степени сульфозетилирования 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 сульфозетилирования 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 сульфозетилированных 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 сорбционно-спектроскопического 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/дм³. Показано, что количественному определению палладия (II) не мешает 850-кратный избыток ионов никеля (II), кобальта (II), меди (II), цинка (II). Проведено физико-химическое обоснование возможности 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.

Положения, выносимые на защиту:

1. Данные о кислотно-основных и комплексобразующих свойствах производных таурина и несшитых сульфэтилированных полиэтилениминов.

2. Данные о константах диссоциации функциональных групп в составе сорбентов на основе сульфэтилированных 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 сульфэтилированных 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 сульфэтилированных 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 литературных источниках. Правильность 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 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы ее цель и задачи, изложены новизна и практическая значимость исследования, представлены положения, выносимые на защиту, описаны степень достоверности и апробация результатов.

В первой главе обобщена информация об описании сорбционного процесса в различных условиях, и рассмотрены уравнения, используемые для математического моделирования равновесия в системе «раствор солей ионов металлов-сорбент». Отмечена необходимость внесения дополнительных параметров, учитывающих взаимное влияние катионов металлов в растворе, в уравнения известных моделей сорбции при переходе от одно- к многокомпонентным системам. Обсуждены возможности контролируемого модифицирования сорбентов дополнительными функциональными группами при синтезе для повышения селективности извлечения ионов металлов.

Во второй главе представлены объекты, изученные в настоящей работе, и описаны экспериментальные методы исследования. Сульфоэтилированные аминополимеры – *N*-(2-сульфоэтил)хитозан (СЭХ), сульфоэтилированный полиэтиленимин (СЭПЭИ) – и производные таурина – *N*-(2-гидроксиэтил) иминодитаурин, 2,2'-(2,3-дигидроксипропил)иминодитаурин, (1,3-дигидрокси-2-метилпропан-2-ил)таурин, 2-((1,3-дигидрокси-2-(гидроксиметил)пропан-2-ил)таурин, *N*-(2-гидроксипропил) иминодитаурин и *N,N*-бис(2-гидроксиэтил)таурин – были синтезированы в Институте органического синтеза УрО РАН под руководством к. х. н. А. В. Пестова. СЭХ со степенями модифицирования (СМ) 0,3, 0,5, 0,7 и 1,0 получен путем полимераналогичных превращений хитозана с 2-бромэтансульфонатом натрия и

затем сшит с помощью глутарового альдегида с последующим промыванием дистиллированной водой до pH 7 [1]. Сульфозетилирование полиэтиленimina проводили винилсульфонатом натрия по реакции аза-Михаэля [2]. Для получения сорбентов на основе СЭПЭИ со СМ 0.34, 0.58, 0.74 проведено сшивание полимеров диглицидиловым эфиром диэтиленгликоля.

Стандартные растворы нитратов меди (II), никеля (II), кобальта (II), цинка (II), кадмия (II), кальция (II), магния (II), стронция (II), бария (II), серебра (I) и исследуемых реагентов готовили растворением точной навески в дистиллированной/деионизованной воде в мерной колбе соответствующей вместимости. Растворы хлоридов 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 [3, 4].

Для исследования сорбции ионов металлов сульфозетилированными аминополимерами из растворов различного состава в статических условиях эксперимент проводили методом ограниченного объема. Свойства сорбентов в динамических условиях изучали путем пропускания исходного раствора через концентрирующий патрон с определенной скоростью. Выходящий раствор собирали порциями. Значения pH растворов, содержащих ионы серебра (I), создавали аммиачно-ацетатным буферным раствором, содержащих ионы платины (IV), палладия (II), золота (III) – растворами гидроксида калия и хлороводородной кислоты с помощью иономера И-160МИ, оснащенного стеклянным комбинированным электродом ЭСК-10601/7. Концентрацию ионов металлов до и после сорбции, после десорбции определяли методами атомно-эмиссионной и атомно-абсорбционной спектроскопии (спектрометры iCAP 6500, Solaar M6, соответственно).

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.

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

Для расчета показателя константы кислотной ионизации pK_a аминогруппы в составе производных таурина и сульфозетилированных полиэтилениминов использовали уравнение Гендерсона-Гассельбаха и модифицированное уравнение Гендерсона-Гассельбаха, соответственно [5]. Константы устойчивости комплексных соединений ионов металлов с сульфозетилированными аминополимерами и реагентами определяли

по результатам потенциометрического титрования, рассчитывая их по уравнению Ирвинга–Россотти [6].

Для лучшего понимания влияния структуры используемых аминополимеров на селективные свойства получаемых на их основе материалов в третьей главе исследованы кислотно-основные и комплексообразующие свойства производных таурина и несшитых сульфозетилированных полиэтилениминов со СМ 0,34, 0,58, 0,74. Получены значения показателей констант диссоциации аминогрупп объектов исследования и логарифмы констант устойчивости их комплексных соединений с ионами металлов. Установлено, что увеличение содержания электроноакцепторных групп (сульфозетильных, гидроксиалкильных) в составе изученных производных таурина приводит к уменьшению основности атомов азота аминогруппы и ослаблению устойчивости соответствующих комплексных соединений. Показано, что наиболее устойчивые комплексы исследуемые реагенты образуют с ионами меди (II) и серебра (I). Так, например, (1,3-дигидрокси-2-метилпропан-2-ил)таурин (pK_a 8.49), наиболее близкий по составу к таурину, взаимодействует с широким рядом ионов металлов ($\lg\beta_2(\text{Cu(II)})$ 8.71, $\lg\beta_2(\text{Ag(I)})$ 6.35), в то время как *N*-(2-гидроксиэтил) иминодитаурин (pK_a 6.15) (отличающийся от него заменой гидроксиалкильной группы на сульфозетильную), образует комплексные соединения только с ионами серебра (I) и меди (II) ($\lg\beta_2(\text{Cu(II)})$ 4.27, $\lg\beta_2(\text{Ag(I)})$ 5.05).

Таблица 1 – Кислотно-основные и комплексообразующие свойства СЭПЭИ

СМ СЭПЭИ	0.34		0.58		0.74	
pK_a	7.43		7.38		7.23	
Ион металла	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_2$	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_2$	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_2$
Cu (II)	3.8	5.4	3.0	5.5	3.2	5.9
Ag (I)	6.4	11	4.7	8.9	3.0	5.1
Ni (II)	5.0	8.5	3.0	5.4	2.8	4.9
Co (II)	4.1	8.5	2.9	5.3	2.8	4.8
Cd (II)	4.8	9.5	2.9	5.3	2.8	4.9
Zn (II)	3.0	5.3	2.9	5.3	-	4.9

Введение сульфозетильных групп в структуру полиэтиленимины приводит к дифференцированию его свойств по отношению к ионам металлов (таблица 1). Так, по значениям логарифмов констант устойчивости комплексных соединений СЭПЭИ с ионами металлов можно заключить, что сорбенты на их основе будут преимущественно извлекать ионы

меди (II) и серебра (I), сопутствующими их сорбции ионами будут никеля (II) и кобальта (II). С ростом СМ СЭПЭИ устойчивость комплексов с остальными ионами металлов ослабевает, что должно способствовать возрастанию селективности соответствующих сорбентов при сорбции из многокомпонентных растворов. Установлено, что несшитые СЭПЭИ образуют малоустойчивые комплексы с ионами кальция (II), бария (II) и магния (II), поскольку соответствующие кривые титрования в присутствии и отсутствии этих ионов металлов совпадают.

В четвертой главе рассмотрены сорбционные свойства сорбентов на основе сульфозетилированных хитозана и полиэтиленимины с разными СМ. Установлено, что обменная емкость СЭПЭИ по гидроксид-ионам в статических и динамических условиях с увеличением степени модифицирования уменьшается от 4.06 до 2.68 ммоль/г, от 3.55

до 2.29 ммоль/г соответственно. Рассчитанные при помощи модифицированного уравнения Гендерсона-Гассельбаха по результатам потенциометрического титрования значения pK_a сшитых СЭПЭИ с возрастанием СМ от 0.34 до 0.74 изменяются от 6.37 ± 0.01 до 6.72 ± 0.02 , соответственно.

Таблица 2 – Коэффициенты селективности сорбции $Cu(II)$ относительно $Ag(I)$ СЭПЭИ

C_{Me} , моль/дм ³	СМ СЭПЭИ	рН				
		5.5	6.0	6.5	7.0	7.5
$1 \cdot 10^{-4}$	0.34	1.4	0.63	0.47	0.17	0.45
	0.74	3.1	7.1	10	2.8	4.6
$5 \cdot 10^{-4}$	0.34	97	29	16	17	21
	0.74	4.2	3.5	3.3	3.7	5.5

кальция (II), стронция (II), магния (II) снижается как с возрастанием степени сульфотилирования сорбентов, так и с повышением концентрации исследуемых ионов металлов в исходных растворах. В таблице 2 представлены рассчитанные значения коэффициентов селективности сорбции соответствующих ионов металлов СЭПЭИ.

Интервал рН максимального извлечения ионов металлов указывает на комплексобразующий характер взаимодействия ионов металлов с исследуемыми аминополимерами (рисунок 1). Показано, что в зависимости от условий эксперимента СЭПЭИ 0.74 можно использовать как для селективного извлечения ионов меди (II) (рН 4.0), так и для групповой сорбции ионов металлов (рН 7.0).

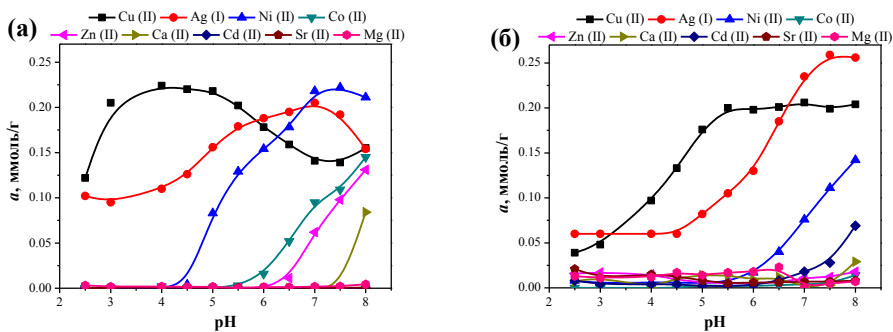


Рисунок 1 – Влияние кислотности среды на сорбцию ионов металлов СЭПЭИ со СМ (а) 0.34, (б) 0.74 $C_{Me} 1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³

Получены интегральные кинетические кривые сорбции ионов металлов СЭПЭИ с разными СМ при рН, отвечающих групповому и селективному извлечению, которые обработаны математически уравнениями диффузионной и химической кинетики. Установлено лимитирующее влияние химической реакции между ионами металлов и функциональными группами сорбентов на скорость сорбционного процесса. Равновесие

Изучено влияние кислотности среды на сорбцию ионов металлов СЭПЭИ из аммиачно-ацетатных буферных растворов, установлено, что в большей степени СЭПЭИ извлекает ионы меди (II) и серебра (I), сорбция ионов кобальта (II), никеля (II), цинка (II), кадмия (II),

в системе «раствор ионов металлов – СЭПЭИ 0.74» устанавливается за 40 и 60 мин при рН 4.0 и 7.0, соответственно.

На рисунке 2 (а-в) представлены полученные изотермы сорбции ионов металлов СЭХ 1.0 при индивидуальном и совместном присутствии в растворе. Установлено, что сульфозтилированные сорбенты на основе хитозана преимущественно извлекают ионы меди (II) и серебра (I) из исследуемых растворов. Сорбция этих ионов металлов СЭХ 1.0 из многокомпонентных систем подавляет извлечение сопутствующих ионов кобальта (II), никеля (II), цинка (II), кадмия (II), магния (II), стронция (II), бария (II) и марганца (II). Таким образом, показано наличие взаимного влияния ионов металлов при их совместном присутствии в растворе. Это обстоятельство определяет необходимость использования для математического описания равновесия сорбции моделей, учитывающих процессы конкурентной сорбции.

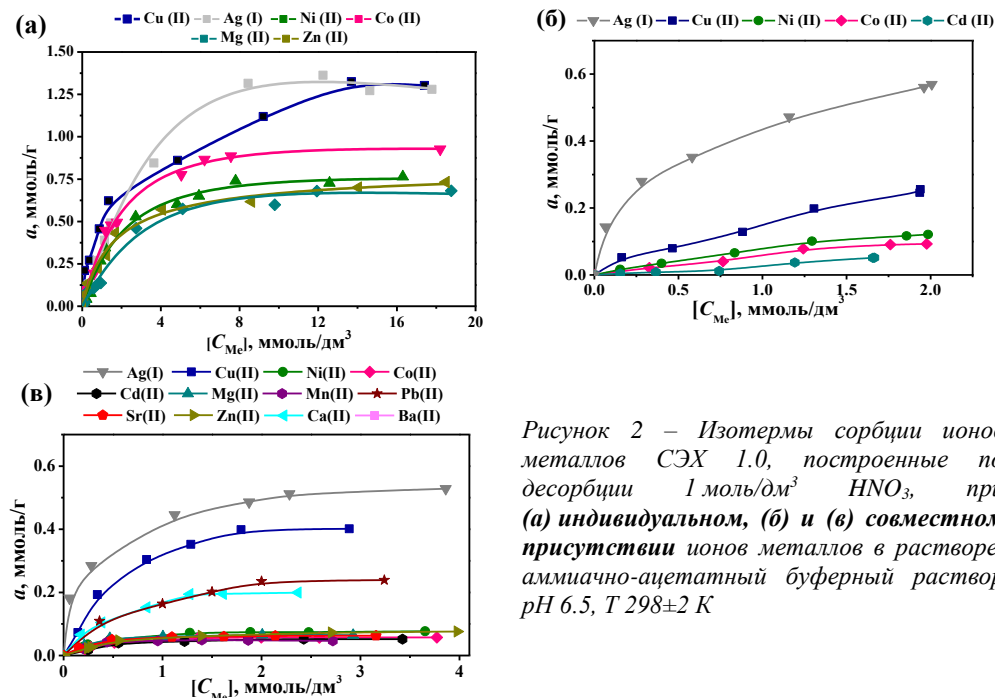


Рисунок 2 – Изотермы сорбции ионов металлов СЭХ 1.0, построенные по десорбции 1 моль/дм³ HNO₃, при (а) индивидуальном, (б) и (в) совместном присутствии ионов металлов в растворе, аммиачно-ацетатный буферный раствор рН 6.5, T 298±2 K

Показано, что применимость уравнений индивидуальной сорбции при моделировании многокомпонентных систем условна. Хотя в основе многокомпонентных моделей лежат те же теоретические принципы и уравнения, что и в индивидуальных уравнениях, существует несколько возможностей модифицирования. Наиболее простой способ – введение дополнительных слагаемых для учета взаимного влияния катионов друг на друга. В этом случае модели часто используют значения параметров из индивидуальных уравнений изотерм сорбции, а полученные выражения называются немодифицированными. В модифицированные уравнения сорбции вводят

дополнительные параметры, отвечающие за взаимное влияние катионов, рассчитываемые для каждой системы отдельно (таблица 3).

Таблица 3 – Уравнения моделей изотерм сорбции для многокомпонентных систем

Название	Уравнение	Источник
Немодифицированное уравнение Ленгмюра где q_i – отношение количества сорбированного i -го металла к массе сорбента, ммоль/г; $q_{m,i}$ – константа Ленгмюра для i -го металла, ммоль/г; K_i – константа Ленгмюра для i -го металла, $\text{дм}^3/\text{ммоль}$; C_i – равновесная концентрация i -го металла в растворе, ммоль/ дм^3 ; N – число металлов в растворе	$q_i = \frac{q_{m,i} K_i C_i}{1 + \sum_{j=1}^N K_j C_j}$	[7]
Немодифицированное уравнение Ленгмюра-Фрейндлиха где K_{LF} – параметр Ленгмюра-Фрейндлиха, характеризующий сродство металла к поверхности сорбента, $\text{дм}^3/\text{ммоль}$, Q_0 – параметр Ленгмюра-Фрейндлиха, характеризующий емкость сорбента по i -му металлу, ммоль/г, n_j – параметр модели Ленгмюра-Фрейндлиха	$q_{e,i} = \frac{Q_0 K_{LF,i} C_{e,i}^{1/n_j}}{1 + \sum_{j=1}^2 K_{LF} C_{e,i}^{1/n_j}}, \text{ для } i = 1, 2$	[8]
Немодифицированное уравнение Редлиха-Петерсона a_i ($\text{дм}^3/\text{ммоль}$), b_j ($(\text{дм}^3/\text{ммоль})^\beta$), β_j – константы уравнения Редлиха-Петерсона для однокомпонентных систем	$q_i = \frac{a_i C_i}{1 + \sum_{j=1}^N b_j C_j^{\beta_j}}$	[9]
Модифицированное уравнение Ленгмюра где η_i – параметр взаимодействия катионов	$q_i = \frac{q_{m,i} K_i (C_i / \eta_i)}{1 + \sum_{j=1}^N K_j (C_j / \eta_j)}$	[10]
Расширенное уравнение Фрейндлиха где x_n , u_n , z_n – корректирующие параметры, отражающие взаимное влияние ионов металлов при совместной сорбции	$q_{e,1} = \frac{K_{F,1} \cdot C_{e,1}^{n_1+x_1}}{C_{e,1}^{x_1} + u_1 \cdot C_{e,2}^{z_1}}, q_{e,2} = \frac{K_{F,2} \cdot C_{e,2}^{n_2+x_2}}{C_{e,2}^{x_2} + u_2 \cdot C_{e,1}^{z_2}}$	[11]

Экспериментальные изотермы сорбции обработаны математически уравнениями индивидуальной сорбции (Ленгмюра, Фрейндлиха, Редлиха-Петерсона и Сипса), многокомпонентной сорбции (немодифицированными уравнениями Ленгмюра, Ленгмюра-Фрейндлиха, Редлиха-Петерсона), часть параметров, полученных при обработке, представлена в таблице 4.

Таблица 4 – Некоторые константы изотерм сорбции ионов металлов СЭХ 1.0

Количество компонентов	Модель	Параметр	Ион металла			
			Cu(II)	Ag(I)	Co(II)	Ni(II)
1	Ленгмюра	a_{\max}	1.41	1.63	1.14	0.97
	Фрейндлиха	k_f	0.53	0.41	0.36	0.25
5	Немодиф. Ленгмюра	a_{\max}	0.85	1.40	0.71	1.09
5	Ленгмюра-Фрейндлиха	Q_0	1.06	2.50	0.396	0.676
		n	1.23	1.80	0.87	0.91

Сравнительный анализ коэффициентов корреляции показывает, что наилучшим образом экспериментальные данные описываются уравнениями Редлиха-Петерсона и Ленгмюра. Это свидетельствует о том, что поверхность сорбента энергетически неоднородна вследствие присутствия различных по природе функциональных (сульфо-, amino-, гидроксильных) групп. Емкость СЭХ 1.0 по ионам меди (II) и серебра (I) максимальна, в то время как сорбция остальных ионов металлов подавляется. Также благодаря применению уравнений Ленгмюра, основанных на различных механизмах сорбции, установлено, что ионы меди (II) и серебра (I) образуют разнометалльные комплексные соединения с СЭХ 1.0.

Пятая глава посвящена исследованию сорбции ионов благородных металлов материалами на основе сульфозтилированных аминополимеров. Рассмотрено влияние кислотности среды на извлечение золота (III), платины (IV), палладия (II) СЭХ и СЭПЭИ с разными СМ из индивидуальных и многокомпонентных систем, а также в присутствии ряда ионов переходных металлов (рисунок 3).

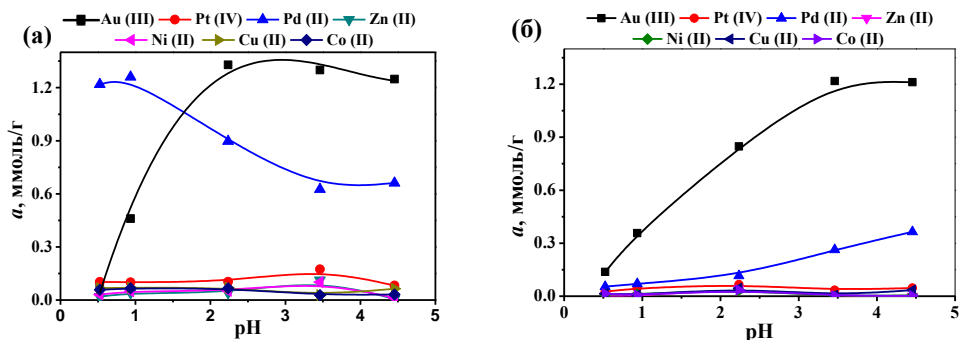


Рисунок 3 – Сорбция ионов металлов (а) СЭПЭИ 0.74, (б) СЭХ 1.0 из многокомпонентных растворов

Установлено, что сульфозтилированные материалы способны концентрировать все исследуемые ионы металлов из однокомпонентных растворов. С ростом СМ сорбция платины (IV) как СЭХ, так и СЭПЭИ снижается, а при переходе к многокомпонентным системам – практически полностью подавляется (таблицы 5, 6), что объясняется различным механизмом взаимодействия ионов благородных металлов с функциональными группами аминополимеров: палладий (II) и золото (III) извлекаются за счет комплексообразования, а платина (IV) – преимущественно за счет ионного обмена.

Различия сорбционного поведения двух матриц проявляются в извлечении палладия (II): СЭХ сорбирует его совместно с золотом (III), а СЭПЭИ 0.74 в наибольшей степени концентрирует палладий (II) при pH 0.5-2, золото (III) – 2-5. Подавление сорбции ионов переходных металлов и платины (IV) СЭПЭИ 0.74 при этих условиях создает предпосылки для разделения ионов благородных металлов при помощи данного сорбента (рисунок 3).

Таблица 5 – Коэффициенты селективности сорбции ионов благородных металлов СЭХ при совместном присутствии в растворе

рН	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0
СМ СЭХ	К _{Pd/Pt}					
0.3	0.59	1.6	13	19	31	25
1.0	0.80	1.1	6.4	26	59	100
рН	0.5	0.9	2.2	3.5	4.5	
	К _{Au/Pd}					
0.3	7.6	13	640	270	290	
1.0	2.4	5.5	16	500	≥ 10 ³	
	К _{Au/Pt}					
0.3	10	20	≥ 10 ³	≥ 10 ³	≥ 10 ³	
1.0	9.3	11	34	≥ 10 ³	≥ 10 ³	

Таблица 6 – Коэффициенты селективности сорбции ионов благородных металлов СЭПЭИ при совместном присутствии в растворе

рН	0.5	0.9	2.2	3.5	4.5
СМ СЭПЭИ	К _{Pd/Au}		К _{Au/Pd}		
0.34	38.5	3.32	44.1	106	37.5
0.74	214	938	6.76	58.5	65.6
	К _{Pd/Pt}		К _{Au/Pt}		
0.34	16.6	5.46	72.6	37.9	34.7
0.74	204	207	169	646	973

При математической обработке полученных интегральных кинетических кривых сорбции ионов металлов СЭХ и СЭПЭИ (рисунки 4, 5) уравнениями химической и диффузионной кинетики определена скорость-лимитирующая стадия сорбции – протекание химической реакции между функциональными группами

сорбентов и ионами металлов.

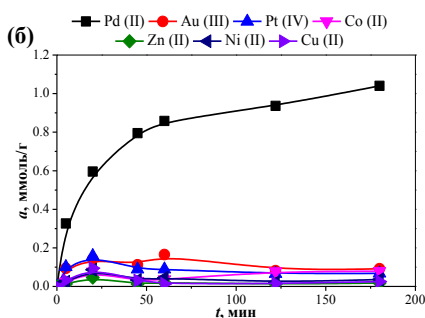
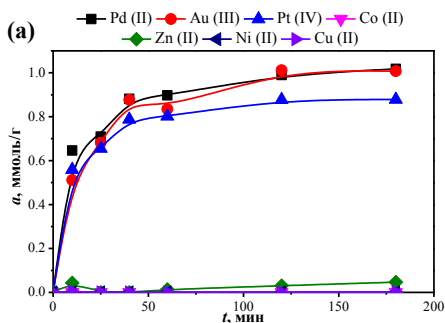


Рисунок 4 – Интегральные кинетические кривые сорбции ионов благородных и переходных металлов СЭПЭИ со СМ (а) 0.34, (б) 0.74, $C_{Me} 1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, рН 2.0

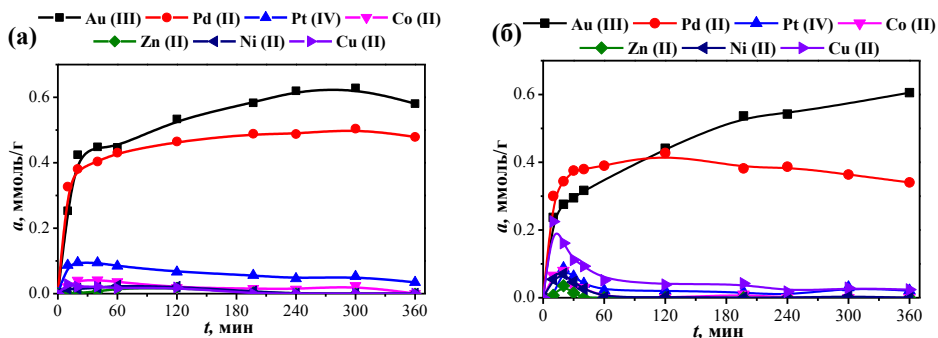


Рисунок 5 – Интегральные кинетические кривые сорбции ионов благородных и переходных металлов СЭХ со СМ (а) 0.3, (б) 1.0, $C_{me} 1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, pH 4.0

Установлено, что с ростом степени сульфозилирования хитозана константы скорости сорбции палладия (II) и платины (IV) увеличиваются, а золота (III) – уменьшаются. Значения констант скорости сорбции золота (III) СЭХ 1.0 при pH 4.0 меньше, чем соответствующие значения для палладия (II), что объясняет вид полученных кинетических кривых сорбции (рисунок 5, б): со временем золото (III) вытесняет быстро сорбированные в первые минуты контакта фаз ионы палладия (II). Рассчитанные значения скорости сорбции СЭХ ниже соответствующих значений для СЭПЭИ, что обусловлено благоприятным расположением большего количества функциональных групп последнего.

Установлено, что динамическое концентрирование ионов благородных металлов СЭПЭИ протекает менее селективно, по сравнению с соответствующим экспериментом в статических условиях, что связано с особенностями процесса: в данном случае в динамическом режиме сорбция реализуется по менее селективному механизму ионного обмена. В отличие от СЭПЭИ, в случае СЭХ сохраняются закономерности, установленные в статическом режиме для сорбции палладия (II) в присутствии платины (IV) и ионов переходных металлов. Рост степени сульфозилирования приводит к снижению емкости СЭХ по ионам палладия (II) и повышению избирательности его сорбции. В результате математической обработки уравнениями Юна-Нельсона, Томаса, Адамса-Бохарта полученных динамических выходных кривых сорбции ионов металлов СЭХ получены такие параметры как время выхода 50 % сорбата, емкость сорбента и константы скорости сорбции. Установлено, что увеличение степени модифицирования хитозана приводит к возрастанию скорости сорбции платины (IV), в то время как скорость сорбции палладия (II) снижается, но в меньшей степени.

Исследованы регенерационные свойства материалов на основе сульфозилированных аминополимеров. Количественная десорбция ионов кобальта (II), никеля (II), меди (II), серебра (I), цинка (II), кадмия (II), магния (II) с поверхности СЭХ достигается применением 1 моль/дм³ азотной/соляной кислоты (30.0, 10.0 см³ в статическом и динамическом режиме, соответственно) в условиях эксперимента. Для полной регенерации поверхности СЭПЭИ в статических условиях необходимо 3 повторных цикла обработки сорбента 30.0 см³ 1 % раствора тиомочевины в 3.5 моль/дм³ соляной кислоте, либо 1 цикл с применением нагревания раствора элюента до 70 °С.

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 см³ раствора, содержащего 1% тиомочевину в 3.5 моль/дм³ соляной кислоте в течение 1 часа. Установлено, что для десорбции палладия достаточно 1 цикла обработки СЭПЭИ раствором десорбента, а для золота требуется повторная десорбция.

Таким образом, исследование физико-химических свойств материалов на основе хитозана и полиэтиленimina позволяет обосновать основные направления их использования в методах разделения и концентрирования. На основе выявленных закономерностей влияния различных факторов на свойства исследуемых сорбентов разработаны методики сорбционного-спектроскопического определения ионов благородных металлов. Преимуществом исследуемых в настоящей работе сорбентов как на основе хитозана, так и на основе полиэтиленimina 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.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Исследованы кислотно-основные и комплексообразующие свойства производных таурина и несшитого сульфозетилированного полиэтиленimina. Установлено, что введение в состав исследуемых реагентов гидроксиалкильных и/или сульфозетильных групп (увеличение степени сульфозетилирования 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 сульфозетильные 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 сульфозетилированного полиэтиленimina, 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 сульфозетилирования незначительно влияет на основность сшитых сорбентов в отличие от их полимерных аналогов.
3. Выявлены закономерности влияния степени модифицирования СЭПЭИ 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 сульфэтилирования полиэтиленimina сорбция сопутствующих ионов 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 образуемых комплексов, поскольку для них требуется наличие депротонированных аминогрупп. На комплексобразование указывают высокие коэффициенты корреляции моделей химической кинетики, соответствующие экспериментально полученным интегральным кинетическим кривым сорбции ионов переходных металлов СЭПЭИ. Равновесие в системе «раствор солей ионов металлов-сорбент» устанавливается за 60-120 минут, при этом скорость-лимитирующей 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 разнометаллических 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. 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 благородных 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 комплексобразования 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 ($K_{Au/Me} 500 - >10^3$ при pH 3.5-4.5), в отсутствие 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 полиэтиленimina по сравнению с хитозаном.

5. Впервые получены интегральные кинетические кривые сорбции ионов благородных металлов СЭХ и СЭПЭИ из растворов сложного состава. Поскольку уравнения химической кинетики наилучшим образом описывают экспериментальные данные, показано, что скорость-лимитирующей стадией сорбционного процесса является протекание химической реакции между ионами металлов и функциональными группами сорбентов. Рост степени сульфозилирования аминополимеров приводит к немономонному 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. 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 золота (III), палладия (II), платины (IV) СЭПЭИ.

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/дм³ раствором хлороводородной кислоты.

8. Представлено физико-химическое обоснование возможности сорбционно-спектроскопического определения палладия (II) с использованием для его предварительного концентрирования в динамических условиях СЭХ 1.0 и сорбционно-спектроскопического 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 исследования. Анализ полученных данных позволяет определить следующие основные пути развития проведенного исследования:

1. Получение изотерм сорбции ионов металлов сорбентами на основе сульфозилированных 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 фэйнштейнах и медно-никелевых сульфидных рудах с использованием установленных в настоящей работе оптимальных условий концентрирования ионов металлов СЭПЭИ и СЭХ.

Цитируемая литература

1. 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.

2. Kapitanova, E. I. Sulfoethylated 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.

3. Коростелев, П. П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ / П. П. Коростелев. – М. : Наука, 1964. – 399 с.

4. Лазарев, А. И. Справочник химика-аналитика / А. И. Лазарев, И. П. Харламов, П. Я. Яковлев, Е. Ф. Яковлева. – М. : Металлургия, 1976. – 184 с.

5. Салдадзе, К. М. Комплексообразующие иониты (комплекситы) / К. М. Салдадзе, В. Д. Копылова-Валова. – М. : Химия, 1980. – 336 с.

6. Альберт, А. Константы ионизации кислот и оснований / А. Альберт, Е. Сергент. – М. : Химия, 1964. – 180 с.

7. 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.

8. Ruthven, D. M. Principles of adsorption and adsorption processes / D. M. Ruthven – New York : Wiley-Interscience, 1984. – 443 p.

9. 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. – № 1. – P. 1-12.

10. 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. – № 1. – P. 5104-5111.

11. 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. – № 1. – P. 79-91.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК и Аттестационным советом УрФУ:

1. 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, A. V. Pestov // Separation science & technology. – 2017. – V. 52. – № 15. – P. 2385-2394. (1.13 п.л./0.28 п.л.) Scopus, Web of Science

2. 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, E. I. Kapitanova, Yu. S. Petrova, L. K. Neudachina // Russian journal of coordination chemistry. – 2018. – V. 44. – № 11. – P. 667-672. (0.26 п.л./0.07 п.л.) Scopus, Web of Science

3. 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, E. I. Kapitanova, L. K. Neudachina // Separation science and technology. – 2019. – V. 54. – № 1. – P. 42-50. (1.2 п.л./0.3 п.л.) Scopus, Web of Science

4. Petrova, Yu. S. High-selective recovery of palladium by the N-(2-sulfoethyl)chitosan-based sorbent from the Pt(IV)-Pd(II) binary solution in a fixed-bed column / Yu. S. Petrova, A. V. Pestov, E. I. Kapitanova, M. K. Usoltseva, L. K. Neudachina // Separation and purification technology. – 2019. – V. 213. – № 1. – P. 78-87. (1.4 п.л./0.5 п.л.) Scopus, Web of Science

5. Капитанова, Е. И. Влияние степени сульфэтилирования хитозана на сорбцию хлоридных комплексов палладия(II) из растворов сложного состава / Е. И. Капитанова, А. А. Ибрагимова, Ю. С. Петрова, А. В. Пестов, Л. К. Неудачина // Журнал прикладной химии. – 2018. – Т. 91. – № 2. – С. 249-256. (0.61 п.л./0.12 п.л.)

6. Капитанова, Е. И. Сульфэтилированный полиэтиленимин: синтез в геле и сорбционные свойства / Е. И. Капитанова, Е. О. Землякова, А. В. Пестов, А. Р. Синельщикова, Ю. С. Петрова, Л. К. Неудачина // Известия академии наук. Серия химическая. – 2019. – № 6. – С. 1252-1256. (0.44 п.л./0.08 п.л.)

7. Капитанова, Е. И. Влияние степени сульфэтилирования полиэтиленимина на селективность сорбции палладия (II) из бинарных растворов / Е. И. Капитанова, А. Р. Синельщикова, Ю. С. Петрова, Е. О. Землякова, А. В. Пестов, Л. К. Неудачина // Известия академии наук. Серия химическая. – 2021. – № 6. – С. 1161–1166. (0.60 п.л./0.10 п.л.)

Тезисы докладов и научные труды конференций:

8. Капитанова, Е. И. Сорбция ионов переходных и щелочноземельных металлов материалом на основе полиэтиленимина / Е. И. Капитанова, Ю. С. Петрова, А. В. Пестов, Л. К. Неудачина // Сборник статей XVII Всероссийской молодежной научной конференции с элементами научной школы – «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение». Санкт-Петербург. – 2018. – С. 182. (0.10 п.л./0.025 п.л.)

9. Капитанова, Е. И. Кинетика сорбции хлоридных комплексов палладия (II) материалами на основе N-2-сульфоэтилхитозана / Е. И. Капитанова, Ю. С. Петрова, А. А. Ибрагимова, Л. К. Неудачина, А. В. Пестов // Материалы IV Международной молодежной научной конференции «Физика. Технологии. Инновации». – Екатеринбург. – 2017. – С. 310-311. (0.09 п.л./0.02 п.л.)

10. Капитанова, Е. И. Влияние концентрации платины (IV) на селективность сорбции хлоридных комплексов палладия (II) сшитыми N-2-сульфоэтилхитозанами со степенью модифицирования 0.3 и 0.5 из растворов сложного состава / Е. И. Капитанова, К. М. Караникола, Ю. С. Петрова, Л. К. Неудачина, А. В. Пестов // Материалы XVIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке». – Томск. – 2017. – С. 205-206. (0.09 п.л./0.02 п.л.)

11. Капитанова, Е. И. Влияние степени модифицирования сорбентов на основе N-2-сульфоэтилхитозанов на сорбцию хлоридных комплексов золота (III) / Е. И. Капитанова, Ю. А. Черненко, Ю. С. Петрова, Л. К. Неудачина, А. В. Пестов // Материалы III Всероссийской конференции с международным участием «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез». – Краснодар. – 2017. – С. 148. (0.05 п.л./0.01 п.л.)

12. Капитанова, Е. И. Сорбция хлоридных комплексов ионов благородных металлов N-2-сульфоэтилхитозаном из растворов сложного состава / Е. И. Капитанова, К. М. Караникола, А. А. Ибрагимова, Ю. С. Петрова, Л. К. Неудачина, А. В. Пестов // Материалы III Всероссийской конференции с международным участием «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез». – Краснодар. – 2017. – С. 147. (0.05 п.л./0.01 п.л.)

13. Капитанова, Е. И. Селективность сорбции хлоридных комплексов золота (III) N-2-сульфоэтилхитозанами при совместном присутствии / Е. И. Капитанова, Ю. А. Черненко, К. Я. Лопунова, Ю. С. Петрова, Л. К. Неудачина // Материалы Третьего съезда аналитиков России. – Москва. – 2017. – С. 212. (0.08 п.л./0.02 п.л.)

14. Капитанова, Е. И. Сорбция переходных металлов сульфозетилированными полиэтиленiminaми / Е. И. Капитанова, Ю. С. Петрова, Л. К. Неудачина, А. В. Пестов // Материалы IX научной конференции молодых ученых «Инновации в химии: достижения и перспективы». – Москва. – 2018. – С. 41. (0.06 п.л./0.02 п.л.)

15. Неудачина, Л. К. Сравнительная характеристика сульфозетилированных аминополимеров в процессах разделения и концентрирования ионов благородных металлов / Л. К. Неудачина, Ю. С. Петрова, Е. И. Капитанова, Л. М. к. Алифханова, А. В. Пестов // Материалы V Всероссийского симпозиума «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» с международным участием. – Краснодар. – 2018. – С. 42. (0.10 п.л./0.02 п.л.)

16. Капитанова, Е. И. Селективность сорбции хлоридных комплексов ионов благородных металлов сульфозетилированными аминополимерами / Е. И. Капитанова, Ю. С. Петрова, А. Р. Синельщикова, Л. К. Неудачина // тез. докл. XXI Менделеевского

съезда по общей и прикладной химии в 6 томах, т. 4. – Санкт-Петербург. – 2019. – С. 275. (0.10 п.л./0.02 п.л.)