

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

**Алифханова Латифа Махир кызы**

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОРБЦИИ ИОНОВ  
БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА СУЛЬФОЭТИЛИРОВАННЫХ  
ПОЛИАМИНОСТИРОЛАХ И ПОЛИАЛЛИЛАМИНАХ**

1.4.4. Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель  
кандидат химических наук, доцент  
Неудачина Людмила Константиновна

Екатеринбург – 2022

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	4
ГЛАВА 1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	9
1.1 Сорбция ионов благородных металлов функционализированными материалами .....	9
1.1.1 Сорбенты на основе полистирола для извлечения ионов благородных металлов.....	11
1.1.2 Сорбционные свойства материалов на основе полиаллиламина.....	16
1.2 Математические модели, описывающие сорбционные процессы.....	18
1.2.1 Равновесные сорбционные модели.....	19
1.2.1.1 Модели изотерм сорбции для индивидуальных растворов.....	20
1.2.1.2 Модели изотерм сорбции для многокомпонентных растворов .....	28
1.2.2 Неравновесные сорбционные модели .....	30
1.2.2.1 Кинетические сорбционные модели.....	31
1.2.2.2 Динамические сорбционные модели .....	36
1.3 Постановка задачи исследования.....	42
ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	44
2.1 Синтез и идентификация сульфэтилированных аминополимеров.....	44
2.2 Методики приготовления растворов .....	47
2.3 Используемая аппаратура .....	48
2.4 Методика атомно-эмиссионного определения концентрации ионов металлов с индуктивно-связанной плазмой .....	49
2.5 Методика атомно-абсорбционного определения концентрации ионов металлов с пламенной атомизацией.....	49
2.6 Методика спектрофотометрического определения платины (IV).....	49
2.7 Методика проведения сорбционных экспериментов в статических условиях .....	50
2.8 Методика проведения сорбционных экспериментов в динамических условиях .....	52
2.9 Методика определения статической обменной емкости сорбентов по гидроксид-ионам..	52
2.10 Методика определения динамической обменной емкости сорбентов по гидроксид-ионам .....	53
2.11 Методика исследования степени набухания сорбентов .....	53
2.12 Методика определения констант ионизации сульфэтилированных аминополимеров ...	54
ГЛАВА 3 НЕКОТОРЫЕ СВЕДЕНИЯ О СВОЙСТВАХ СУЛЬФОЭТИЛИРОВАННЫХ АМИНОПОЛИМЕРОВ.....	55
3.1 Изучение степени набухания и определение статической и динамической обменной емкости СЭПАС и СЭПАА по гидроксид-ионам.....	55
3.2 Определение констант ионизации функциональных групп СЭПАС и СЭПАА.....	57

ГЛАВА 4 СОРБЦИЯ ИОНОВ ПЕРЕХОДНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ СЛОЖНЫХ СИСТЕМ СУЛЬФОЭТИЛИРОВАННЫМИ АМИНОПОЛИМЕРАМИ.....	61
4.1 Влияние степени сульфэтилирования полиаминостирола и полиаллиламина на селективность сорбции ионов переходных и щелочноземельных металлов из многокомпонентных растворов в статических условиях .....	61
4.2 Кинетика сорбции ионов переходных и щелочноземельных металлов при их совместном присутствии в аммиачно-ацетатном буферном растворе СЭПАС и СЭПАА с различными степенями модифицирования.....	69
4.3 Изотермы сорбции ионов переходных и щелочноземельных металлов СЭПАС из индивидуальных растворов .....	73
4.4 Исследование сорбционных свойств сульфэтилированных аминополимеров в динамических условиях .....	78
4.4.1 Выявление факторов, позволяющих повысить селективность сорбции серебра (I) по сравнению с медью (II) СЭПАС в динамических условиях.....	79
4.4.2 Влияние степени модифицирования СЭПАС и СЭПАА на селективность сорбции ионов переходных и щелочноземельных металлов в динамических условиях .....	82
4.5 Исследование десорбции ионов серебра (I) с поверхности сорбентов в динамических условиях.....	89
ГЛАВА 5 СОРБЦИЯ ИОНОВ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ И ЗОЛОТА (III) ИЗ РАЗЛИЧНЫХ СИСТЕМ СУЛЬФОЭТИЛИРОВАННЫМИ АМИНОПОЛИМЕРАМИ .....	91
5.1 Влияние степени сульфэтилирования полиаминостирола и полиаллиламина на извлечение ионов благородных металлов из индивидуальных растворов .....	91
5.2 Влияние степени сульфэтилирования полиаминостирола и полиаллиламина на извлечение ионов благородных металлов из бинарных растворов .....	94
5.3 Влияние степени сульфэтилирования полиаминостирола и полиаллиламина на извлечение ионов благородных металлов из многокомпонентных растворов .....	97
5.4 Кинетика сорбции ионов благородных металлов при их совместном присутствии СЭПАС и СЭПАА с различными степенями модифицирования .....	101
5.5 Регенерационные свойства сорбентов на основе сульфэтилированных аминополимеров .....	104
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	107
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	110
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	112

## ВВЕДЕНИЕ

### **Актуальность темы исследования**

Установление физико-химических закономерностей сорбции ионов металлов является обязательным этапом исследования свойств новых комплексообразующих сорбентов. Получаемые при этом зависимости позволяют не только обосновать основные пути практического использования конкретного сорбента, но и сформировать фундаментальную основу для направленного синтеза материалов с заданными свойствами. В этом отношении особое значение приобретает изучение влияния свойств самого сорбционного материала на селективность концентрирования, а именно природы полимерной матрицы и количества функциональных групп в ее составе.

Аминополимеры представляют собой перспективный класс сорбционных материалов для концентрирования широкого круга ионов металлов, в том числе благородных. При этом извлечение последних может протекать как за счет электростатического взаимодействия протонированных аминогрупп и анионных комплексов ионов металлов, так и за счет комплексообразования, что является дополнительным инструментом варьирования селективности процесса. В качестве других преимуществ аминополимеров можно выделить высокое содержание функциональных групп в их составе, а также легкость модифицирования дополнительными комплексообразующими группами. Такими материалами являются сорбенты на основе полиаллиламина и полистирола. Полистирол линейного строения используется для синтеза многих селективных сорбентов, в том числе выпускаемых промышленностью. Введение в состав полистирола аминогрупп позволяет значительно увеличить реакционную способность полимера, а также использовать для его модифицирования больший набор органических реакций. Получаемый таким образом аминополимер – полиаминостирол – обладает сорбционными свойствами по отношению к ионам металлов из-за наличия в своем составе комплексообразующих групп. Полиаллиламин также является эффективной матрицей для синтеза комплексообразующих сорбентов. Применение материалов на основе полиаллиламина ограничивается низкой коммерческой доступностью данного полимера, однако относительно низкая молекулярная масса его звена создает предпосылки для формирования высокочемических материалов на его основе.

Из литературы [1, 2] известно, что сульфоэтилирование аминополимеров – хитозана и полиэтиленimina – позволяет существенным образом изменить селективные свойства исходных матриц. В Институте органического синтеза УрО РАН под руководством к.х.н. Александра Викторовича Пестова впервые синтезированы сульфоэтилированные полиаминостиролы (СЭПАС) со степенями замещения атома водорода аминогруппы 0.5, 0.7 и 1.0 и

сульфоэтилированные полиаллиламины (СЭПАА) со степенями замещения атома водорода аминогруппы 0.5 и 1.0, свойства которых ранее не исследовались. Данная работа посвящена комплексному исследованию физико-химических свойств данных сорбентов в зависимости от степени их сульфоэтилирования.

Работа выполнялась при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90081 (Аспиранты) и при финансовой поддержке постановления № 211 Правительства Российской Федерации, контракт № 02.А03.21.0006.

### **Степень разработанности темы**

Ранее исследованы свойства сорбентов на основе хитозана и полиэтиленimina с различными степенями сульфоэтилирования. Показано, что, несмотря на тот факт, что исследуемые сорбенты характеризуются общими закономерностями возрастания селективности сорбции отдельных ионов металлов с ростом степени модифицирования, существенное влияние на их извлечение оказывает и природа аминополимерной матрицы. Настоящая работа продолжает исследование физико-химических свойств сульфоэтилированных аминополимеров и направлена на изучение селективности сорбции ионов благородных металлов материалами на основе полиаминостирола и полиаллиламина.

**Цель работы:** выявление физико-химических закономерностей сорбции ионов благородных металлов на сульфоэтилированных полиаминостиролах и полиаллиламинах из различных систем.

В рамках поставленной цели решались следующие задачи:

- 1) определение статической и динамической обменной емкости ( $COE_{OH^-}$  и  $DOE_{OH^-}$ ) сульфоэтилированных полиаминостиролов и полиаллиламинов по гидроксид-ионам, коэффициентов их влагоемкости;
- 2) изучение кислотно-основных свойств и определение констант ионизации функциональных аминогрупп в составе исследуемых сорбентов;
- 3) установление закономерностей влияния степени сульфоэтилирования аминополимеров на их сорбционные свойства по отношению к ионам серебра (I), золота (III), палладия (II) и платины (IV) в статическом режиме;
- 4) определение кинетических параметров сорбции ионов золота (III), палладия (II), платины (IV) и серебра (I) сульфоэтилированными аминополимерами из растворов сложного состава, выявление вклада диффузионной и химической составляющей в общий механизм сорбции;
- 5) получение изотерм сорбции металлов сульфоэтилированными полиаминостиролами и их анализ по известным теоретическим моделям;

б) установление закономерностей динамического концентрирования ионов серебра (I) сорбентами на основе сульфозетилированных полиаминоэтиленов и полиаллиламинов;

7) исследование регенерационных свойств сульфозетилированных полиаминоэтиленов и полиаллиламинов;

8) сравнительная характеристика физико-химических свойств четырех матриц сульфозетилированных полимеров (хитозана, полиэтиленimina, полиаминоэтилена и полиаллиламина) с целью выбора наиболее перспективного варианта сорбента для практического использования при разделении и концентрировании ионов благородных металлов из сложных по составу объектов.

### **Научная новизна**

1) Впервые определены константы кислотной ионизации аминогрупп в составе сульфозетилированных полиаминоэтилена и полиаллиламина, выявлено влияние полимерной матрицы на кислотно-основные свойства сорбентов.

2) Впервые установлена закономерность возрастания селективности сорбции серебра (I), палладия (II) и золота (III) с ростом степени сульфозетилирования полиаминоэтилена и полиаллиламина. На основании расчета коэффициентов селективности определены оптимальные для извлечения того или иного иона значения кислотности среды.

3) В результате исследования кинетики извлечения ионов металлов СЭПАА и СЭПАС определено время, соответствующее установлению равновесия сорбции золота (III), палладия (II) и серебра (I) из многокомпонентных систем. Показано, что сорбция ионов благородных металлов сульфозетилированными аминополимерами в большинстве случаев лимитируется стадией химического взаимодействия ионов металлов с функциональными группами сорбентов.

4) Впервые построены изотермы сорбции ионов переходных и щелочноземельных металлов СЭПАС. С использованием известных моделей (Фрейдлиха, Редлиха-Петерсона, Ленгмюра и т.д.) определены значения емкости сорбентов с разными степенями модифицирования по ионам металлов, а также параметры сродства.

5) Впервые определены оптимальные условия (кислотность среды, скорость пропускания раствора, масса сорбента) селективной сорбции серебра (I) сульфозетилированными аминополимерами в динамических условиях.

6) Впервые определены условия количественной десорбции ионов золота (III), палладия (II) и серебра (I) с поверхности СЭПАА и СЭПАС.

### **Теоретическая и практическая значимость работы**

Определенные в работе значения количественных характеристик сорбции (емкости, коэффициентов селективности, констант 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) СЭПАС и СЭПАА носят справочный характер и могут использоваться в том числе в учебном процессе при чтении лекций по дисциплинам, связанным с сорбционными процессами. Установленные закономерности влияния степени сульфэтилирования и природы полимерной матрицы сорбентов могут использоваться для прогнозирования и интерпретации свойств других сорбционных материалов на основе аминополимеров.

Установленные условия селективного концентрирования ионов благородных металлов СЭПАС и СЭПАА могут лечь в основу разработки методик их сорбционно-спектроскопического определения в составе различных объектов, а также технологических процессов разделения и концентрирования.

### **Методология и методы исследования**

Исследование протолитических свойств сульфэтилированных полиаминостиролов и полиаллиламинов с различными степенями модифицирования проведено методом потенциметрического титрования. Выявление влияния матрицы используемых материалов на сорбционные свойства по отношению к ионам благородных металлов проведено в статических условиях методом ограниченного объема и в динамических условиях – путем пропускания раствора через концентрирующий патрон, содержащий навеску исследуемого сорбента. Изучена сорбция из многокомпонентных систем различного состава, что позволило определить особенности извлечения ионов благородных металлов в зависимости от степени сульфэтилирования аминополимеров. Определение концентраций ионов металлов в растворах до и после сорбции, а также в растворах 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 свойствах сорбентов на основе сульфэтилированного полиаминостирола и полиаллиламина с различными степенями модифицирования.
- 2) Физико-химические закономерности влияния различных факторов на селективность извлечения ионов палладия (II), золота (III), платины (IV) и серебра (I) СЭПАС и СЭПАА из растворов сложного состава в статических и динамических условиях в зависимости от степени модифицирования аминополимеров.
- 3) Возможный механизм сорбции ионов благородных металлов сульфэтилированными аминополимерами.
- 4) Количественные характеристики процесса сорбции ионов металлов сульфэтилированными аминополимерами: сорбционные емкости, параметры сродства, константы скорости сорбции.

5) Рекомендации по применению сульфозетилированных сорбентов на основе полиаминостирола и полиаллиламина в процессах разделения и концентрирования ионов благородных металлов.

### **Степень достоверности и апробация результатов**

Достоверность представленных в диссертационной работе результатов подтверждается применением современных методов исследования и использованием поверенного современного оборудования, такого как иономеры, атомные спектрометры и государственных стандартных образцов. Рассчитанные значения констант кислотной ионизации, сорбционных параметров характеризуются высокой воспроизводимостью и согласуются с данными, представленными в литературных источниках. Основные результаты настоящей работы были представлены и обсуждены на Третьем съезде аналитиков России (Москва, 2017 г.), XVII Всероссийской молодежной научной конференции с элементами научной школы «Функциональные материалы: синтез, свойства, получение» (Санкт-Петербург, 2018 г.), V Всероссийском симпозиуме «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» (Краснодар, 2018 г.), XXI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Санкт-Петербург, 2019 г.), XXII Международной Черняевской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов (Москва, 2019 г.), IV Всероссийской конференции «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез» с международным участием (Краснодар, 2020 г.), VIII Международной молодежной научной конференции «Физика. Технологии. Инновации. ФТИ-2021» (Екатеринбург, 2021 г.).

**Личный вклад автора** заключается в проведении экспериментальных исследований, систематизации и интерпретации полученных результатов, написании статей совместно с соавторами.

### **Публикации**

По материалам диссертационной работы опубликовано 13 работ, в том числе 6 статей в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК РФ, входящих в международные базы Scopus и Web of Science, 7 – в виде тезисов докладов всероссийских и международных конференций.

### **Структура диссертации**

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, основных выводов и списка литературы, содержащего 211 библиографических ссылок. Текст работы изложен на 130 страницах, включает в себя 31 рисунок и 43 таблицы.

## ГЛАВА 1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

### 1.1 Сорбция ионов благородных металлов функционализированными материалами

Благодаря своим уникальным свойствам благородные металлы находят широкое применение во многих отраслях промышленности [3, 4]. Высокая стоимость и низкое содержание данных металлов в отработанном сырье и различных природных объектах предполагают необходимость использования эффективных способов извлечения, разделения и концентрирования этих металлов для их аналитического определения и повторного использования. Зачастую содержание благородных металлов в перерабатываемом сырье очень мало [5], поэтому применяют концентрирование путем осаждения [6], соосаждения [7], экстракции [8] и сорбции [9]. Последний метод разделения и концентрирования получил большее распространение, является относительно нетрудоемким и доступным, не требующим использования дорогостоящих растворителей, его использование целесообразно как с точки зрения дальнейшего аналитического определения драгоценных металлов в сложных по составу природных объектах, так и с точки зрения их извлечения из вторсырья.

Сорбционному извлечению и концентрированию ионов благородных металлов посвящено большое количество работ. Как известно, золото (III), палладий (II) и платина (IV) образуют устойчивые хлоридные комплексы, в то время как серебро (I) образует практически нерастворимый хлорид, но при высоких концентрациях хлорид-ионов ( $>0.1$  моль/дм<sup>3</sup>) в растворе начинает образовываться комплексный анион  $[\text{AgCl}_2]^-$ , а при их содержании более 1.5 моль/дм<sup>3</sup> преобладает комплекс  $[\text{AgCl}_4]^{3-}$  [10]. В свою очередь, серебро (I) образует устойчивый аммиачный комплекс. Поэтому возможно отделение серебра (I) от платины (IV), палладия (II) и золота (III) путем сорбции из различающихся по составу растворов. Реакция же сорбируемого металла с функциональными группами полимера может протекать либо за счет комплексообразования либо по механизму ионного обмена, который реализуется в более кислых средах.

Для сорбции благородных металлов могут быть использованы различные сорбенты на неорганической матрице природного и синтетического происхождения, такие как активированные угли [11–13], оксиды металлов [14, 15], глины [16, 17], цеолиты [18], алюмосиликаты [19]. Одним из главных преимуществ данных материалов является их невысокая стоимость, а также механическая, термическая и радиационная устойчивость [20]. Но, как правило, такие сорбенты имеют невысокую селективность и сорбционную емкость и чаще используются для группового извлечения ионов металлов. Закрепление органических

функциональных групп на поверхности таких материалов позволяет варьировать их селективность.

Среди гибридных органо-неорганических материалов наиболее широкое применение нашли сорбенты на основе оксида кремния, модифицированные различными комплексообразующими группами. Так, для сорбции ионов металлов, в том числе и благородных, в качестве комплексообразующих сорбентов предложены различные материалы на основе оксида кремния, модифицированные полиэтиленмином и сульфозетильными группами [21], 3,4-дигидроксibenзальдегидом [22], диаминобензо-18-краун-6 [23].

Широко используются для сорбции ионов серебра (I) природные органические материалы, модифицированные дополнительными комплексообразующими группами, в частности, сорбенты на основе целлюлозы [24]. К природным органическим сорбентам относится также хитозан. Благодаря своей структуре данный сорбент образует устойчивые хелатные комплексы с ионами металлов [25]. Модифицирование хитозана различными группами позволяет повысить его сорбционную емкость и селективность. Так, для извлечения ионов серебра (I), платины (IV), палладия (II) и золота (III) предложены хитозаны, модифицированные тиомочевинными [26], пиридилэтильными [27, 28], карбоксиметильными [29], дитиокарбаматными [30], имидазолметильными [31, 32], сульфозетильными [33] и др. группами. Некоторые природные сорбенты в отличие от синтетических не обладают высокими значениями емкости, кроме того, некоторые материалы [34] утрачивают свои изначальные характеристики при многократном повторении циклов «сорбция-десорбция».

Наиболее многочисленным классом сорбционных материалов являются синтетические органические сорбенты. Селективные свойства таких сорбентов, с одной стороны, определяются свойствами полимерной матрицы, с другой – природой введенных в ее состав функционально-аналитических групп (ФАГ). Таковыми группами, позволяющими в некоторой степени увеличить селективность извлечения благородных металлов, являются азот- и серосодержащие лиганды [35, 36]. Кроме того, синтетические органические сорбенты выгодно отличаются нерастворимостью в кислотах и щелочах, широкими возможностями модифицирования и относительно более высоким содержанием функциональных групп по сравнению с природными, а, следовательно, большими значениями сорбционной емкости.

Далее рассмотрим подробнее свойства синтетических органических сорбентов, применяемых для извлечения рассматриваемой группы металлов.

### 1.1.1 Сорбенты на основе полистирола для извлечения ионов благородных металлов

В качестве матрицы для синтеза сорбентов широко используется полистирол [37]. Промышленностью выпускаются различные комплексообразующие сорбенты на основе полистирола, свойства которых по отношению к ионам металлов в настоящее время активно исследуются: Amberlite XAD 2 [38], Amberlite XAD 4 [39, 40], Amberlite XAD 16 [41], ПС-ДВБ MN 200 [42, 43], Chromosorb 102 [44, 45], Chromosorb 105 [46], Chelex 100 [47] и другие. Свойства этой матрицы – механическая прочность, химическая устойчивость, набухаемость, скорость установления сорбционного равновесия – зависят от степени сшивки полимера (содержания дивинилбензола). Материалы [38–47] имеют большую сорбционную ёмкость, но их во многих случаях применяют для группового концентрирования металлов, что является их недостатком.

Гораздо больший интерес представляют сорбенты для селективного извлечения отдельных ионов металлов. В таблице 1.1 приведены значения сорбционной емкости ( $a$ , ммоль/г) и степени извлечения ( $R$ , %) ионов серебра (I) из бинарных и многокомпонентных растворов некоторыми сорбентами на основе полистирола.

Таблица 1.1 – Сравнительные характеристики сорбентов на основе полистирола для селективного извлечения серебра (I)

Сорбент	Ион металла	$a$ , ммоль/г	$R$ , %	Источник
Хлорметилированный полистирол, модифицированный меркаптобензотиазолом*	Ag (I)	1.73	99.8	[48]
	Cu (II), Zn (II), Ni (II), Pb (II) Cr (III)	0	0	
Полистирол, сшитый дивинилбензолом, модифицированный тиомочевинной*	Ag (I)	0.94	н.д.	[49]
	Pt (II)	0.05	н.д.	
Полистирол, сшитый дивинилбензолом, модифицированный тиосемикарбазидом*	Ag (I)	0.63	н.д.	
	Pt (II)	0.09	н.д.	
Полистирол, сшитый дивинилбензолом, модифицированный 6-меркаптопурином*	Ag (I)	0.52	н.д.	[50]
	Hg (II)	1.74	н.д.	

## Продолжение таблицы 1.1

Сорбент	Ион металла	$a$ , ммоль/г	$R$ , %	Источник
Хлорметилированный полистирол, модифицированный амидоксимом и гуанидином*	Ag (I)	1.88	~ 99%	[51]
	Mg (II), Cd (II), Zn (II), Ni (II)	н.д.	$\leq 15$	
Полистирол, сшитый дивинилбензолом, модифицированный полианилином*	Ag (I)	3.06	99.5	[52]
	Mg (II), Na (I), K (I), Ca (II)	0	0	
Полистирол, модифицированный тиомочевинной	Ag (I)	1.76	~78	[53]
	Ni (II), Zn (II), Cu (II)	н.д.	$\leq 34$	
Хлорметилированный полистирол, модифицированный 1,4-бис(имидазолилазо)бензолом	Ag(I)	0.471	н.д.	[54]
	Cu (II), Pb (II), Cd (II), Hg (II), Zn (II), Ni (II)	<0.361	н.д.	

\* – сорбция проводилась из бинарных растворов; н.д. – нет данных

Важной характеристикой сорбционного процесса являются коэффициенты селективности, которые позволяют оценить избирательность комплексообразующих сорбентов по отношению к разным ионам металлов. Анализ ряда работ (см. таблицу 1.1) показывает, что не все авторы уделяют внимание определению данного показателя. В статье [49] рассчитаны коэффициенты селективности сорбции ионов серебра (I) по отношению к платине (II), которые составили 1155 и 231 для полистирола, сшитого дивинилбензолом, модифицированного тиомочевинной и тиосемикарбазидом, соответственно.

Для селективной сорбции ионов серебра (I) описаны и другие модифицированные сорбенты. Так в [55] работе получены импринтированные ионами серебра (I) полимеры, сшитые N, N-бис-акриламидэтиленом. В качестве исходных мономеров для синтеза использовались 4-винилпиридин и 1-винилимидазол. Исследованы селективные свойства материалов по отношению к ионам серебра (I) в присутствии некоторых мешающих ионов металлов. В обоих случаях наибольшее мешающее влияние на сорбцию ионов серебра (I) оказали ионы меди (II): значения коэффициентов селективности  $K_{Ag(I)/Cu(II)}$  при pH 6.4 составили 2.05 для полимера на основе 4-винилпиридина и 1.85 для полимера на основе 1-винилимидазола.

В работе [56] изучены два сорбента на основе меламина, модифицированные тиомочевинной или тетраоксалилэтилендиамином. Полученные материалы исследованы в качестве сорбентов для разделения и концентрирования ионов серебра (I), кадмия (II), меди (II), кальция (II), цинка (II) и свинца (II) при их сорбции из многокомпонентных растворов. Сорбент, модифицированный тиомочевинной, продемонстрировал высокую селективность извлечения ионов серебра (I) в присутствии меди (II). Сорбент, модифицированный тетраоксалилэтилендиамином, наоборот, проявил большую селективность по отношению к ионам меди (II) в присутствии серебра (I). Остальные ионы металлов не извлекаются исследуемыми материалами. Установлено, что для сорбентов, модифицированных тиомочевинной, а также тетраоксалилэтилендиамином, коэффициенты селективности  $K_{Ag(I)/Cu(II)}$  и  $K_{Cu(II)/Ag(I)}$  составили 19.68 и 10.30 соответственно.

В работе [57] получены значения коэффициентов селективности сорбции ионов серебра (I) по отношению к ионам цинка (II), кальция (II), кадмия (II), свинца (II), меди (II) и для сшитого хитозана, модифицированного 3-амино-1,2,4-триазол-5-тиолом, которые составили 1150, 1150, 574, 190 и 162, соответственно.

Авторами работы [23] изучены сорбционные свойства мезопористого кремнезёма, модифицированного диаминобензо-18-краун-6. Коэффициенты селективности сорбции ионов серебра (I) по отношению к ионам свинца (II), цинка (II) и меди (II) составили 302, 135, 240, соответственно. Сорбционная ёмкость по ионам серебра (I) составила 0.44 ммоль/г.

В качестве сорбционных материалов для селективного извлечения ионов серебра (I) в присутствии меди (II) описаны сорбенты на основе N-2-сульфоэтилхитозанов с различными степенями модифицирования [33, 58] и степенями сшивки [59]. Полученные сорбенты продемонстрировали возможность селективного извлечения ионов серебра (I) и меди (II) от ряда мешающих ионов переходных и щелочноземельных металлов. Установлено, что при выбранном значении pH 6.0 коэффициенты селективности сорбции ионов серебра (I) по отношению к меди (II) при увеличении степени сульфэтилирования хитозана от 0.3 до 1.0 возрастают от 1.8 до 16.6. Таким образом, показано, что модифицирование сульфэтильными группами хитозана позволяет значительно улучшить его селективные свойства.

Из данных таблицы 1.1 видно, что в основном сорбция ионов металлов изучается из бинарных растворов, а исследований селективных свойств сорбентов в растворах сложного состава не так много. В то время как результаты экспериментов такого рода играют очень важную роль при анализе реальных объектов, большая часть из которых является многокомпонентными системами.

Для решения задач селективного извлечения ионов драгоценных металлов, таких как платина (IV), палладий (II) и золото (III), применяется достаточно большое количество сор-

бентов, в таблице 1.2 представлены сорбционные емкости некоторых материалов на основе полистирола.

Таблица 1.2 – Сорбционная емкость сорбентов на основе полистирола для извлечения платины (IV), палладия (II) и золота (III)

Сорбент	Ион металла	<i>a</i> , ммоль/г	Условия	Источ- ник
Varion ATM Сополимер дивинилбензола и полистирола, модифицированный триметиламиными группами	Pd (II)	0.740	0.9 моль/дм <sup>3</sup> HCl –	[60]
Varion ADM Сополимер дивинилбензола и полистирола, модифицированный диметиламиноамиными группами		0.520	0.1 моль/дм <sup>3</sup> HNO <sub>3</sub>	
Lewatit M-600 Сополимер дивинилбензола и полистирола, модифицированный четвертичными аммониевыми основаниями	Pd (II)	0.710	0.1 моль/дм <sup>3</sup> HCl –	[61]
Amberlyst A-26 Сополимер дивинилбензола и полистирола, модифицированный четвертичными аммониевыми основаниями		0.820	1 моль/дм <sup>3</sup> NaCl	
Композит на основе полистирола, функционализированного 2-(3-(2-аминоэтилтио) пропилтио)этанамином, и магнетита	Au (III)	0.189	HCl, pH 4.0	[62]
Хлорметилированный полистирол, модифицированный N-метилимидазолом	Au (III)	2.62	HCl, pH 1.0	[63]
Наночастицы сополимера стирола и малеимида	Au (III)	2.89	HCl, 2 моль/дм <sup>3</sup>	[64]

Продолжение таблицы 1.2

Сорбент	Ион металла	<i>a</i> , ммоль/г	Условия	Источ- ник
Amberlite XAD-16 Сополимер стирола и дивинилбен- зола, модифицированный аминокук- сусной кислотой	Pd (II)	0.334	HCl, pH 2.0, <i>R</i> (Pd (II)) = 98 %	[9]
	Fe (III), Cu (II), Ni (II), Na (I), K (I), Ca (II)	н.д.	н.д.	
Сополимер дивинилбензола и по- листирола, модифицированный тиомочевинными группами	Pd (II)	2.60	HCl, pH 0.5– 2.5	[65]
	Pt (II)	2.35		
Сополимер стирола и дивинилбен- зола, модифицированный тиосеми- карбазидными группами	Pd (II)	0.78	pH 0	[66]
	Pt (IV)	0.71	pH 0	
	Ru (III)	0.685	HCl, 1.5 моль/дм <sup>3</sup>	
	Rh (III)	0.615	HCl, 2 моль/дм <sup>3</sup>	
	Bi (III), Cu (II), V (II), Al (III), Hg (II), Fe (III)	н.д.	н.д.	
Amberlite IRC 718 Сополимер стирола и дивинилбен- зола, модифицированный группами иминодиуксусной кислоты	Pd (II)	0.550	HCl, pH 1.0	[67]
	Pt (II)	0.340		
	Au (III)	0.690		

н.д. – нет данных

Значительное количество работ посвящено изучению сорбции благородных металлов материалами на основе полистирола или его сополимеров из индивидуальных растворов (см. таблицу 1.2). Анализ данных показывает, что исследования извлечения платины (IV), палладия (II) и золота (III) сорбентами на основе полистирола из многокомпонентных систем немногочисленны, что не позволяет полностью охарактеризовать сорбционные свойства мате-

риалов. Сведения по влиянию степени модифицирования сорбентов на извлечение ионов благородных металлов также единичны.

### 1.1.2 Сорбционные свойства материалов на основе полиаллиламина

Полиаллиламин содержит большое количество функциональных аминогрупп, что позволяет ему выступать в качестве комплексообразующего реагента и делает его перспективным материалом для синтеза сорбентов. В работе [68] изучены комплексообразующие свойства полиаллиламина по отношению к ионам никеля (II), меди (II), цинка (II), кобальта (II) и магния (II) в водных растворах. Установлено, что ионы магния (II) не образуют устойчивых комплексных соединений, а для остальных ионов металлов ряд сродства выглядит следующим образом:  $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+}$ . Несшитый полиаллиламин образует достаточно устойчивые комплексы со всеми исследуемыми ионами переходных металлов. Следовательно, можно сделать вывод, что сорбент на основе данного полимера можно использовать для группового извлечения ионов металлов.

Если целью использования полиаллиламина является сорбция растворенных веществ, то он в большинстве случаев подвергается сшивке, так как несшитый полимер растворяется в воде. Для предотвращения растворения полимеров и увеличения их механической прочности проводят их сшивку различными сшивающими агентами [69], так, в литературе [70] изучены сорбционные свойства полиаллиламина, сшитого эпихлоргирином (фармацевтический препарат «Севеламер») по отношению к арсенат- и арсенит-ионам.

Наиболее существенным образом изменить селективные свойства полиаллиламина позволяет его модифицирование дополнительными комплексообразующими группами. Рассмотрим подробнее такие материалы.

В работе [71] были изучены комплексы различных производных полиаллиламина: N-(2-пиридил)метилполиаллиламина, N-(2-пиридил)этилполиаллиламина, N-(4-метил-5-имидазол)метилполиаллиламина с пентацианоферратом (II). Данные комплексы полимерных лигандов с пентацианоферратом (II) в форме солей кобальта (II) проявили лучшие сорбционные свойства по отношению к ионам цезия (I).

В статье [72] получали хелатообразующие волокна, содержащие полимерные лиганды, в том числе карбоксиметилированный полиаллиламин. Установлено, что исследуемый сорбент извлекает различные ионы металлов, в частности ионы меди (II), кадмия (II), хрома (III), кобальта (II), марганца (II), железа (III), свинца (II), титана (IV), никеля (II) и цинка (II). Данным сорбентом медь (II) и железо (III) количественно извлекаются в интервале

pH 2–9. Для кадмия (II), свинца (II), титана (IV) и хрома (III) при pH > 3 достигается извлечение более 90 %, а для никеля (II), кобальта (II), цинка (II) и марганца (II) – при pH > 4.

Авторами статьи [32] изучены свойства имидазолметилированных аминополимеров. Было установлено, что сорбция ионов благородных металлов данным классом сорбентов сопровождается почти полным восстановлением золота (III) до золота (0) и платины (IV) до платины (II). Для золота (III) процесс восстановления доминирует над механизмом комплексообразования. Сорбционные емкости имидазолилметилированных аминополимеров по отношению к ионам металлов приведены в таблице 1.3.

Таблица 1.3 – Сорбционные емкости имидазолилметилированных аминополимеров [32]

Матрица	Сорбционная емкость, ммоль/г					
	Cu (II)	Ni (II)	Ag (I)	Au (III)	Pd (II)	Pt (IV)
Хитозан	1.42	1.23	2.02	2.62	2.36	2.04
Полиэтиленимин	2.66	2.55	2.44	6.65	7.36	4.78
Полиаллиламин	0.48	0.26	1.09	7.50	5.50	4.89

Из данных, представленных в таблице 1.3, видно, что имидазолилметилированный полиаллиламин имеет самую низкую сорбционную емкость по ионам серебра (I), меди (II) и никеля (II). Исследование сорбционных свойств имидазолилметилированных полиаллиламина, полиэтиленимина и хитозана показало, что структура полимерной матрицы оказывает значительное влияние на сорбцию ионов переходных металлов. Так, в соответствии со значениями сорбционной емкости исследованные имидазолсодержащие аминополимеры можно расположить следующим образом: полиэтиленимин (ПЭИ) > хитозан > полиаллиламин (ПАА). В случае сорбции палладия (II), золота (III) и платины (IV) наименьшей сорбционной емкостью обладают имидазолилметилированный хитозан. Значения емкостей сорбентов на основе ПАА и ПЭИ по ионам золота (III) и платины (IV) близки между собой. Несмотря на высокую сорбционную емкость, применимость данного материала для извлечения золота (III) и платины (IV) ограничивается очень низкой эффективностью элюирования благородных металлов из фазы сорбента.

В работе [73] была изучена сорбция ионов меди (II), никеля (II), кобальта (II) и цинка (II) из индивидуальных растворов и при их совместном присутствии N-(2-карбоксиил)полиаллиламином. Установлено взаимное влияние исследованных ионов металлов на их коэффициенты распределения между сорбентом и раствором. Максимальная сорбция ионов переходных металлов при совместном их присутствии из аммиачно-

ацетатных буферных растворов наблюдается в интервале рН 5.5–8.0. Ряд селективности, составленный на основании коэффициентов распределения ионов переходных металлов при их сорбции N-(2-карбоксиил)полиаллиламином при рН 7.0, выглядит следующим образом:  $\text{Cu (II)} > \text{Zn (II)} > \text{Ni (II)} > \text{Co (II)}$ . Как отмечают авторы, низкая селективность сорбента по отношению к ионам меди (II) может быть следствием алифатической природы матрицы, что способствует повышению основности аминогруппы.

Введение пиридинового кольца в состав функциональных групп сорбентов позволяет получить материалы с селективными свойствами к определенным ионам металлов. Объектами исследования работы [74] являются N-2-(2-пиридил)этилполиаллиламины с разными степенями модифицирования (ПЭПАА). Изучено применение ПЭПАА для извлечения ионов никеля (II) из железосодержащих растворов при рН < 2. Показано, что ПЭПАА могут быть использованы в качестве сорбентов для извлечения ионов никеля (II) и железа (III) из сернокислых растворов при совместном присутствии.

В статье [75] изучен биосорбент, способный связывать катионы металлов – гидрохлорид полиаллиламина, модифицированный биомассой *Escherichia coli*. Этот сорбент извлекает палладий (II) в форме хлоридного комплекса из водных растворов. Влияние кислотности на сорбцию ионов палладия (II) было исследовано при рН < 5; установлено, что сорбция палладия (II) возрастает с увеличением рН. Большая часть сорбата извлекается в первые 10 минут контакта фаз, величина сорбции достигает равновесного значения в течение 60 мин. По изотермам сорбции установлено, что сорбционная емкость по палладию (II) составляет 2.49 ммоль/г при рН 3 и 2.00 ммоль/г при рН 2.

Из данных обзора литературы видно, что количество сорбентов на основе полиаллиламина ограничено, материалы для извлечения серебра (I), платины (IV), палладия (II) и золота (III) единичны. В большинстве случаев рассмотренные модифицированные полиаллиламины являются групповыми сорбентами, которые используются для сорбции ионов переходных металлов. Модифицирование данного полимера функциональными группами, используемыми для селективного извлечения благородных металлов, позволит расширить ограниченную область использования данного материала.

## 1.2 Математические модели, описывающие сорбционные процессы

Установление механизма сорбции – один из ключевых вопросов, связанных с изучением сорбционных процессов. При наличии информации о механизме сорбционного процесса становится возможным выбор сорбционного материала для аналитических или технологических целей, таких как разделение, концентрирование и извлечение целевых компонентов

из различных объектов. Существуют 2 подхода: инструментальное изучение механизма с помощью физических или физико-химических методов исследования поверхности сорбентов (см. разд. 1.1) и математическое моделирование сорбционных процессов. Оба этих подхода могут дополнять друг друга. Все используемые модели можно разделить на 2 большие группы в зависимости от способа проведения того или иного эксперимента (см. рис. 1).

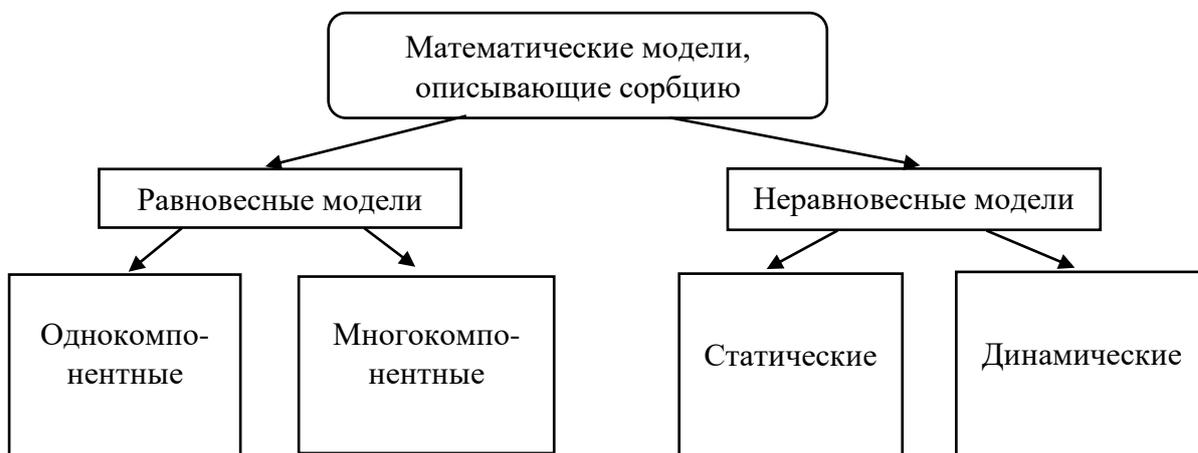


Рисунок 1.1 – Схема, иллюстрирующая разнообразие математических моделей, описывающих сорбцию

К *равновесным* моделям относятся модели, описывающие сорбционные системы в состоянии равновесия. Наибольшее распространение среди них получили модели изотерм сорбции, описывающие зависимости сорбции компонентов от их концентрации как из индивидуальных, так и из смешанных растворов. В свою очередь, *неравновесные* модели описывают кинетические явления при изменении сорбции компонентов с течением времени. Ниже будут рассмотрены особенности существующих на сегодняшний день моделей, широко используемых для описания сорбционных явлений.

### 1.2.1 Равновесные сорбционные модели

При изучении равновесных процессов сорбцию компонентов проводят в статическом режиме до установления сорбционного равновесия. Данные процессы можно охарактеризовать:

1) зависимостью сорбции  $a$  от температуры при постоянных равновесных давлении  $p$  или концентрации сорбата  $[C]$ ; графики  $a = f(T)$  при  $p = \text{const}$  называются изобарами, а при  $[C] = \text{const}$  – изопикнами сорбции;

2) зависимостью равновесного давления (или концентрации) сорбата от температуры при постоянной сорбции, графики  $p = f(T)$  и  $[C] = f(T)$  при  $a = \text{const}$  называются изостерами;

3) зависимостью сорбции от равновесного давления (или концентрации) сорбата при постоянной температуре; графики  $a = f(p)$  и  $a = f([C])$  при  $T = \text{const}$  называются изотермами сорбции [76].

Наибольшее распространение для изучения сорбции в статических условиях получило исследование изотерм сорбции, поскольку проведение эксперимента при постоянной температуре наиболее простое. С помощью изотерм сорбции возможно определение природы взаимодействия сорбата, оценка сродства сорбатов к поверхности сорбентов и определение некоторых структурных параметров сорбентов, таких как пористость, удельная поверхность, радиус пор и пр.

### 1.2.1.1 Модели изотерм сорбции для индивидуальных растворов

Изучение сорбции из индивидуальных растворов позволяет определить природу и энергию взаимодействия сорбатов с поверхностью сорбентов, а также их емкость. Существуют математические модели, служащие для описания изотерм сорбции как на энергетически однородных, так и на энергетически неоднородных поверхностях. Рассмотрим некоторые из них.

В 1915 г. И. Ленгмюр разработал теорию мономолекулярной сорбции на энергетически однородных поверхностях [77]. В основе его модели лежат следующие постулаты: 1) сорбция является локализованной и вызванной определенными силами, близкими к химическим; 2) сорбция протекает на активных центрах сорбента, в качестве которых могут выступать пики и возвышения; 3) каждый активный центр может удерживать только одну молекулу сорбата; 4) сорбированные молекулы могут удерживаться активными центрами только определенное количество времени. При этом не учитывается взаимодействие молекул между собой. Математическое выражение уравнения, описывающее теорию мономолекулярной сорбции Ленгмюра, выглядит следующим образом:

$$a = \frac{a_{\max} K_L [C]}{1 + K_L [C]}, \quad (1.1)$$

где  $a$  – сорбция иона металла при определенной его начальной концентрации, мг/дм<sup>3</sup>;  $[C]$  – концентрация сорбата в растворе при достижении сорбционного равновесия, мг/дм<sup>3</sup>;  $a_{\max}$  – предельное количество сорбированного иона металла, мг/дм<sup>3</sup>;  $K_L$  – энергетическая константа,

дм<sup>3</sup>/мг. Типичная изотерма, описываемая уравнением (1.1), состоит из трех участков: начального, описываемого линейной зависимостью сорбции от равновесной концентрации (участок Генри), среднего, в котором наблюдается отклонение зависимости от линейности, и равновесного. Модель широко используется для определения статических емкостей сорбентов при изучении ионообменной и комплексообразующей сорбции. Фактически величина  $a_{\max}$  характеризует статическую емкость сорбента по извлекаемому иону металла. На основании данной величины можно судить о максимальном количестве извлекаемого иона металла. Впоследствии это дает возможность выбора сорбента для извлечения ионов металлов из различных объектов.

В таблице 1.4 приведены параметры, которые получены при обработке изотерм сорбции ионов металлов различными сорбентами. Стоит отметить высокие значения коэффициентов детерминации ( $R^2$ ). Это свидетельствует об энергетической однородности поверхности приведенных материалов и о мономолекулярной сорбции ионов металлов.

Таблица 1.4 – Значения параметров модели Ленгмюра для сорбции ионов благородных металлов различными сорбентами

Сорбент	Извлекаемые металлы	$a_{\max}$ , мг/дм <sup>3</sup>	$K_L$ , дм <sup>3</sup> /мг	$R^2$	Источник
Высокоосновный анионит Dowex 21K XLT	Pt (IV)	688.8	0.34	0.970	[78]
	Pd (II)	1823.5	0.36	0.980	
Хитозан, модифицированный L-лизинном	Pt (IV)	129.2	0.30	0.998	[79]
	Pd (II)	109.5	1.58	0.922	
	Au (III)	70.3	0.02	0.995	
Хитозан, модифицированный тиомочевинной	Au (III)	1628	0.03	0.996	[80]
Активированный уголь, модифицированный хитозаном	Pt (IV)	52.6	0.404	0.964	[13]
	Pd (II)	43.5	0.188	0.977	
Наноккомпозит Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> – MgAlOH	Au (III)	121	2.59	0.998	[81]
	Ir (III)	114	1.35	0.998	
Древесный уголь	Ag (I)	19.1	0.8	0.960	[82]
	Cu (II)	4.6	0.6	0.950	

Иную модель для описания сорбции газов предложили Брунауэр, Эммет и Теллер [83]. Их теория основана на полимолекулярной сорбции и была предназначена для обобщения теорий Ленгмюра и Поляни. Основное положение данной теории гласит, что каждая сорбированная молекула первого слоя может служить активным центром для сорбции и образования второго слоя; каждая молекула второго слоя может служить сорбционным центром для образования третьего слоя и т. д. Математическое выражение теории Брунауэра, Эммета и Теллера (БЭТ) является основным уравнением обобщенной теории Ленгмюра и выглядит следующим образом:

$$a = \frac{a_m C \frac{p}{p_s}}{\left(1 - \frac{p}{p_s}\right) \left(1 + (C - 1) \frac{p}{p_s}\right)}, \quad (1.2)$$

где  $a$  – сорбция вещества при определенной его начальной концентрации, моль/г;  $a_{\max}$  – предельное количество сорбированного вещества, моль/г;  $C$  – константа, равная отношению констант равновесия мономолекулярной сорбции и конденсации пара;  $p$  – давление ненасыщенных паров;  $p_s$  – давление насыщенных паров. При значениях  $p$ , далеких от  $p_s$  и  $C \gg 1$  сорбция приводит к образованию мономолекулярного слоя, а уравнение (1.2) превращается в уравнение Ленгмюра. По мере приближения  $p$  к  $p_s$  число свободных активных центров сокращается [76].

Модель БЭТ находит широкое применение для определения структурных характеристик сорбентов. Для этого процедурой минимизации находят значение  $a_m$ , используя чаще для этого линейную форму записи уравнения (1.2):

$$\frac{\frac{p}{p_s}}{a \left(1 - \frac{p}{p_s}\right)} = \frac{1}{a_m C} + \frac{C - 1}{a_m C} \frac{p}{p_s}. \quad (1.3)$$

Для анализа структурных характеристик сорбентов используют специальные БЭТ-анализаторы, позволяющие получать изотерму сорбции и десорбции азота. Так, в работе [84] была исследована структура сорбента на основе хитозана, модифицированного 2-меркаптобензилимидазолом, и его композита с наночастицами магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Установлено, что при модификации сорбента частицами магнетита удельная площадь поверхности

уменьшается с 8.08 до 4.85 м<sup>2</sup>/г, общий объем пор уменьшается с 0.03 до 0.02 см<sup>3</sup>/г, а средний размер пор при этом увеличивается с 24.5 до 35.6 нм.

Подобным методом определяли и удельную поверхность ионообменной смолы на основе танина для извлечения серебра [85]. Она составила 3.82 м<sup>2</sup>/г. Однако сорбционная емкость материала по отношению к ионам тяжелых металлов высокая, что объясняется хорошей реакционной способностью функциональных групп, расположенных в порах сорбента.

Удельная поверхность многостенных углеродных нанотрубок, определенная методом БЭТ, составляет 41.7 м<sup>2</sup>/г, а их средний размер пор – 13.4 нм. У модифицированных триметилфосфином углеродных нанотрубок размер пор варьируется от 11.8 до 4.36 нм, а удельная поверхность – от 26.5 до 0.86 м<sup>2</sup>/г [86]. Это показывает, что от способа синтеза сорбционного материала зависят его структурные характеристики, а следовательно, и сорбционные свойства. Впоследствии данные сорбенты были предложены для извлечения платины (IV).

Авторами работы [87] для извлечения платины (IV) предложен хитозан, модифицированный дибензо-18-краун-6. Методом БЭТ установлено, что удельная площадь поверхности материала составляет 14.4 м<sup>2</sup>/г, а средний размер пор – 3.22 нм. Таким образом, модифицированный хитозан также относится к мезопористым материалам.

Другой широко используемой для определения структурных характеристик микропористых сорбентов является модель Дубинина – Радускевича [88]. В основе модели лежит теория объемного заполнения микропор. Математическое выражение модели выглядит следующим образом:

$$a = a_{\max} \exp(-k_{ad} \varepsilon^2), \quad (1.4)$$

где  $a_{\max}$  – предельное количество сорбированного компонента, моль/г;  $k_{ad}$  – энергетическая константа, моль<sup>2</sup>/Дж<sup>2</sup>;  $\varepsilon$  – потенциал Поляни, Дж/моль, который зависит от равновесной концентрации сорбата следующим образом:

$$\varepsilon = RT \ln \left( 1 + \frac{1}{[C]} \right). \quad (1.5)$$

где  $[C]$  – равновесная концентрация сорбата в растворе, моль/дм<sup>3</sup>;  $T$  – температура, К;  $R$  – универсальная газовая постоянная (8.3145 Дж/(моль·К)).

Модель Дубинина – Радускевича хорошо описывает экспериментальные данные в области высоких и низких концентраций, но не описывает средний участок изотерм [89]. Значение энергии сорбции  $E$  (Дж/моль) может быть найдено следующим образом:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2k_{ad}}}. \quad (1.6)$$

Модель может быть использована и для описания сорбции растворенных в воде веществ. В таблице 1.5 представлены значения параметров, полученные при обработке изотерм сорбции ионов благородных металлов (палладия (II), серебра (I), платины (IV) и золота (III)) различными сорбентами. Следует отметить малое количество публикаций, где бы применялось использование данной модели для описания сорбции благородных металлов.

Таблица 1.5 – Параметры модели Дубинина – Радужкевича, найденные при обработке изотерм сорбции ионов благородных металлов различными материалами

Сорбент	Сорбируемый ион металла	$a_{\max}$ , ммоль/г	$k_{ad}$ , ммоль <sup>2</sup> /Дж <sup>2</sup>	R <sup>2</sup>	Источник
Активированный уголь, модифицированный хитозаном	Pt (IV)	1.00	$4 \cdot 10^{-9}$	0.935	[90]
	Pd (II)	2.00	$3 \cdot 10^{-9}$	0.926	
Хитозан	Pt (IV)	5.00	$2.7 \cdot 10^{-9}$	0.955	
	Pd (II)	3.00	$4.3 \cdot 10^{-9}$	0.948	
Сорбент на основе танина	Ag (I)	5.15	$4 \cdot 10^{-6}$	0.788	[85]
Трис(2-аминоэтил) аминополистирол	Pd (II)	1.93	$2 \cdot 10^{-4}$	0.998	[91]
	Au (III)	1.02	$1 \cdot 10^{-4}$	0.875	
Поли-(бис(1,3,5-триазинпентаэтилен)гексамин	Pd (II)	4.68	$1.1 \cdot 10^{-4}$	0.969	[92]

Наиболее простой моделью для описания сорбции ионов на энергетически неоднородных поверхностях является модель Фрейндлиха [93]. Для описания экспериментальных данных эмпирическим путем было получено уравнение:

$$a = K_F [C]^{1/n}, \quad (1.7)$$

где  $K_F$  – энергетическая постоянная, (ммоль/г)·(дм<sup>3</sup>/ммоль)<sup>1/n</sup>,  $n$  – параметр неоднородности. Чем меньше величина  $1/n$ , тем более неоднородна поверхность.

Модель Фрейндлиха часто применяют для описания сорбции ионов металлов различными ионообменными материалами и хелатными сорбентами. В таблице 1.6 приведены параметры модели Фрейндлиха, которые получены при обработке изотерм сорбции металлов различными сорбентами, приведены в таблице 1.6. Если модель Фрейндлиха описывает изо-

терму лучше, чем модель Ленгмюра, то поверхность сорбента является энергетически неоднородной. В случае хелатных сорбентов такая неоднородность может быть объяснена полифункциональностью материала, которая возникает вследствие неполной функционализации активных центров.

Таблица 1.6 – Параметры модели Фрейндлиха, найденные при обработке изотерм сорбции ионов благородных металлов различными материалами

Сорбент	Сорбируемый ион металла	$K_F$	n	$R^2$	Источник
Наноккомпозит $Fe_3O_4$ – $MgAlOH$	Au (III)	72.0	2.12	0.886	[81]
	Ir (III)	52.6	1.67	0.897	
Вискоза, модифицированная танином	Au (III)	21.8	1.47	0.980	[94]
	Pd (II)	19.6	2.32	0.965	
Хитозан, модифицированный 2-меркаптобензимидазолом	Ag (I)	1.28	4.77	0.990	[84]
Цеолит, модифицированный гидразином	Pt (IV)	1.68	4.06	0.567	[95]
Сепиолит	Pd (II)	25.8	2.01	0.972	[96]

Существуют модели, в которых искомыми являются три параметра (см. табл. 1.7). Как правило, данные модели описывают сорбцию на энергетически неоднородных поверхностях. В области низких концентраций и в области выхода изотерм на насыщение данные модели могут быть сведены к более простым, в которых один или два параметра находят процедурой минимизации.

В таблице 1.8 приведены примеры использования указанных выше моделей для описания сорбции различных ионов металлов. Как видно, наилучшим образом модели, разработанные для описания сорбции на энергетически неоднородных поверхностях, описывают сорбцию ионов металлов природными сорбентами. Это в очередной раз доказывает преимущество синтетических сорбентов, которое заключается в возможности получения материалов с равномерным распределением функциональных групп, взаимодействующих с извлекаемыми элементами, по их поверхности. Следует отметить, что в литературе обработка изотерм сорбции ионов благородных металлов моделями, представленными в таблице 1.7, встречается крайне редко.

Таблица 1.7 – Трехпараметрные модели изотерм сорбции

Модель	Уравнение	В области низких концентраций	В области высоких концентраций	Источник
Редлиха – Петерсона	$a = \frac{K_{RP}[C]}{1 + a_R[C]^v}$	Модель Генри	Модель Фрейндлиха	[97]
Ленгмюра – Фрейндлиха (Сипса)	$a = \frac{a_{\max} K_{LF}[C]^{\frac{1}{q}}}{1 + K_{LF}[C]^{\frac{1}{q}}}$	Модель Фрейндлиха	Модель Ленгмюра	[98]
Тота	$a = \frac{K_T[C]}{(\alpha_T + [C])^{1/t}}$	Модель Генри	Модель Фрейндлиха	[99]
Кана	$a = \frac{a_{\max} b_K [C]}{(1 + b_K [C])^{\alpha_K}}$	Модель Генри	Модель Фрейндлиха	[100]
Радке – Праузитц	$a = \frac{a_R r_R [C]^{\beta_R}}{a_R + r_R [C]^{\beta_R - 1}}$	Модель Фрейндлиха	Модель Генри	[101]

Примечание:  $a_R$  и  $K_{RP}$  – константы в уравнении Редлиха – Петерсона,  $(\text{дм}^3/\text{моль})^v$  и  $\text{дм}^3/\text{Г}$  соответственно;  $K_{LF}$  – константа в уравнении Сипса,  $(\text{дм}^3/\text{моль})^{1/q}$ ;  $K_T$  ( $\text{дм}^3/\text{Г}$ ) и  $\alpha_T$  – константы в уравнении Тота;  $b_K$  – константа в уравнении Кана,  $\text{дм}^3/\text{моль}$ ;  $r_R$  – константа в уравнении Радке – Праузитц,  $(\text{дм}^3/\text{моль})^{2\beta-1}$ ;  $q, t, \alpha_K, \beta_R, v$  – параметры неоднородности

Таблица 1.8 – Применение моделей, описывающих сорбцию на энергетически неоднородных поверхностях, для описания извлечения ионов металлов

Сорбент	Сорбируемый ион металла	Используемые модели	Значения параметров	$R^2$	Источник
Хитозан	Cu (II)	Фрейндлиха	$K_F = 34.06 \text{ мг/г}; n = 2.262$	0.977	[102]
		Тота	$K_T = 39.12 \text{ дм}^3/\text{мг}; \alpha_T = 0.157; t = 1.585$	0.981	
Сфагновый торф	Pb (II)	Фрейндлиха	$1/n = 0.367; K_F = 9.25 (\text{мг/г})(\text{дм}^3/\text{мг})^{1/n}$	0.986	[103]
		Редлиха – Петерсона	$K_{RP} = 26.2 \text{ дм}^3/\text{г}; v = 0.764; a_R = 1.90 (\text{дм}^3/\text{мг})^v$	0.998	

Продолжение таблицы 1.8

Сорбент	Сорбируемый ион металла	Используемые модели	Значения параметров	$R^2$	Источник
<i>Ziziphus spina-christi L</i>	Hg (II)	Фрейндлиха	$1/n = 0.227;$ $K_F = 25.3 \text{ (мг/г)(дм}^3\text{/мг)}^{1/n}$	0.996	[104]
		Редлиха – Петерсона	$K_{RP} = 6.721 \text{ дм}^3\text{/г}; \nu = 0.708;$ $a_R = 1.417 \text{ (дм}^3\text{/мг)}^\nu$	0.954	
		Тота	$K_T = 4.471 \text{ дм}^3\text{/мг}; 1/t = 0.953;$ $\alpha_T = 1.249$	0.954	
		Сипса	$K_{LF} = 8.12 \cdot 10^{-9} \text{ (дм}^3\text{/мг)}^{1/q}$ $a_{max} = 85.2 \text{ мг/г}; 1/q = 0.416$	0.955	
		Кана	$a_{max} = 1.309; a_K = 0.694;$ $b_K = 48.301 \text{ дм}^3\text{/мг}$	0.954	
		Радке – Прауэнитц	$a_R = 2.837; r_R = 5.576;$ $\beta_R = 0.264$	0.954	
Древесный папоротник	Cd (II)	Фрейндлиха	н.д.	0.980	[105]
		Редлиха – Петерсона	н.д.	0.997	
Дитиооксантидирированный аминокполисилоксан	Ag (I)	Редлиха – Петерсона	$K_{RP} = 7.32 \text{ дм}^3\text{/г}; \nu = 0.966;$ $a_R = 5.81 \text{ (дм}^3\text{/ммоль)}^\nu$	0.993	[106]
		Тота	$\alpha_T = 0.184 \text{ (ммоль/дм}^3\text{)}^t$ $t = 0.985$	0.993	
		Pd (II)	Редлиха – Петерсона	$K_{RP} = 6.46 \text{ дм}^3\text{/г}; \nu = 1.08;$ $a_R = 7.68 \text{ (дм}^3\text{/ммоль)}^\nu$	
	Тота	$\alpha_T = 0.068 \text{ (ммоль/дм}^3\text{)}^t$ $t = 1.34$	0.998		
	Pt (IV)	Редлиха – Петерсона	$K_{RP} = 15.47 \text{ дм}^3\text{/г}; \nu = 0.91$ $a_R = 55.04 \text{ (дм}^3\text{/ммоль)}^\nu$	0.993	
		Тота	$\alpha_T = 0.091 \text{ (ммоль/дм}^3\text{)}^t$ $t = 0.457$	0.992	

н.д. – нет данных

### 1.2.1.2 Модели изотерм сорбции для многокомпонентных растворов

Изучение сорбционных процессов при совместном присутствии сорбатов особенно важно для аналитической химии, поскольку позволяет изучить влияние примесей на сорбцию целевого компонента, количественно оценить селективность сорбентов к тем или иным растворенным веществам и, следовательно, возможность их разделения.

Математические модели, применяемые для описания сорбции ионов металлов из многокомпонентных растворов, можно условно разделить на модифицированные, немодифицированные и расширенные. В таблице 1.9 приведены математические уравнения, соответствующие моделям для описания подобных систем.

Таблица 1.9 – Уравнения изотерм сорбции, описывающих сорбцию металлов из многокомпонентных систем

Модель	Уравнение	Источник
Немодифицированная модель Ленгмюра	$a_i = \frac{a_{\max,i} K_i [C_i]}{1 + \sum_{j=1}^N K_j [C_j]}$	[107]
Немодифицированная модель Редлиха – Петерсона	$a_i = \frac{K_{RPi} [C]_i}{1 + \sum_{j=1}^N a_{Rj} [C]_j^{V_j}}$	[97]
Немодифицированная модель Сипса	$a_i = \frac{a_{\max,i} K_i [C]_i^{n_i}}{1 + \sum_{j=1}^k K_j [C]_j^{n_j}}$	[108]
Расширенная модель Ленгмюра	$a_i = \frac{a_{\max,i} K_i [C_i]}{1 + \sum_{j=1}^N K_j [C_j]}$	[108, 109]
Неконкурирующая модель Ленгмюра	$a_i = a_{\max,i} \frac{K_i [C_i] + K_{ij} [C_i] [C_j]}{1 + K_i [C_i] + K_j [C_j] + K_{ij} [C_i] [C_j]}$	[110, 111]
Частично конкурирующая модель Ленгмюра	$a_i = a_{\max,i} \frac{K_i [C_i] + K_{ij} [C_i] [C_j]}{1 + K_i [C_i] + K_j [C_j] + (K_i K_{ij} + K_j K_{ji}) [C_i] [C_j]}$	[107]

Продолжение таблицы 1.7

Модель	Уравнение	Источник
Модифицированная модель Ленгмюра	$a_i = \frac{a_{\max,i} K_i [C_i] / \eta_i}{1 + \sum_{j=1}^N K_j [C_j] / \eta_j}$	[108]
Модель Шейндорфа – Ребана – Шейнтуха	$a_i = K_{F,i} [C_i] \left( \sum_{j=1}^N \beta_{ij} [C_j] \right)^{1/\eta_i - 1}$	[112]
Расширенная модель Фрейндлиха	$a_i = \frac{K_{F,i} [C_i]^{1/\eta_i - x_i}}{[C_i]^{x_i} + y_i [C_j]^{z_i}}$	[113]
Модифицированная модель Редлиха – Петерсона	$a_i = \frac{K_{RP,i} [C_i] / \eta_i}{1 + \sum_{j=1}^N a_{R,j} ([C_j] / \eta_j)^{v_i}}$	[108]
Модифицированная модель Ленгмюра – Фрейндлиха	$a_i = \frac{a_{\max,i} (K_i / \eta_i) [C_i]^{1/\eta_i}}{1 + \sum_{j=1}^k (K_j / \eta_j) [C_j]^{1/\eta_j}}$	[108]
Обобщенная модель Кана	$a_i = a_{mi} b_i [c]_i \left( \sum_{j=0}^k b_j [c]_j \right)^{n_j}$	[114]
Примечание: $K_{ij}$ и $K_{ji}$ – энергетические константы в неконкурирующей и частично конкурирующей моделях Ленгмюра, указывающие на сорбцию компонента $j$ участком сорбента, занятого компонентом $i$ и наоборот, дм <sup>3</sup> /моль; $x_i, y_i, z_i$ – поправочные коэффициенты в расширенной модели Фрейндлиха для многокомпонентных систем; $\beta_{ij}$ – коэффициент селективности из уравнения Шейндорфа – Ребана – Шейнтуха; $\eta_i, \eta_j$ – поправочные коэффициенты из расширенных моделей Ленгмюра, Редлиха – Петерсона и Сипса		

Параметры немодифицированных моделей находят путем обработки изотерм, получаемых из индивидуальных растворов каждого компонента. Модифицированные модели содержат в своем составе поправочные коэффициенты  $\eta$ , которые, в свою очередь, являются характеристикой каждого сорбата, присутствующего в многокомпонентной смеси [115] и находятся процедурой минимизации при обработке многокомпонентных изотерм.

В расширенных моделях все параметры находят путем минимизации при обработке экспериментальных данных. Данные модели могут быть основаны на различных допущениях. Так, конкурирующая модель Ленгмюра описывает сорбцию компонентов смеси при допущении, что один участок поверхности может занимать только один сорбат, следовательно, существует конкуренция между сорбатами, находящимися в растворе [109]. Неконкурирующая и частично конкурирующая модели Ленгмюра допускают возможности атаки одного участка поверхности сорбента несколькими сорбатами одновременно. Эти модели содержат

константы Ленгмюра  $K_{ij}$ , являющиеся константами аффинности и указывающие на сорбцию компонента  $j$  участком сорбента, занятого компонентом  $i$ .

Модель Шейндорфа – Ребана – Шейнтуха и обобщенная модель Кана были разработаны на основе моделей Ленгмюра и Фрейндлиха и описывают сорбцию на энергетически неоднородных поверхностях. Параметр  $\beta_{ij}$  уравнения Шейндорфа – Ребана – Шейнтуха представляет собой коэффициент селективности сорбента к компоненту  $i$ . Если  $\beta_{ij} < 1$ , то сорбент считается селективным к компоненту  $i$  [112].

При проведении процедуры минимизации для математической обработки многокомпонентных изотерм сорбции авторы зарубежных работ [89, 107, 115] предлагают использовать для поиска параметров моделей алгоритм, предложенный Марквардтом [116]. Алгоритм заключается в минимизации функции процентного стандартного отклонения, определяемого по формуле:

$$\text{MPSD} = 100 \sqrt{\frac{1}{n_m - n_p} \sum_{i=1}^n \left( \frac{a_{i,\text{экс}} - a_{i,\text{рассч.}}}{a_{i,\text{экс.}}} \right)^2}, \quad (1.8)$$

где  $a_{i,\text{экс.}}$  и  $a_{i,\text{рассч.}}$  – экспериментальное и рассчитанное значение сорбции ионов металлов, соответственно,  $n_m$  – число измерений, а  $n_p$  – число параметров в уравнении изотермы.

В настоящее время приведенный в данном разделе подход для описания сорбции металлов из сложных по составу растворов мало распространен. Отсутствуют литературные источники, посвященные моделированию сорбции ионов благородных металлов из многокомпонентных систем. Вполне возможно, это связано с необходимостью применения сложного математического аппарата, связанного с матричными операциями, и, соответственно, сложными алгоритмами расчета параметров моделей.

### 1.2.2 Неравновесные сорбционные модели

Изучение неравновесной сорбции подразумевает изучение изменения сорбции компонентов с течением времени от момента начала контакта фаз до достижения равновесного состояния. Все подобные эксперименты могут быть проведены как в статическом, так и в динамическом режиме. Изучение сорбции в статических условиях позволяет получить информацию о кинетике процесса, результатом же динамического эксперимента является выходная кривая. Получаемые зависимости могут содержать в себе информацию не только об энергии взаимодействия сорбата с поверхностью сорбента, но и о его механизме, о чем сообщают

значения параметров математических моделей, применяемые для описания подобных экспериментов.

### 1.2.2.1 Кинетические сорбционные модели

Скорость гетерогенных взаимодействий, разновидностью которых является сорбция веществ твердой фазой, зависит от многих факторов. Всего выделяют пять стадий процесса: перенос иона металла из глубины раствора к границе раздела фаз; диффузию через жидкую пленку, окружающую зерна сорбента; распределение ионов металла внутри твердой фазы; химическое взаимодействие ионов металла с функционально-активными группами сорбента (в случае хемосорбции) или ионный обмен; диффузию противоиона из раствора набухания во внешний раствор через пленку жидкости на поверхности гранул сорбента. Любой из этих этапов (или их комбинация) может контролировать скорость процесса [117]. Изучение кинетики сорбции позволяет определить механизм протекания данного процесса, а также установить возможность изменения селективности сорбции при регулировании времени контакта фаз.

Для определения лимитирующей стадии сорбции проводят обработку кинетических кривых математическими моделями диффузионной или химической кинетики.

Диффузионные математические модели основаны на предположении, что лимитирующей является стадия диффузии. Их можно подразделить на 2 группы: модели внешней диффузии и модели внутренней диффузии.

В общем случае стадии 1 и 5 могут быть сведены к минимуму путем интенсивного перемешивания растворов с целью сохранения постоянной концентрации сорбата на границе раздела фаз. Однако, если сорбция протекает довольно быстро, может стать невозможным выполнение данного условия, поскольку жидкая пленка, окружающая зерно сорбента, обладает градиентом концентрации. Возникает пленочная диффузия [118], которая математически описывается выражением:

$$-\ln(1-F) = \frac{3D_l}{r_0 \Delta r_0 D} t, \quad (1.9)$$

где  $D_l$  – коэффициент диффузии сорбата в жидкости,  $\text{г}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$ ;  $D$  – коэффициент распределения сорбата,  $\text{г}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$ ;  $r_0$  – диаметр зерна сорбента, мм;  $\Delta r_0$  – толщина пленки растворителя, окружающей зерно сорбента, мм;  $F$  – безразмерный параметр, определяемый соотношением:

$$F = \frac{a_t}{a_e}, \quad (1.10)$$

где  $a_t$  – сорбция в момент времени  $t$ , моль/г;  $a_e$  – равновесная сорбция, моль/г.

В случае, когда лимитирующей стадией является диффузия сквозь частицу сорбента принято говорить о внутренней (гелевой) диффузии. Существует ряд моделей, описывающих данное явление. Первой таковой была предложена модель Бойда, Адамса и Майерса [118]. Для сферических гранул выражение для описания внутренней диффузии выглядит следующим образом:

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{D_i \pi^2 n^2 t}{r_0^2}\right), \quad (1.11)$$

где  $D_i$  – коэффициент внутренней диффузии, г/(см<sup>2</sup>·с);  $r_0$  – диаметр зерна сорбента, м;  $n$  – число гранул.

Уравнение (1.12) наиболее удобно использовать в форме зависимости  $F = f(Bt)$ , где  $B = D_i \pi^2 / r_0^2$ . Зная средний размер частиц сорбента  $r_0$ , можно найти среднее значение коэффициента внутренней диффузии.

В области низких значений  $Bt$  данное выражение может быть упрощено и представлено в виде функции квадратного корня:

$$F = \frac{6}{r_0} \sqrt{\frac{D_i t}{\pi}}. \quad (1.12)$$

Позже Вебер и Моррис [119], изучая сорбцию алкилбензолсульфонатов активированным углем, показали, что зависимость  $a = f(t^{1/2})$  может быть разделена на 2 линейных участка. Первый описывается уравнением:

$$a = k_{id} t^{1/2}, \quad (1.13)$$

а второй:

$$a = k_{id} t^{1/2} + C. \quad (1.14)$$

где  $k_{id}$  и  $C$  – константы, моль/(г·с<sup>0.5</sup>) и моль/г.

Некоторые исследователи полагают, что и начальный участок кинетической кривой сорбции может быть описан уравнением (1.15). Считается, что свободный член данного уравнения в этом случае отвечает за внешний массоперенос, которым можно пренебречь [120].

В случае хемосорбции, лимитирующей является стадия химического взаимодействия сорбируемого вещества с функциональными группами, расположенными на поверхности сорбента. В этом случае кинетика сорбции описывается моделями, представленными в таблице 1.10.

Таблица 1.10 – Модели кинетики хемосорбции

Модель	Уравнение	Источник
Псевдо-первого порядка	$a = a_e(1 - e^{-k_1 t})$	[121]
Псевдо-второго порядка	$a = \frac{t}{\frac{1}{k_2 a_e^2} + \frac{t}{a_e}}$	[121]
Модифицированного второго порядка	$a = a_e \left( 1 - \frac{1}{b + k_2' t} \right)$	[122]
Псевдо-порядка n, n ≠ 0	$a = a_e \left\{ 1 - \left( \frac{1}{1 + k_n (n-1) a_e^{n-1} t} \right)^{\frac{1}{n-1}} \right\}$	[120, 123]
Еловича	$a = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha \beta t)$	[124]

Примечание:  $a_e$  – количество сорбированного металла на единицу массы сорбента 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>;  $k_2'$  – константа скорости сорбции модели модифицированного второго порядка, мин<sup>-1</sup>;  $b$  – параметр уравнения модифицированного второго порядка,  $b \leq 1$ ;  $\alpha$  – начальная скорость сорбционного процесса, г·(ммоль·мин)<sup>-1</sup>;  $\beta$  – константа уравнения Еловича, г·ммоль<sup>-1</sup>.

Следует отметить, что уравнение модели псевдо-первого порядка для хемосорбции подобно уравнению для пленочной диффузии (1.9), что затрудняет выявление лимитирующей стадии при изучении сорбционных процессов. Но в случае пленочной диффузии скорость процесса зависит от толщины пленки и размера частиц сорбента. Если же лимитирующей стадией является стадия химического взаимодействия, то скорость сорбции зависит только от концентрации сорбата и температуры. Таким образом, в том случае, когда кинети-

ка процесса описывается моделью псевдо-первого порядка, сорбции предшествует диффузия. Как и модель псевдо-первого порядка, модель псевдо-второго порядка предполагает, что химическая взаимодействие лимитирует процесс сорбции. Таким образом, предполагается, что реакция между сорбатом и функциональной группой сорбента является реакцией второго порядка и их взаимодействие между собой происходит в соотношении 1:1 [125].

В рассмотренных моделях константы скорости сорбции, как и константы скорости химических реакций, зависят от температуры согласно уравнению Аррениуса:

$$\frac{d \ln k}{dt} = \frac{E_a}{RT^2}, \quad (1.15)$$

или в интегральной форме:

$$\lg k = \lg A - \frac{E_a}{2.303RT}, \quad (1.16)$$

где  $A$  – предэкспоненциальный множитель;  $R$  – универсальная газовая постоянная (8.314 Дж/(моль·К));  $E_a$  – энергия активации хемосорбции, Дж/моль;  $T$  – температура, К. Определить энергию активации сорбционного процесса можно, построив график зависимости в координатах  $\lg k - 1/T$  [126].

Приведенные в данном разделе математические модели широко используются для описания сорбционных процессов при извлечении ионов благородных металлов из водных растворов. Из приведенных в таблице 1.11 данных видно, что сорбция благородных металлов наилучшим образом описывается моделью псевдо-второго порядка как в случае ионообменной сорбции, так и в случае комплексообразования. Это свидетельствует о том, что извлекаемые металлы с функциональными группами хелатных сорбентов образуют, как правило, комплексные соединения состава 1:1. Следует отметить, что гелевая диффузия при этом не является лимитирующей стадией процесса сорбции.

Таблица 1.11 – Коэффициенты детерминации кинетических моделей, описывающих сорбцию ионов благородных металлов

Сорбент	Ион металла	Модель	R <sup>2</sup>	Источник
Оксид графита – бромид тетраоктиламмония (твердый ионный ассоциат)	Pd (II)	Внутренней диффузии	0.406	[127]
		Псевдо-второго порядка	1.00	

Продолжение таблицы 1.11

Сорбент	Ион металла	Модель	R <sup>2</sup>	Источник
Lewatit MP-500	Pd (II)	Псевдо-второго порядка	1.00	[128]
Lewatit MP-500A	Pd (II)	Псевдо-второго порядка	1.00	
Lewatit MP TP 214	Pd (II)	Псевдо-первого порядка	0.984	[129]
		Псевдо-второго порядка	0.999	
Хелатообразующие нановолокна, содержащие тиаамидные группы	Au (III)	Псевдо-второго порядка	0.975	[130]
Композит, состоящий из полистирола, функционализированного 2-(3-(2-аминоэтилтио) пропилтиоэтанаминном, и CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Au (III)	Псевдо-второго порядка	0.998	[62]
	Ag (I)	Псевдо-второго порядка	0.999	
Хитозан, модифицированный тиомочевинной	Pt (IV)	Внутренней диффузии	0.817	[131]
		Псевдо-первого порядка	0.982	
		Псевдо-второго порядка	0.999	
	Pd (II)	Внутренней диффузии	0.839	
		Псевдо-первого порядка	0.985	
		Псевдо-второго порядка	0.999	
Карбоксиметилированный хитозан	Au (III)	Внутренней диффузии	0.965	[132]
		Псевдо-первого порядка	0.986	
		Псевдо-второго порядка	0.993	
	Pt (IV)	Внутренней диффузии	0.937	
		Псевдо-первого порядка	0.926	
		Псевдо-второго порядка	0.997	
	Pd (II)	Внутренней диффузии	0.946	
		Псевдо-первого порядка	0.937	
		Псевдо-второго порядка	0.997	
Наночастицы магнетита, модифицированные тиомочевинной	Au (III)	Псевдо-первого порядка	0.580	[133]
		Псевдо-второго порядка	> 0.99	
	Pd (II)	Псевдо-первого порядка	0.690	
		Псевдо-второго порядка	> 0.99	
	Pt (IV)	Псевдо-первого порядка	0.630	
		Псевдо-второго порядка	> 0.99	

### 1.2.2.2 Динамические сорбционные модели

Наибольший интерес представляет динамический способ сорбционного разделения и концентрирования веществ, поскольку он устраняет необходимость разделения фаз после концентрирования и открывает возможность автоматизации всего цикла анализа, включая стадию пробоподготовки. Для расширения возможностей этого метода можно также использовать неравновесные условия при сорбции в динамическом режиме. Например, возможно повышение селективности извлечения компонента за счет кинетики сорбции, а также увеличение эффективности концентрирования за счет извлечения неравновесных форм компонентов [134].

Результат динамического эксперимента представляют в виде выходной кривой, которая является зависимостью относительной концентрации сорбата в элюенте от времени пропускания раствора с постоянной скоростью или объема пропущенного раствора. Основными характеристиками способности сорбента извлекать вещество в динамическом режиме являются динамическая обменная емкость до проскока и полная динамическая обменная емкость (ПДОО) [135]. Для математического описания выходных кривых также существуют модели динамической сорбции.

Одной из таковых является модель Томаса [136]. Она построена на следующих допущениях: гелевая и пленочная диффузия не являются лимитирующими стадиями сорбции; сорбционный процесс описывается уравнением псевдо-второго порядка; процесс сорбции осуществляется в изотермических и изобарных условиях; изотерма сорбции описывается моделью Ленгмюра. Уравнение модели Томаса приведено ниже:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = \frac{k_{Th} \cdot Q_0 \cdot m}{v} - k_{Th} \cdot C_0 \cdot t, \quad (1.17)$$

где  $C_0$  – концентрация иона металла в исходном растворе, мг/дм<sup>3</sup>;  $C$  – концентрация иона металла в порции выходящего раствора, мг/дм<sup>3</sup>;  $k_{Th}$  – константа скорости Томаса, дм<sup>3</sup>/(ммоль·ч);  $Q_0$  – максимальное извлечение иона металла граммом сорбента, мг/г;  $v$  – скорость потока, см<sup>3</sup>/ч;  $m$  – масса сорбента, г;  $t$  – время, ч.

Модель Яна является результатом модификации модели Томаса [137]. Модель была разработана с целью улучшения описания динамических выходных кривых, особенно в области малых и больших промежутков времени с момента начала пропускания раствора [138]. Уравнение модели Яна выглядит следующим образом:

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \frac{1}{1 + \left( \frac{C_0 Q t}{a_e m} \right)^{a_Y}}, \quad (1.18)$$

где  $C_0$  – концентрация иона металла в исходном растворе, мг/дм<sup>3</sup>;  $C$  – концентрация иона металла в порции выходящего раствора, мг/дм<sup>3</sup>;  $a_Y$  – константа скорости Яна, дм<sup>3</sup>/(ммоль·ч);  $m$  – масса сорбента, г;  $t$  – время, ч.

Как и модель Томаса, уравнение содержит параметр  $a_e$  (мг/г), позволяющий оценить ДОЕ сорбента по сорбируемому компоненту.

Модель Юна – Нельсона [139] основана на предположении, что скорость снижения сорбции ионов сорбата пропорциональна сорбции сорбата к моменту проскока на кривой [140]. Уравнение модели Юна – Нельсона выглядит следующим образом:

$$\ln \frac{C}{C_0 - C} = k_{YN} \cdot t - k_{YN} \cdot \tau, \quad (1.19)$$

где  $C_0$  – концентрация иона металла в исходном растворе, мг/дм<sup>3</sup>;  $C$  – концентрация иона металла в порции выходящего раствора, мг/дм<sup>3</sup>;  $k_{YN}$  – константа скорости уравнения Юна – Нельсона, 1/ч;  $\tau$  – время, требуемое для выхода из колонки 50 % сорбата, ч.

Адамсом и Бохартом [141] была предложена модель для описания динамических выходных кривых, основанная на предположении, что кинетика сорбции описывается моделью псевдо-первого порядка, а поверхность сорбента энергетически однородна. Модель Адамса – Бохарта используется только для описания начального участка выходной кривой. Уравнение модели Адамса – Бохарта выглядит следующим образом:

$$\ln \frac{C}{C_0} = k_{AB} \cdot C_0 \cdot t - k_{AB} \cdot N_0 \cdot \frac{Z}{U_0}, \quad (1.20)$$

где  $C_0$  – концентрация металла в исходном растворе, мг/дм<sup>3</sup>;  $C$  – концентрация 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;  $N_0$  – динамическая емкость колонки, мг/дм<sup>3</sup>;  $Z$  – высота колонки, см;  $U_0$  – линейная скорость потока, см/ч [142].

На модели Адамса – Бохарта была основана модель “bed depth service time” (BDST) [143]. Это одна из наиболее широко используемых моделей для описания динамиче-

ской сорбции ионов тяжелых металлов. Модель BDST основана на предположении, что скорость адсорбции лимитируется реакцией между сорбатом и свободным участком сорбента. Тем временем скорость процесса не контролируется диффузией. Уравнение модели записывается следующим образом:

$$t = \frac{N_0 Z}{C_0 u} - \frac{1}{k_{ads} C_0} \ln \left( \frac{C_0}{C} - 1 \right), \quad (1.21)$$

где  $k_{ads}$  – константа скорости адсорбции, отвечающая за массоперенос из глубины раствора к поверхности сорбента, мин/(моль·дм<sup>3</sup>).

Модель Кларка [144] основана на сочетании концепции массопереноса и модели Фрейндлиха. Уравнение модели Кларка выглядит следующим образом:

$$\left( \frac{C_0}{C} \right)^{n-1} - 1 = A e^{-rt}, \quad (1.22)$$

$C_0$  – концентрация иона металла в исходном растворе, мг/дм<sup>3</sup>;  $C$  – концентрация иона металла в порции выходящего раствора, мг/дм<sup>3</sup>; где  $n$  – параметр из уравнения Фрейндлиха,  $t$  – время, ч;  $A$ ,  $r$  – константы Кларка:

$$A = \exp \left( \frac{k_c N_0 Z}{u} \right); \quad (1.23)$$

$$r = k_c C_0. \quad (1.24)$$

где  $k_c$  – константа скорости сорбции, дм<sup>3</sup>/моль.

Вольборска [145] вывела математическую модель, используя общее выражение для массопереноса в случае диффузионного механизма в диапазоне низких концентраций сорбата. Общее выражение для описания теоретической выходной кривой выглядит следующим образом:

$$\ln \left( \frac{C}{C_0} \right) = \frac{\beta_a C_0}{N_0} t - \frac{\beta_a Z}{u}; \quad (1.25)$$

в свою очередь,

$$\beta_a = \frac{u^2}{2D} \sqrt{1 + \frac{4\beta_0 D}{u^2}} - 1, \quad (1.26)$$

где  $\beta_0$  – коэффициент внешнего массопереноса,  $D$  – пренебрежимо малый аксиальный коэффициент дисперсии. Как и в случае с моделью Адамса – Бохарта, модель Вольборской описывает только начальный участок динамической выходной кривой [146].

В настоящее время математическое моделирование динамической сорбции ионов металлов является еще только развивающимся направлением. Применение математических моделей, описывающих выходные кривые, распространено мало. В таблице 1.12 приведены примеры подобных исследований за последние 15 лет.

Таблица 1.12 – Примеры математического моделирования динамических выходных кривых сорбции ионов металлов

Сорбент	Сорбируемый ион металла	Модель	Значения параметров	R <sup>2</sup>	Ис-точ-ник
Хитозан, иммобилизованный на бентоните	Cu (II)	Томаса	$Q = 0.20$ см <sup>3</sup> /мин; $C_0 = 0.5$ мг/см <sup>3</sup> ; $a_e = 35.04$ мг/г; $k_{Th} = 0.01$ см <sup>3</sup> /(мг·мин)	0.969	[143]
Цеолитный клиноптилолит	Pb (II)	Бохарта – Адамса	$C_0 = 1.026$ ммоль/дм <sup>3</sup> ; $Q = 1.0$ см <sup>3</sup> /мин; $k_{BA} = 0.170$ дм <sup>3</sup> /(ммоль·ч); $N_0 = 436.58$ ммоль/дм <sup>3</sup>	0.948	[147]
		Вольборска	$N_0 = 0.624$ ммоль/г; $\beta_a = 74.38$ ч <sup>-1</sup>	0.948	
		Томаса	$Q = 1.0$ см <sup>3</sup> /мин; $C_0 = 1.026$ ммоль/дм <sup>3</sup> ; $a_e = 0.600$ ммоль/г; $k_{Th} = 0.214$ дм <sup>3</sup> /(ммоль·ч)	0.975	
		Юна – Нельсона	$k_{YN} = 0.217$ ч <sup>-1</sup> ; $t_{0.5} = 88.7$ ч	0.975	

Продолжение таблицы 1.12

Сорбент	Сорбируемый ион металла	Модель	Значения параметров	R <sup>2</sup>	Ис-точник
Короткоцепочечный полианилин	Cr (VI)	Томаса	$Q = 2.0 \text{ см}^3/\text{мин};$ $C_0 = 10 \text{ мг/дм}^3;$ $a_e = 3.73 \text{ мг/г};$ $k_{Th} = 0.012 \text{ см}^3/(\text{г}\cdot\text{мин})$	0.980	[148]
Сорбент на основе красных водорослей	Pb (II)	Томаса	$Q = 2.0 \text{ см}^3/\text{мин};$ $C_0 = 500 \text{ ppm};$ $a_e = 1092.4 \text{ мг/г};$ $k_{Th} = 8.5 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/(\text{мг}\cdot\text{мин})$	0.999	[149]
		Юна – Нельсона	$k_{YN} = 0.00425 \text{ мин}^{-1};$ $t_{0.5} = 1092.4 \text{ мин}$	0.999	
		Кларка	$A = 278.1; r = 0.0475 \text{ мин}^{-1}$	0.999	
Силикат магния, импрегнированный D-(L)-цистеином	Pd (II)	Томаса	$Q = 7.0 \text{ см}^3/\text{мин};$ $C_0 = 60 \text{ мг/дм}^3;$ $a_e = 3.33 \text{ мг/г};$ $k_{Th} = 2.5 \cdot 10^{-3} \text{ дм}^3/(\text{мг}\cdot\text{мин})$	0.991	[150]
		Бохарта – Адамса	$C_0 = 60 \text{ мг/дм}^3;$ $Q = 7.0 \text{ см}^3/\text{мин};$ $k_{BA} = 3.4 \cdot 10^{-3} \text{ дм}^3/(\text{мг}\cdot\text{мин});$ $N_0 = 1688.8 \text{ мг/дм}^3$	0.918	
		Юна – Нельсона	$k_{YN} = 0.2137 \text{ мин}^{-1};$ $t_{0.5} = 24.4 \text{ мин}$	0.973	
		Кларка	$A = 951; r = 0.2156 \text{ мин}^{-1}$	0.994	

В работе [148] описан алгоритм построения выходных кривых по изотерме сорбции. Для этого строится изотерма сорбции, которая обрабатывается моделью, которая наилучшим образом ее описывает. Затем проводят рабочую линию [151], проходящую через начало координат и пересекающую теоретически построенную изотерму в точке, соответствующей  $C_0$ . Строят зависимость  $C - [C] = f(C)$ . Выражение  $(C - [C])$  – это движущая сила сорбции, равная расстоянию между рабочей линией и равновесной кривой при любом данном значении  $a$ . По полученным данным рассчитывают значения  $V_t - V_B / V_E - V_B$  и  $C/C_0$ , где  $V_t$  – объем

элюата в текущий момент времени,  $V_B$  – объем элюата в момент прорыва сорбата,  $V_E$  – объем элюата в момент насыщения фильтрата сорбатом. В свою очередь:

$$\frac{V_t - V_B}{V_E - V_B} = \frac{\int_{C_B}^C \frac{dC}{C - [C]}}{\int_{C_B}^{C_E} \frac{dC}{C - [C]}} = \frac{h}{h_Z}, \quad (1.27)$$

где  $h$  – это площадь под кривой  $C - [C] = f(C)$  в пределах от  $C_B$  до  $C$ , а  $h_Z$  – площадь под этой же кривой в промежутке от  $C_B$  до  $C_E$ . Получают теоретическую кривую, описывающую восходящий участок динамической выходной кривой.

Таким образом, динамический процесс сорбции может быть описан без проведения соответствующего эксперимента.

### 1.3 Постановка задачи исследования

Анализ обзора литературы показывает, что применение математических моделей для описания сорбционных процессов является важным инструментом дополнительного исследования свойств различных сорбентов, позволяющим определить ряд физико-химических параметров сорбции: емкость, параметры сродства, константы скорости сорбции и т. д. При этом значительный интерес с точки зрения формирования основ использования материалов того или иного класса в процессах разделения и концентрирования представляет установление основных закономерностей влияния таких характеристик сорбентов как степень их модифицирования и природа полимерной матрицы на значения основных количественных параметров сорбции. Однако исследование такого плана в настоящее время достаточно немногочисленны и проводятся лишь отдельными научными группами.

Ранее на кафедре аналитической химии и химии окружающей среды ИЕНиМ УрФУ исследованы свойства сульфоэтилированных сорбентов на основе хитозана и ПЭИ. Установлены закономерности влияния степени модифицирования сорбентов на селективность сорбции палладия (II), платины (IV) и серебра (I) из многокомпонентных растворов, и показано существенное влияние природы полимерной матрицы на их свойства. Настоящая работа продолжает исследование свойств материалов на основе сульфоэтилированных аминополимеров и направлена на изучение сорбции ионов благородных металлов материалами на основе ПАС и ПАА, которые как показано в обзоре литературы, характеризуются рядом уникальных свойств, определяющих перспективность их использования в качестве матриц для синтеза новых комплексообразующих материалов.

Ранее [1, 2] в результате исследований, проведенных на кафедре аналитической химии и химии окружающей среды ИЕНиМ УрФУ, показано, что сульфоэтилирование аминополимеров – хитозана и полиэтиленimina – позволяет существенным образом изменить селективные свойства исходных матриц. Под руководством к.х.н. А. В. Пестова в Институте органического синтеза УрО РАН впервые синтезированы сульфоэтилированные полиаминостиролы (СЭПАС) со степенями замещения атома водорода аминогруппы 0.5, 0.7 и 1.0 и сульфоэтилированные полиаллиламины (СЭПАА) со степенями замещения атома водорода аминогруппы 0.5 и 1.0, свойства которых ранее не исследовались. Данная работа посвящена комплексному исследованию физико-химических свойств данных сорбентов в зависимости от степени их сульфоэтилирования.

В связи с вышесказанным, целью настоящей работы является выявление физико-химических закономерностей сорбции ионов благородных металлов на сульфоэтилированных полиаминостиролах и полиаллиламинах из различных систем.

В рамках поставленной цели решались следующие задачи:

1) определение статической и динамической обменной емкости ( $COE_{OH^-}$  и  $DOE_{OH^-}$ ) сульфозетилированных полиаминоستيриолов и полиаллиламинов по гидроксид-ионам, коэффициентов их влагоемкости;

2) изучение кислотно-основных свойств и определение констант ионизации функциональных аминогрупп в составе исследуемых сорбентов;

3) установление закономерностей влияния степени сульфозетилирования аминополимеров на их сорбционные свойства по отношению к ионам серебра (I), золота (III), палладия (II) и платины (IV) в статическом режиме;

4) определение кинетических параметров сорбции ионов золота (III), палладия (II), платины (IV) и серебра (I) сульфозетилированными аминополимерами из растворов сложного состава, выявление вклада диффузионной и химической составляющей в общий механизм сорбции;

5) получение изотерм сорбции металлов сульфозетилированными полиаминоستيриолами и их анализ по известным теоретическим моделям;

6) установление закономерностей динамического концентрирования ионов серебра (I) сорбентами на основе сульфозетилированных полиаминоستيриолов и полиаллиламинов;

7) исследование регенерационных свойств сульфозетилированных полиаминоستيриолов и полиаллиламинов;

8) сравнительная характеристика физико-химических свойств четырех матриц сульфозетилированных полимеров (хитозана, полиэтиленimina, полиаминоستيриола и полиаллиламина) с целью выбора наиболее перспективного варианта сорбента для практического использования при разделении и концентрировании ионов благородных металлов из сложных по составу объектов.

## ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1 Синтез и идентификация сульфэтилированных аминополимеров

В лаборатории органических материалов Института органического синтеза им. И. Я. Постовского Уральского отделения РАН (ИОС УрО РАН) под руководством к.х.н. А. В. Пестова впервые синтезированы сульфэтилированные полиаминостиролы со степенями модифицирования 0.5, 0.7, 1.0 (СЭПАС 0.5, СЭПАС 0.7, СЭПАС 1.0, соответственно) [152] и сульфэтилированные полиаллиламины со степенями замещения атома водорода аминогруппы 0.5 и 1.0, сшитые эпихлоргидрином (СЭПАА 0.5 и СЭПАА 1.0, соответственно) [153].

Объекты исследования – сульфэтилированные аминополимеры – получены путем полимераналогичных превращений полистирола и полиаллиламина по схемам, представленным на рисунках 2.1 и 2.2, соответственно.

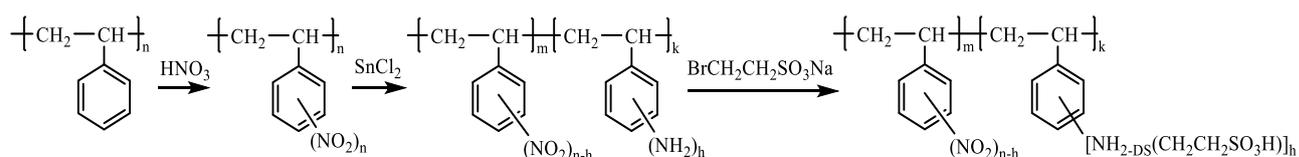


Рисунок 2.1 – Схема получения сульфэтилированного полиаминостирола [152]

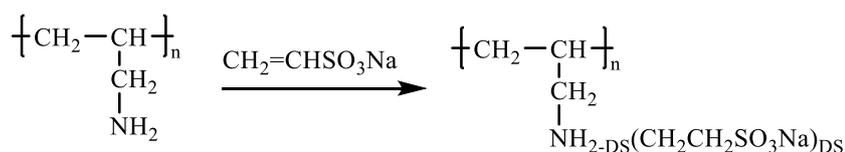


Рисунок 2.2 – Схема получения сульфэтилированного полиаллиламина [153]

При получении СЭПАС дополнительную сшивку не проводили, поскольку в процессе модифицирования на стадии восстановления нитрополистирола формируется сетчатая структура полимера путем образования иминогрупп [154].

При получении СЭПАА сшивку осуществляли эпихлоргидрином в солянокислой среде с последующим промыванием сорбента до pH 7.0. Формула сорбента изображена на рисунке 2.3.

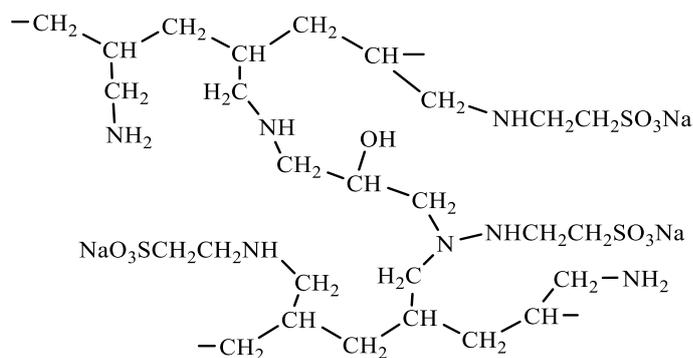


Рисунок 2.3 – Структурная формула N-2-сульфоэтилполиаллиламина, сшитого эпихлоргидрином [153]

Составы веществ установлены методами элементного анализа и ЯМР  $^1\text{H}$  спектроскопии. Элементный анализ был проведен на приборе Elemental Analyzer «Perkin Elmer» (ИОС УрО РАН). Экспериментальные значения, полученные в результате элементного анализа сорбентов с различными степенями модифицирования, представлены в таблицах 2.1 и 2.2.

Таблица 2.1 – Данные элементного анализа СЭПАС с различными степенями модифицирования (СМ)

СМ	Массовая доля, %			
	С	Н	Н	С
0.5	52.68	6.69	9.40	7.99
0.7	47.66	6.24	8.20	10.57
1.0	48.66	5.89	7.57	12.45

Таблица 2.2 – Данные элементного анализа СЭПАА с различными степенями модифицирования

СМ	Массовая доля, %			
	С	Н	Н	С
0.5	34.88	6.52	5.73	6.52
1.0	28.58	5.13	4.00	10.21

Определение параметров пористой структуры и величины удельной площади поверхности СЭПАС осуществляли методом низкотемпературной сорбции азота при  $-195^\circ\text{C}$  с помощью анализатора Micromeritics Tristar II 3020 на кафедре органической химии и высокомолекулярных соединений ИЕНиМ УрФУ. Эксперимент проводили с предварительной дегазацией проб в токе гелия при  $105\text{--}115^\circ\text{C}$  в течение 40–60 минут. Значения удельной площа-

ди поверхности исследуемых сорбентов, рассчитанные по методу БЭТ, не превышают 0.1 м<sup>2</sup>/г.

Для характеристики поверхности СЭПАС и СЭПАА в Институте физики металлов УрО РАН сделаны снимки сорбентов при различном увеличении. Фотографии сделаны на сканирующем электронном микроскопе Inspect F к. х. н. Е. И. Патраковым. На рисунках 2.4 и 2.5 представлены микрофотографии сорбентов при различном увеличении.

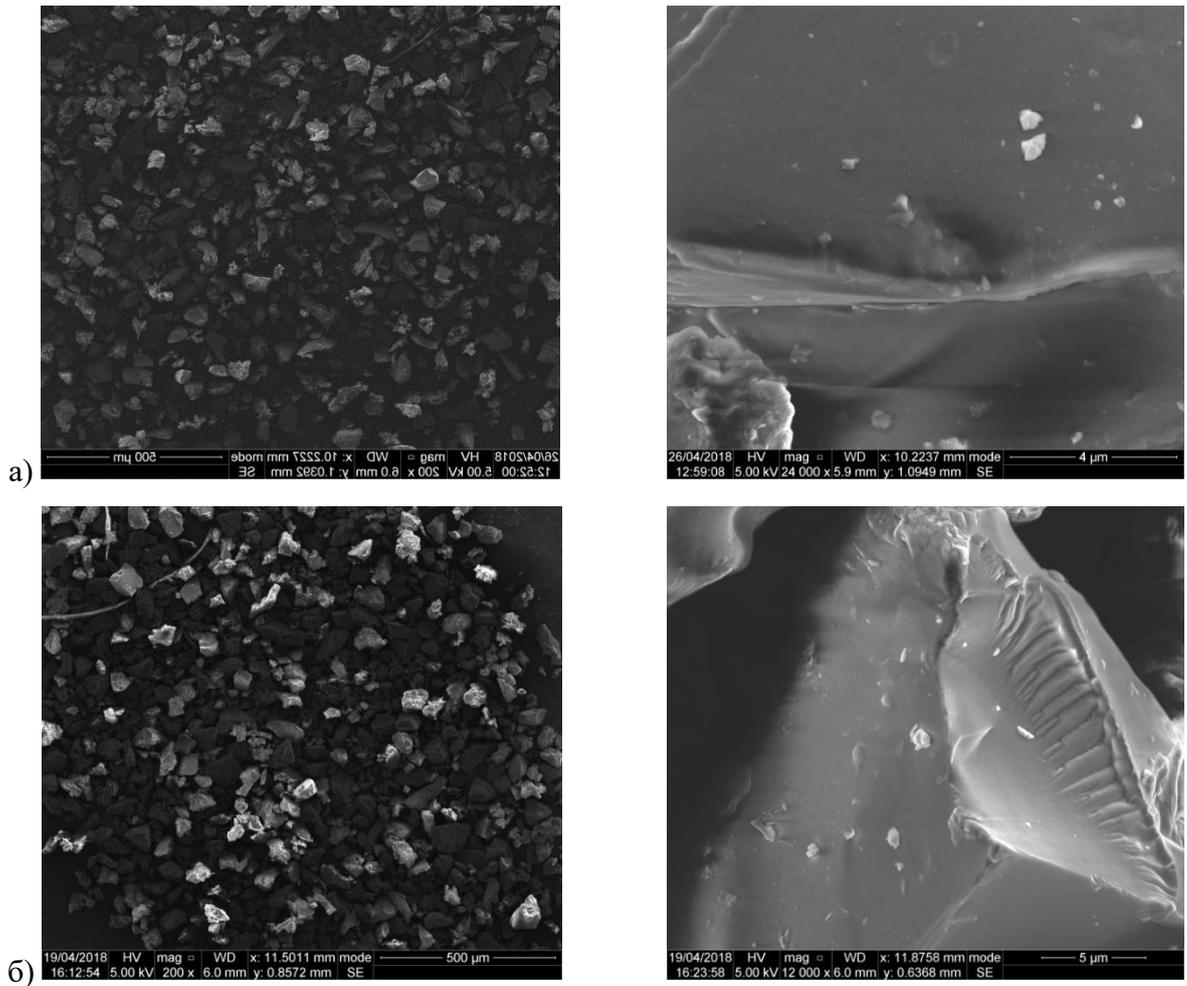


Рисунок 2.4 – Микрофотографии сорбентов (а – СЭПАС 0.5, б – СЭПАС 1.0) при 200-кратном и 12000-кратном увеличении

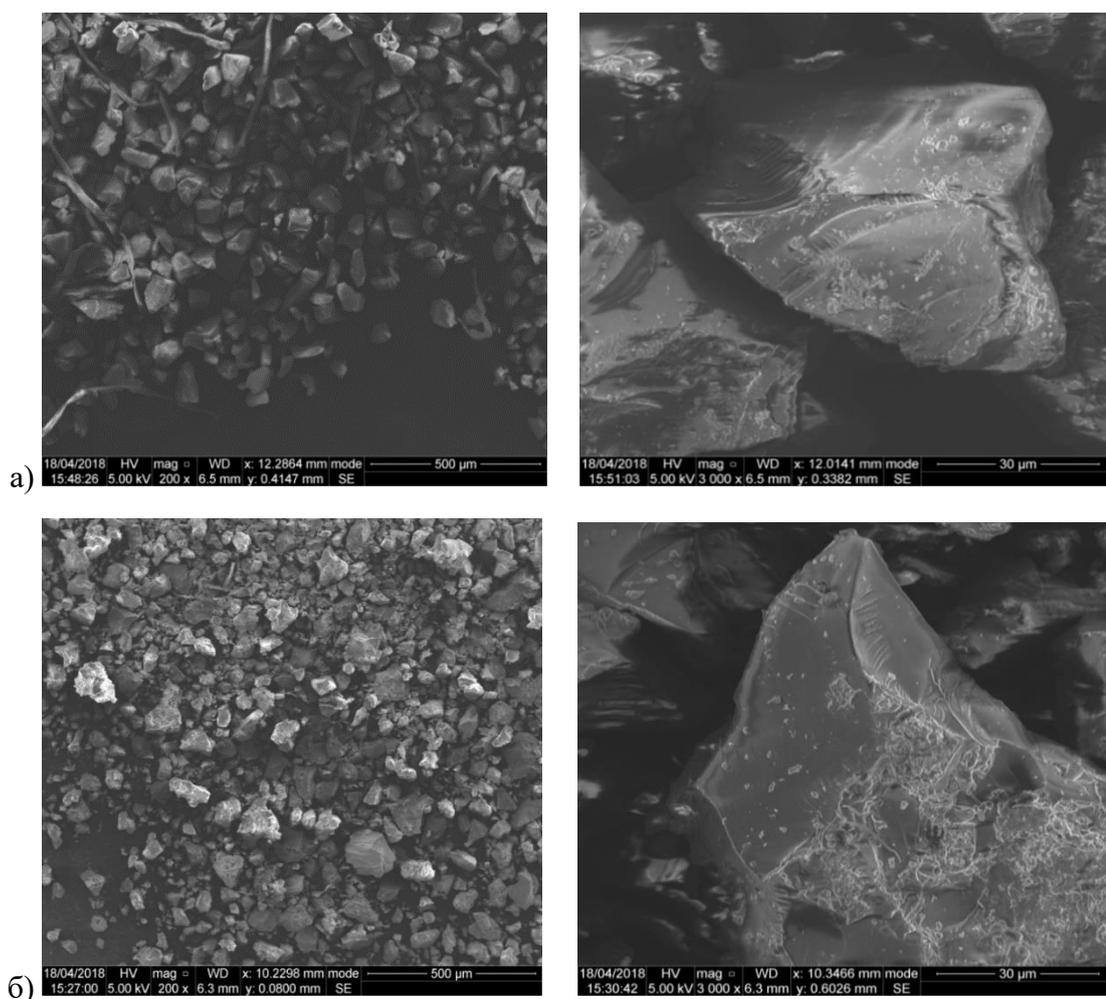


Рисунок 2.5 – Микрофотографии сорбентов ( а – СЭПАА 0.5, б – СЭПАА 1.0) при 200- и 3000-кратном увеличении

Показано, что исследуемые сульфозтилированные аминополимеры представляют собой непористые материалы, что позволяет предположить, что вклад физической сорбции будет минимальным.

Также в Институте органического синтеза УрО РАН проведено исследование термической устойчивости СЭПАС. Установлено, что материалы является термически устойчивым вплоть до 260 °С [152].

## 2.2 Методики приготовления растворов

Стандартные растворы ионов металлов (серебра (I), кальция (II), магния (II), бария (II), меди (II), никеля (II), кобальта (II), кадмия (II), цинка (II), стронция (II)) с молярной концентрацией 0.1 моль/дм<sup>3</sup> готовили растворением точных навесок азотнокислых солей из соответствующего реактива квалификации «х.ч.» в определенном объеме дистиллированной/деионизованной воды. Стандартизацию приготовленных растворов ионов металлов про-

водили методом комплексонометрического титрования с визуальной индикацией конечной точки титрования по методикам [155]. Рабочие растворы ионов металлов готовили разбавлением дистиллированной/деионизованной водой аликвотных частей стандартного раствора.

Вспомогательные растворы кислот и щелочей, буферные растворы, а также хлорида олова (II) в определенном объеме раствора хлороводородной кислоты готовили по соответствующим методикам [156].

Стандартные растворы хлорида платины (IV), палладия (II) и золота (III) с массовой концентрацией 1.0 мг/см<sup>3</sup> готовили растворением точной навески соответствующего металла в смеси концентрированных хлороводородной и азотной кислот по соответствующим методикам [156, 157].

### 2.3 Используемая аппаратура

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

ИК-спектры синтезированных аминополимеров получали на ИК-Фурье-спектрометре Thermo Nicolet 6700 с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения в ИОС УрО РАН.

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

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

Методом молекулярно-абсорбционной спектроскопии осуществляли определение концентрации ионов металлов в растворе на спектрофотометре «Unico–2800» с использованием кварцевых кювет с толщиной оптического слоя 1.0 см.

Методом пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии осуществляли определение концентрации ионов металлов в растворе на спектрометре Solaar M6 фирмы «Thermo Scientific».

Методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой осуществляли определение концентрации ионов металлов в растворе на спектрометре iCAP 6500 Duo фирмы «Thermo Scientific».

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

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

## **2.4 Методика атомно-эмиссионного определения концентрации ионов металлов с индуктивно-связанной плазмой**

Содержание ионов металлов в растворах до и после сорбции определяли на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой iCAP 6500 Duo фирмы Thermo Electron. Для этого предварительно строили градуировочный график по стандартным растворам ионов металлов с концентрациями 2.0 и 20.0 мг/см<sup>3</sup>, приготовленные из государственных стандартных образцов (ГСО). 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; золота – 202.8 нм.

## **2.5 Методика атомно-абсорбционного определения концентрации ионов металлов с пламенной атомизацией**

Содержание ионов металлов в растворах до и после сорбции определяли на атомно-абсорбционном спектрометре Solaar M6 фирмы Thermo Electron с атомизацией в пламени ацетилен-воздух. Для этого предварительно строили градуировочный график по стандартным растворам металла с концентрациями 1.0, 5.0, 10.0 мг/см<sup>3</sup>, приготовленные из ГСО.

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 палладия – 247.6 нм; для золота – 242.8 нм; для меди – 327.3 нм; для цинка – 206.2 нм; для серебра – 328.1 нм; для кобальта – 237.8 нм; для никеля – 231.6; нм для кадмия – 228.8 нм; для магния – 285.2 нм. В зависимости от необходимого интервала концентраций градуировки выбирали ширину поглощающего слоя.

## **2.6 Методика спектрофотометрического определения платины (IV)**

Содержание ионов платины (IV) в растворах до и после сорбции определяли на однолучевом спектрофотометре Unicо–2800. В ряд мерных колб вместимостью 50.0 см<sup>3</sup> вносили 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 10.0, 15.0 и 20.0 см<sup>3</sup> раствора платины (IV) с концентрацией

0.1 мг/см<sup>3</sup>. В каждую из колб приливали 5.0 см<sup>3</sup> концентрированной хлороводородной кислоты и 10.0 см<sup>3</sup> 1 моль/дм<sup>3</sup> раствора хлорида олова (II). Раствор сравнения содержал все перечисленные реагенты за исключением платины (IV). Объем растворов доводили дистиллированной водой до метки. Оптические плотности растворов измеряли на спектрофотометре Unico–2800 при  $\lambda=405$  нм относительно соответствующих растворов сравнения. Толщина кюветы составляла 1.0 см. Полученный градуировочный график представлен на рисунке 2.6.

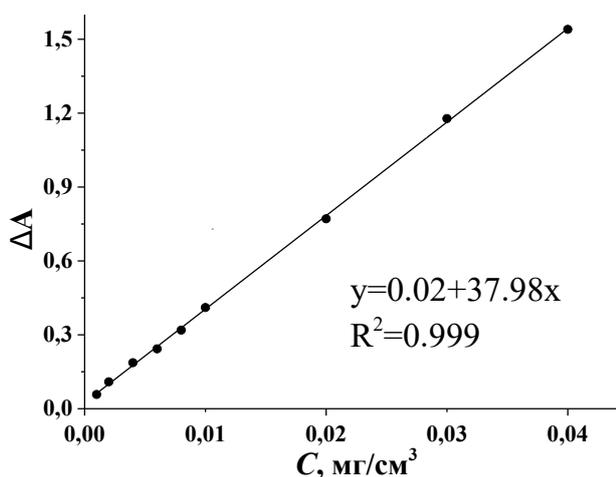


Рисунок 2.6 – Градуировочный график для спектрофотометрического определения концентрации ионов платины (IV) в виде комплекса с хлоридом олова (II), спектрофотометр Unico–2800,  $\lambda=405$  нм,  $l = 1.0$  см.

## 2.7 Методика проведения сорбционных экспериментов в статических условиях

Сорбцию ионов металлов на сульфэтилированных аминополимерах в статическом режиме при индивидуальном и совместном присутствии ионов металлов в растворе изучали методом ограниченного объема по следующей методике: в коническую колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> с сорбентом массой 0.0200 г добавляли 50.0 см<sup>3</sup> приготовленного раствора с заданным значением кислотности среды и содержащего сорбируемые ионы металлов. Системы оставляли при периодическом перемешивании в течение определенного промежутка времени, затем отделяли раствор от сорбента фильтрованием и определяли остаточную концентрацию ионов металлов в растворе методами атомной (методики 2.4 или 2.5) или молекулярной спектроскопии (методика 2.6).

Количество сорбированного иона металла определяли в соответствии с приведенным ниже выражением:

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

где  $C_0$  и  $C$  – концентрации ионов металлов в растворе до и после сорбции, соответственно, моль/дм<sup>3</sup>,  $a$  – сорбция иона металла, ммоль/г,  $V$  – объем раствора, дм<sup>3</sup>,  $m$  – масса сорбента, г.

Значение коэффициента распределения ( $D$ ) ионов металлов между раствором и сорбентом определяли в соответствии с приведенным ниже выражением:

$$D = \frac{C_0 - C}{C}. \quad (2.2)$$

Селективность комплексообразующих сорбентов по отношению к разным ионам выражали с помощью коэффициентов селективности  $K$ , которые равны отношению коэффициентов распределения ( $D$ ) ионов металлов ( $M_1$  и  $M_2$ ) между раствором и сорбентом:

$$K_{M_1/M_2} = D_{M_1}/D_{M_2}. \quad (2.3)$$

Исследование процесса десорбции ионов металлов с поверхности сорбентов проводили после стадии сорбции: сорбент после разделения фаз промывали деионизованной водой и высушивали при комнатной температуре. К высушенному сорбенту приливали 30.0 см<sup>3</sup> раствора элюента и оставляли при периодическом перемешивании. По прошествии определенного времени фазы разделяли фильтрованием, концентрацию ионов металлов в фильтрате определяли методами атомной (методики 2.4 или 2.5) или молекулярной спектроскопии (методика 2.6).

Степень десорбции ( $R_{dec}$ ) ионов металлов рассчитывали по формуле:

$$R_{dec} = \frac{C_{dec} \cdot V_{el}}{a \cdot g} \cdot 100\%, \quad (2.4)$$

где  $a$  – сорбция иона металла на единицу массы сорбента в состоянии равновесия, ммоль/г;  $m$  – масса сорбента, г;  $V_{el}$  – объем элюента, дм<sup>3</sup>;  $C_{dec}$  – концентрация иона металла в растворе, определенная после десорбции, ммоль/дм<sup>3</sup>.

## 2.8 Методика проведения сорбционных экспериментов в динамических условиях

Сорбцию ионов металлов на сульфоэтилированных аминополимерах в динамическом режиме при индивидуальном и совместном присутствии ионов металлов в растворе изучали следующим образом: раствор с определенным значением pH, содержащий ионы металлов, пропускали с различными скоростями через концентрирующий патрон ДИАПАК диаметром 0.5 см, внутрь которого предварительно помещали 20-100 мг сорбента. На выходе из патрона отбирали фильтрат порциями по 10.0 см<sup>3</sup> и определяли в них концентрацию ионов металлов методами атомно-абсорбционной (методика 2.5) или атомно-эмиссионной спектроскопии (методика 2.4). После сорбции ионов металлов на исследуемых материалах осуществляли десорбцию ионов металлов путем пропускания через патрон с сорбентом раствора элюента. Содержание ионов металлов в элюате определяли методами атомно-эмиссионной (методика 2.4) или атомно-абсорбционной (методика 2.5) спектроскопии.

## 2.9 Методика определения статической обменной емкости сорбентов по гидроксид-ионам

Для определения статической обменной емкости по гидроксид-ионам (СОЕ<sub>ОН<sup>-</sup></sub>) к навеске сорбента массой 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:

$$\text{СОЕ}_{\text{ОН}^-} = \frac{C(V_1 - V_2)}{m} \cdot \frac{V_0}{V_{al}}, \quad (2.5)$$

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

$V_{al}$  – объем аликвотной порции раствора хлороводородной кислоты, отобранной для титрования после контакта с сорбентом,  $5.0 \text{ см}^3$ ;  $m$  – масса навески сорбента,  $0.1000 \text{ г}$ .

## 2.10 Методика определения динамической обменной емкости сорбентов по гидроксид-ионам

Для определения динамической обменной емкости по гидроксид-ионам ( $\text{ДОЕ}_{\text{OH}^-}$ ) в патрон вносили навеску сорбента массой  $0.1000 \text{ г}$  и пропускали через патрон  $50.0 \text{ см}^3$   $0.0200 \text{ моль/дм}^3$  раствор хлороводородной кислоты со скоростью  $1 \text{ см}^3/\text{мин}$ . Выходящий раствор собирали в химические стаканы вместимостью  $50 \text{ см}^3$  порциями по  $10.0 \text{ см}^3$ , приливали  $20 \text{ см}^3$  дистиллированной воды и титровали  $0.0204 \text{ моль/дм}^3$  раствором гидроксида натрия. Величину ДОЕ рассчитывали по следующей формуле:

$$\text{ДОЕ}_{\text{OH}^-} = \frac{V_{\phi} \cdot C_0 - \sum(V_{\pi} \cdot C)}{m} \cdot 1000, \quad (2.6)$$

где  $\text{ДОЕ}_{\text{OH}^-}$  – 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,  $50.0 \text{ см}^3$ ;  $C_0$  – концентрация исходного раствора, моль/дм<sup>3</sup>;  $V_{\pi}$  – объем порции выходящего раствора,  $10.0 \text{ см}^3$ ;  $C$  – концентрация хлороводородной кислоты в порции выходящего раствора, моль/дм<sup>3</sup>;  $m$  – масса сорбента,  $0.1000 \text{ г}$ .

## 2.11 Методика исследования степени набухания сорбентов

Навески исследуемых сорбентов массой  $0.1000 \text{ г}$  помещали в предварительно взвешенный стакан. Открытый стакан с сорбентами помещали в эксикатор со стаканом воды. Через определенные промежутки времени взвешивали стакан с сорбентом. Степень набухания рассчитывали по формуле:

$$\alpha_{\text{н}} = \frac{m - m_0}{m_0}, \quad (2.7)$$

где  $\alpha_{\text{н}}$  – степень набухания;  $m$  – масса сорбента к моменту времени, г;  $m_0$  – исходная масса сухого сорбента, г.

## 2.12 Методика определения констант ионизации сульфэтилированных аминокполимеров

Константу ионизации функциональных групп сорбентов определяли методом отдельных навесок. Навески сорбента массой 0.0200 г помещали в мерные колбы вместимостью 50.0 см<sup>3</sup>, добавляли 5–10 см<sup>3</sup> 1 моль/дм<sup>3</sup> раствора хлорида калия и аликвотные порции раствора хлороводородной кислоты, доводили до метки дистиллированной водой и перемешивали. Через определенные промежутки времени измеряли значение рН каждого раствора. Считали, что равновесие установилось, если значение кислотности среды не менялось во времени. По результатам титрования строили кривые в координатах рН –  $V_{\text{титранта}}$ , см<sup>3</sup>,  $dpH/dV - V_{\text{титранта}}$ , см<sup>3</sup> и рассчитывали константы диссоциации с использованием программы ProtoFit [158] и модифицированного уравнения Гендерсона – Гассельбаха [159]:

$$pK_a = pH - n \lg \frac{f}{1-f}, \quad (2.8)$$

где рН – рН равновесного раствора,  $n$  – величина, характеризующая силу электростатического взаимодействия функциональных групп в сорбенте,  $f$  – степень оттитрованности, определенная из кривых титрования.

## ГЛАВА 3 НЕКОТОРЫЕ СВЕДЕНИЯ О СВОЙСТВАХ СУЛЬФОЭТИЛИРОВАННЫХ АМИНОПОЛИМЕРОВ

### 3.1 Изучение степени набухания и определение статической и динамической обменной емкости СЭПАС и СЭПАА по гидроксид-ионам

Наиболее распространенным методом определения степени набухания является весовой метод, который заключается во взвешивании образца до и после набухания и вычислении степени набухания  $\alpha_n$  по формуле 2.7 [160].

В настоящей работе определены степени набухания СЭПАС и СЭПАА. По результатам эксперимента построены зависимости степени набухания сорбентов от времени, которые приведены на рисунке 3.1.

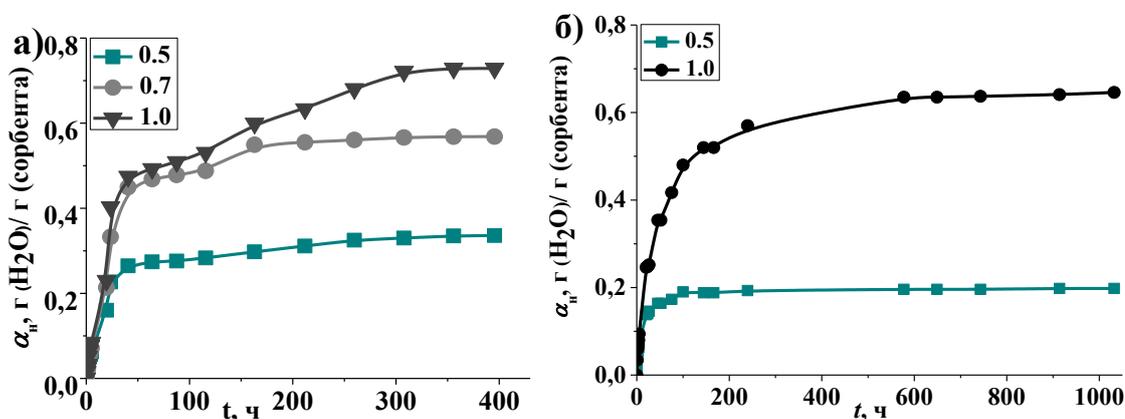


Рисунок 3.1 – Зависимость степени набухания аминополимеров с различными степенями сульфэтилирования от времени, а – СЭПАС; б – СЭПАА

Из рисунка 3.1 видно, что начиная с определенного времени степень набухания сорбентов становится постоянной. У различных сорбентов равновесная степень набухания устанавливается через различные промежутки времени. Для достижения равновесной степени набухания СЭПАС требуется около 3 недель, СЭПАА – около 4 недель.

Равновесное значение степени набухания СЭПАС 0.5, СЭПАС 0.7 и СЭПАС 1.0 в парах воды составляет 0.34, 0.57 и 0.73 г (H<sub>2</sub>O)/ г (сорбента), соответственно. Равновесное значение степени набухания СЭПАА 0.5 и СЭПАА 1.0 – 0.20 и 0.63 г (H<sub>2</sub>O)/ г (сорбента), соответственно. Из полученных данных видно, что степень набухания исследуемых сорбентов увеличивается с увеличением содержания гидрофильных сульфогрупп в их составе. Стоит отметить, что высокая степень набухания СЭПАС 1.0 и СЭПАА 1.0 может вызвать существенные трудности при проведении сорбции в динамических условиях.

В структуре СЭПАС и СЭПАА наряду с сильнокислотной сульфогруппой присутствуют слабоосновные аминогруппы, определяющие емкость сорбента по гидроксид-ионам. Для оценки количества аминогрупп, способных взаимодействовать с ионами металлов, определена емкость сорбентов по гидроксид-ионам в статических и динамических условиях. Статическую и динамическую емкость по гидроксид-ионам СЭПАС и СЭПАА с различными степенями модифицирования определяли в соответствии с методиками 2.7, 2.8. Результаты определения статической и динамической обменной емкости сорбентов по гидроксид-ионам представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Значения статической обменной емкости по гидроксид-ионам ( $COE_{OH^-}$ ) и динамической обменной емкости по гидроксид-ионам ( $DOE_{OH^-}$ ) сульфозетилованных аминокполимеров

Сорбент	СМ	Содержание N, ммоль/г (по данным элементного анализа)	$COE_{OH^-}$ , ммоль/г	$DOE_{OH^-}$ , ммоль/г
СЭПАС	0.5	6.71	2.32±0.01	2.06±0.01
	0.7	5.85	2.59±0.01	1.98±0.01
	1.0	5.40	2.30±0.01	2.01±0.01
СЭПАА	0.5	4.09	2.00±0.01	2.72±0.01
	1.0	2.86	1.37±0.01	2.67±0.01
СЭХ [33]	0.5	3.54	1.86	1.55
	1.0	3.16	1.46	1.37

Расхождение емкости сорбентов по данным элементного анализа и емкости, полученной экспериментально (см. табл. 3.1), объясняется тем, что в элементном анализе учитывается общее количество атомов азота амино- и иминогрупп. По сравнению с сорбентами на основе СЭХ [33] с той же степенью модифицирования СЭПАС и СЭПАА обладают большей емкостью по гидроксид-ионам в статических и динамических условиях. Это обусловлено меньшей массой структурного звена полиаминостирола и полиаллиламина по сравнению с хитозаном.

### 3.2 Определение констант ионизации функциональных групп СЭПАС и СЭПАА

Константы кислотной ионизации функциональных групп сорбента определяли по методике 2.9. В составе исследуемых сорбентов содержатся слабодиссоциирующие аминогруппы, вследствие чего достижение кислотно-основного равновесия характеризуется низкой скоростью, поэтому для получения кривых титрования СЭПАС и СЭПАА использовался метод отдельных навесок [161]. По полученным данным построены кривые потенциометрического титрования СЭПАС и СЭПАА раствором хлороводородной кислоты, на которых наблюдается один скачок, который соответствует протонированию первичных и вторичных аминогрупп в составе сорбентов (см. рисунки 3.2–3.3). Положение к. т. т. определяли по дифференциальным кривым титрования.

Расчёт констант кислотной ионизации аминогрупп в составе сорбента проводили с помощью: модифицированного уравнения Гендерсона – Гассельбаха и программы ProtoFit. Модифицированное уравнение Гендерсона – Гассельбаха является эмпирическим и не учитывает такие параметры, как площадь поверхности сорбента, ионная сила раствора, масса навески, концентрация титранта, температура, заряд иона, что является недостатком данного способа расчета. Программа ProtoFit позволяет как рассчитывать непосредственно показатели констант ионизации, с учетом всех перечисленных выше параметров системы, так и строить различные графические зависимости: кривые титрования, зависимость количества сорбированных ионов от pH [158].

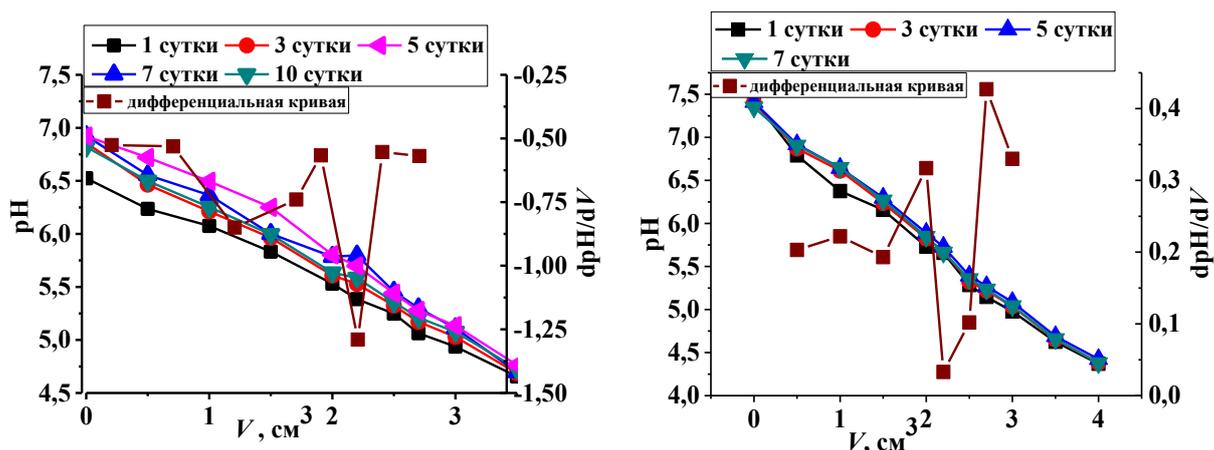


Рисунок 3.2 – Кривые потенциометрического титрования СЭПАС 0.5 и СЭПАС 1.0 раствором хлороводородной кислоты ( $0.0104 \text{ моль/дм}^3$ ), зарегистрированные через разные промежутки времени.  $\mu(\text{KCl}) = 0.2 \text{ моль/дм}^3$

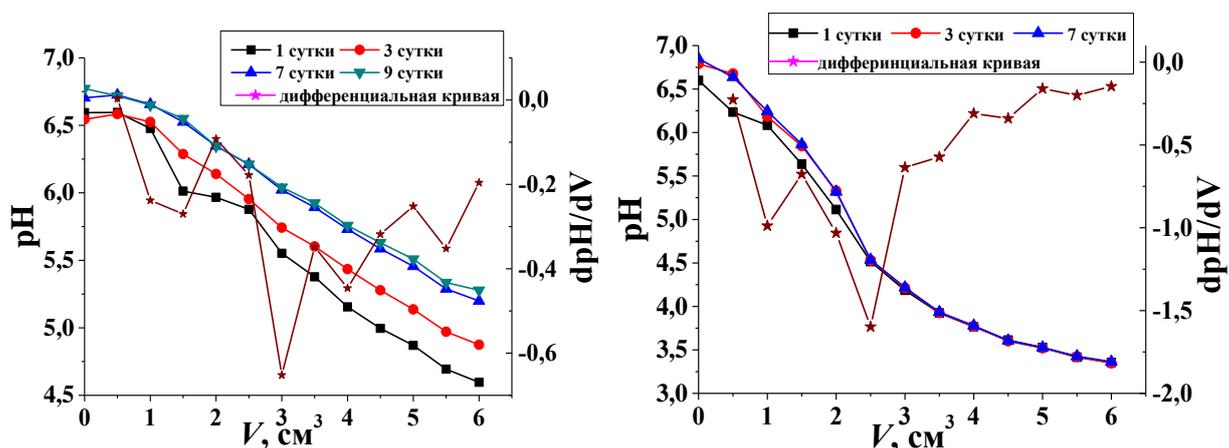


Рисунок 3.3 – Кривые потенциметрического титрования СЭПАА 0.5 и СЭПАА 1.0 раствором хлороводородной кислоты ( $0.0109 \text{ моль/дм}^3$ ), зарегистрированные через разные промежутки времени и дифференциальная кривая, зарегистрированная на 7 сутки.  $\mu(\text{KCl})=0.2 \text{ моль/дм}^3$

Значения  $pK_a$  аминогрупп в составе сорбентов были усреднены с помощью построения графиков в координатах модифицированного уравнения Гендерсона–Гассельбаха, в качестве примера на рисунке 3.3 приведена зависимость, полученная для СЭПАС 0.5.

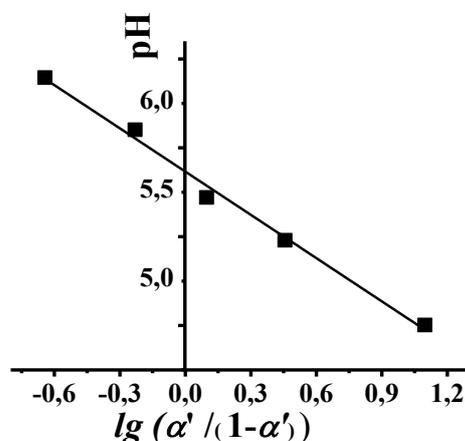


Рисунок 3.4 – График в координатах модифицированного уравнения Гендерсона – Гассельбаха для СЭПАС 0.5

Вследствие высокой плотности зарядов в фазе сорбента следует ожидать, что концентрация электролита во внутреннем растворе ионообменного материала будет больше, чем во внешнем растворе. Изменение конфигурации матрицы с ростом степени ионизации функциональных групп вызывает увеличение давления, оказываемого матрицей на компоненты фазы ионита, что приводит к неравенству концентраций ионов водорода (и, следовательно, значений pH) в фазе сорбента и раствора [159]. Исходя из вышесказанного можно сделать вы-

вод, что в процессе титрования полиэлектролитов  $pK_a$  может меняться из-за изменения зарядов в цепи.

Так как исследуемые аминополимеры изначально получены в виде натриевых солей, в данных условиях определить  $pK_a$  сильнокислотных сульфогрупп невозможно. Стоит отметить, что в составе исследуемых материалов имеются как первичные, так и вторичные аминогруппы, связанные с сульфоэтильными фрагментами. В случае исследуемых сорбентов  $pK_a$  первичных аминогрупп СЭПАС не отличаются на 3 и больше единицы от  $pK_a$  вторичных аминогрупп, поэтому определить их концентрацию невозможно.

Также  $pK_a$  аминогрупп в составе сульфоэтилированных полиаминостирола и полиаллиламина зависит от используемого фонового электролита и ионной силы раствора. При повышении ионной силы раствора величина констант кислотной ионизации увеличивается [162]. Поэтому определение показателя кислотной ионизации проводили при постоянной ионной силе на фоне индифферентного электролита KCl.

Значения констант ионизации для сорбентов с различной степенью замещения атомов водорода аминогруппы, рассчитанные двумя способами, представлены в таблице 3.2. Полученные константы ионизации являются кажущимися, т. к. при измерении pH системы обычно исходят из предположения, что в состоянии равновесия кислотность в фазе сорбента и во внешнем растворе одинакова.

Таблица 3.2 – Значения показателей констант ионизации аминогрупп в составе СЭПАС и СЭПАА с различными CM, рассчитанные по модифицированному уравнению Гендерсона–Гассельбаха и при помощи программы ProtoFit.  $\mu(KCl)=0.04$  моль/дм<sup>3</sup>,  $T=22\pm 2^\circ C$

Сорбент	CM	$pK_a$ по модифицированному уравнению Гендерсона-Гассельбаха	$pK_a$ по программе ProtoFit
СЭПАС	0.5	6.00±0.02	6.43±0.03
	0.7	6.10±0.01	6.33±0.02
	1.0	6.30±0.03	5.66±0.01
СЭПАА	0.5	6.49±0.01	5.91±0.01
	1.0	6.01±0.02	5.17±0.03

Значения показателей констант кислотной ионизации исследуемых сорбентов, рассчитанные с помощью модифицированного уравнения Гендерсона – Гассельбаха, близки между собой.  $pK_a$  аминогрупп СЭПАС и СЭПАА, рассчитанные с помощью программы ProtoFit, наиболее точно описывают изменения свойств сорбентов при увеличении количества сульфоэтильных групп в их составе, поскольку в данном случае при расчете учитываются усло-

вия титрования. Таким образом, при увеличении степени модифицирования сорбентов основность аминогрупп уменьшается, что связано с отрицательным индуктивным эффектом со стороны сульфэтильных групп.

Ранее на кафедре аналитической химии и химии окружающей среды института естественных наук и математики УрФУ исследованы кислотно-основные свойства других сульфэтилированных аминополимеров. Установлено, что в случае СЭХ с ростом степени модифицирования от 0.3 до 1.0  $pK_a$ , рассчитанные с использованием программы ProtoFit, уменьшаются от 6.48 до 6.45 [1], а в случае СЭПЭИ с увеличением степени модифицирования от 0.34 до 0.74  $pK_a$  увеличивается от 6.37 до 6.72 [2]. Таким образом, с одной стороны, сорбенты на основе хитозана, ПАС И ПАА характеризуются общей закономерностью уменьшения основности аминогрупп с ростом степени модифицирования, с другой стороны, сравнивая значения  $pK_a$  различных сорбентов, можно заметить, что природа аминополимерной матрицы значительно влияет на их кислотно-основные свойства. В целом наименьшей основностью по сравнению с другими сульфэтильными аминополимерами обладают аминогруппы в составе СЭПАА 1.0, что определяет потенциально наиболее высокую селективность данного сорбента.

Сравнивая величины  $pK_a$  сульфэтилированных полиаминоэтиленов и полиаллиламинов с литературными данными для немодифицированных полиаминоэтиленов ( $pK_a$  7.44) [163] и полиаллиламинов ( $pK_a$  7.0) [164], можно заметить, что исследуемые в работе материалы принимают более низкие значения. Это связано с появлением в составе полимера дополнительных электроноакцепторных сульфэтильных групп.

Значения  $pK_a$  N-(2-карбоксиитил)-полиаллиламина, N-(2-карбоксиитил)-аминополистирола, N-(2-карбоксиитил)-аминометилполистирола, измеренные в работе [73], составляют 7.06, 7.07, 7.37, соответственно. Если сравнить кислотно-основные свойства СЭПАС и СЭПАА со свойствами карбоксиитилированных аминополимеров, то можно отметить, что значения  $pK_a$  для данных материалов значительно выше, чем для сульфэтилированных аминополимеров. Это связано со значительным отрицательным индуктивным эффектом со стороны сульфогруппы.

Мономерным аналогом исследуемых сорбентов является таурин – 2-аминоэтансульфоновая кислота. По сравнению с таурином  $pK_a$  аминогрупп в составе которого равен 8.93 [165], функциональные группы в составе СЭПАС и СЭПАА отличаются значительно меньшей основностью. Это обстоятельство объясняется взаимным отталкиванием протонированных аминогрупп в составе модифицированных аминополимеров в процессе титрования.

## ГЛАВА 4 СОРБЦИЯ ИОНОВ ПЕРЕХОДНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ СЛОЖНЫХ СИСТЕМ СУЛЬФОЭТИЛИРОВАННЫМИ АМИНОПОЛИМЕРАМИ

### 4.1 Влияние степени сульфэтилирования полиаминостирола и полиаллиламина на селективность сорбции ионов переходных и щелочноземельных металлов из многокомпонентных растворов в статических условиях

Значение кислотности среды является одним из важнейших параметров при сорбционном извлечении ионов металлов из раствора. Кислотность среды определяет, во-первых, форму исследуемого иона металла в растворе, во-вторых – состояние функциональных групп сорбента. Таким образом, варьирование рН раствора в ряде случаев позволяет значительным образом влиять на степень и селективность извлечения аналита. Для изучения сорбционных свойств комплексообразующих сорбентов по отношению к ионам металлов широко используют различные буферные растворы (аммиачный [166], ацетатный [167], аммиачно-ацетатный [168], боратный [169], цитратный [170], фосфатный [171]). Компоненты таких растворов действуют как дополнительные комплексообразующие агенты по отношению к ионам металлов, препятствуя выпадению их в осадок в виде гидроксидов или каких-либо других малорастворимых соединений. Для исследования сорбции ионов серебра (I) наиболее подходящими являются аммиачно-ацетатный и аммиачный буферные растворы, поскольку данный ион образует устойчивые аммиакаты [47].

Сорбция ионов меди (II), серебра (I), кадмия (II), никеля (II), цинка (II), кобальта (II), стронция (II) кальция (II), магния (II), бария (II) сульфэтилированными полиаминостиролами с различными СМ исследована в соответствии с методикой 2.7 из аммиачно-ацетатного (см. рисунок 4.1) и аммиачного (см. рисунок 4.2) буферных растворов.

При исследовании селективности СЭПАС по отношению к ионам переходных и щелочноземельных металлов в аммиачно-ацетатном буферном растворе, установлено, что исследуемые сорбенты в наибольшей степени извлекают ионы серебра (I) в интервале рН 5.5–7.5. Ионы меди (II) при этом оказывают наибольшее мешающее влияние. Сорбция остальных ионов металлов незначительна. Коэффициенты селективности  $K_{Ag(I)/Cu(II)}$  СЭПАС в аммиачно-ацетатном буферном растворе приведены в таблице 4.1.

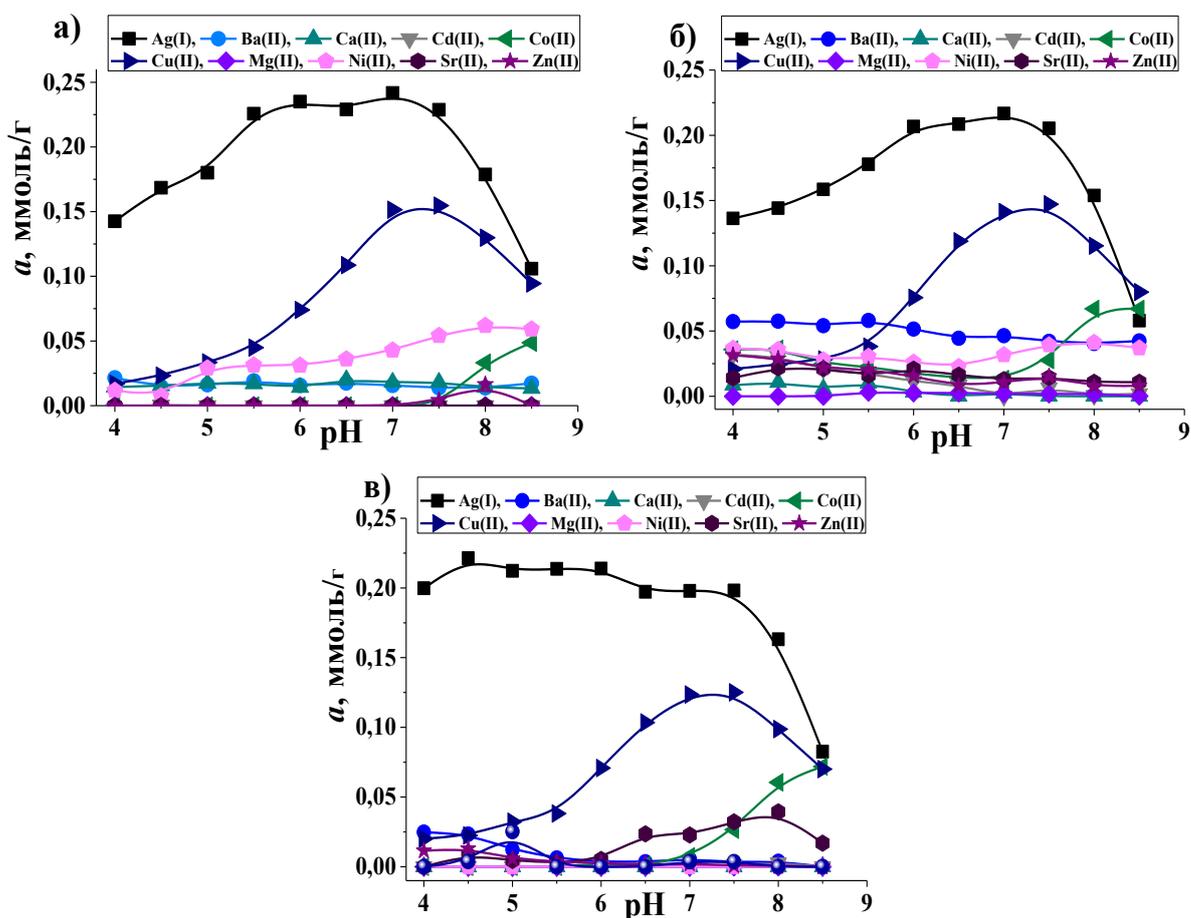


Рисунок 4.1 – Извлечение ионов металлов СЭПАС (а – СЭПАС 0.5, б – СЭПАС 0.7, в – СЭПАС 1.0) в зависимости от рН. Аммиачно-ацетатный буферный раствор.  $C_0(\text{Me})=1 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>

Таблица 4.1 – Влияние степени модифицирования СЭПАС на его селективные свойства в аммиачно-ацетатном буферном растворе

СМ	$K_{\text{Ag(I)/Cu(II)}}$				
	рН 5.5	рН 6.0	рН 6.5	рН 7.0	рН 7.5
0.5	34.7	30.8	23.2	26.2	9.8
0.7	33.9	69.1	47.0	24.2	9.7
1.0	213	268	11.5	8.3	7.4

Установлено, что  $K_{\text{Ag(I)/Cu(II)}}$  СЭПАС принимают наибольшие значения при рН 6.0. При данном значении кислотности наблюдается закономерность увеличения селективности сорбции ионов серебра (I) с увеличением степени сульфэтилирования полиаминостирола. Так, значения коэффициентов селективности при рН 6.0 возрастают от 30.8 до 268 при увеличении степени сульфэтилирования от 0.5 до 1.0. В разделе 3.2 установлено, что с увеличением степени сульфэтилирования полиаминостирола основность аминогрупп в его составе

уменьшается. Это обстоятельство приводит к ослаблению устойчивости комплексов, образуемых серебром (I) и медью (II) с функциональными группами сорбентов, что в соответствии с известным принципом достижения высокой селективности [172] приводит к дифференцированию свойств СЭПАС по отношению к исследуемым ионам металлов.

Исследование сорбции ионов металлов из аммиачного буферного раствора (см. рисунок 4.2) СЭПАС показало, что в диапазоне pH 5.5–7.5 в наибольшей степени исследуемыми материалами извлекаются серебро (I) и медь (II). Помимо данных ионов при pH > 7.0 в значительной степени СЭПАС также сорбируются никель (II), барий (II) и кадмий (II).

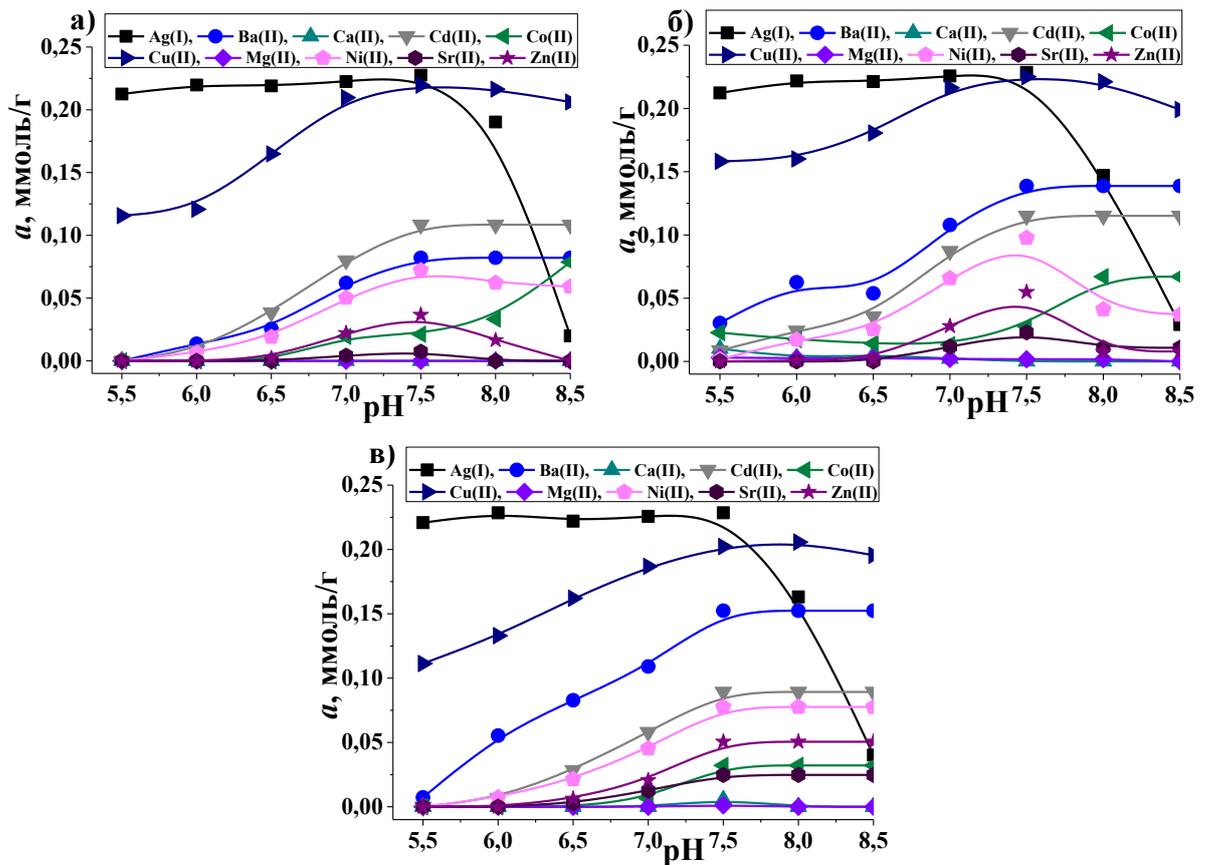


Рисунок 4.2 – Извлечение ионов металлов СЭПАС (а – СЭПАС 0.5, б – СЭПАС 0.7, в – СЭПАС 1.0) в зависимости от pH. Аммиачный буферный раствор.  $C_0(\text{Me})=1 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>

Из данных, приведенных в таблице 4.2, видно, что коэффициенты селективности  $K_{\text{Ag(I)/Cu(II)}}$  СЭПАС в аммиачном буферном растворе с увеличением степени модифицирования изменяются немонотонно. Однако в целом тенденция увеличения селективности сорбции серебра (I) с увеличением степени сульфэтилирования полиаминостирола сохраняется. Наибольшая селективность сорбции серебра (I) достигается при pH 6.0–6.5.

Анализируя полученные зависимости сорбции ионов металлов от pH, полученные в различных средах, можно отметить, что в аммиачном буферном растворе СЭПАС выступает

как сорбент для группового извлечения меди (II) и серебра (I), а в аммиачно-ацетатном – проявляет большую селективность по отношению к серебру (I). Это обстоятельство может быть связано с более высокой концентрацией аммиака в аммиачном буферном растворе и как следствие возможностью образования устойчивых смешаннолигандных комплексов с участием функциональных групп СЭПАС, аммиака и меди (II) в фазе сорбента.

Таблица 4.2 – Влияние степени модифицирования СЭПАС на его селективные свойства в аммиачном буферном растворе

СМ	$K_{Ag(I)/Cu(II)}$				
	pH 5.5	pH 6.0	pH 6.5	pH 7.0	pH 7.5
0.5	20.1	24.0	27.6	11.5	12.7
0.7	10.4	16.3	42.6	27.4	14.7
1.0	54.4	118.9	74.5	51.0	26.5

Обращает на себя внимание тот факт, что из аммиачного буферного раствора СЭПАС наряду с серебром (I) и медью (II) в значительной степени извлекаются ионы бария (II), кадмия (II) и никеля (II).

Это может объясняться следующими причинами. Щелочноземельные металлы относятся к А-катионам, которые образуют устойчивые комплексы с кислородсодержащими лигандами. Известно, что медь (II), серебро (I), кобальт (II), цинк (II), никель (II), кадмий (II), относящиеся к Б-катионам и ионам переходных металлов, образуют устойчивые комплексы с реагентами, в состав функциональных групп которых входят донорные атомы серы и азота [173]. Функциональные группы сульфозетилованных полиаминоэтиленов содержат в своем составе донорные атомы кислорода и азота.

Таким образом, теоретически, образование устойчивых комплексов может протекать как с А-, так и с Б-катионами.

Мешающее влияние со стороны бария (II) может объясняться его сорбцией за счет взаимодействия с сульфогруппой в составе СЭПАС: известно, что данный катион образует малорастворимые сульфаты. Это заключение подтверждается возрастанием сорбции бария (II) с увеличением степени сульфозетилирования полиаминоэтилена. Кадмий (II) по классификации Пирсона [174], как и серебро (I), является «мягкой кислотой», следовательно, устойчивость образуемых им в фазе сорбента комплексов возрастает с уменьшением электроотрицательности донорного атома азота. Для характеристики устойчивости комплексов переходных металлов с органическими реагентами, содержащими донорные атомы азота и кислорода, также можно использовать ряд, составленный Ирвингом и Уильямсом [175, 176],

которые показали, что устойчивость комплексов ионов двухвалентных металлов со многими лигандами, содержащими донорные атомы азота, серы и кислорода, обычно изменяется в ряду:  $Mn^{2+} < Fe^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+} > Zn^{2+}$ . В этой последовательности никель (II) располагается сразу после меди (II), что объясняет значительное мешающее влияние с его стороны на сорбцию рассматриваемых катионов.

Зависимости, характеризующие влияние кислотности аммиачно-ацетатного буферного раствора, на извлечение ионов меди (II), серебра (I), кадмия (II), никеля (II), цинка (II), кобальта (II), стронция (II) кальция (II), магния (II), бария (II) СЭПАА при их совместном присутствии в растворе, представлены на рис. 4.3.

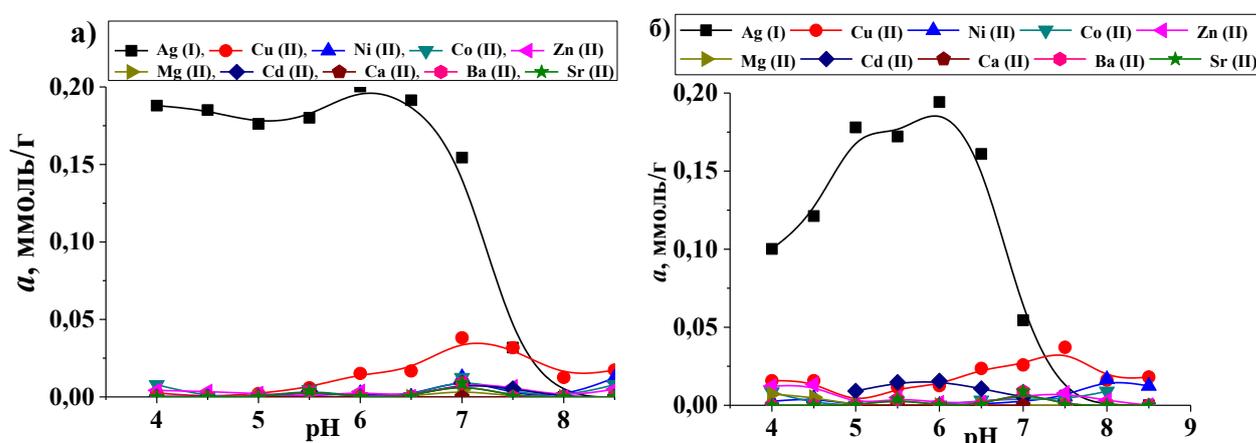


Рисунок 4.3 – Извлечение ионов металлов СЭПАА (а – СЭПАА 0.5, б – СЭПАА 1.0) в зависимости от рН. Аммиачно-ацетатный буферный раствор.  $C_0(Мe)=1 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>

Установлено, что исследуемые сорбенты в наибольшей степени извлекают ионы серебра (I) из аммиачно-ацетатного буферного раствора в интервале рН 4.0–7.0. Наибольшее мешающее влияние при этом оказывают ионы меди (II). Сорбция остальных ионов металлов в значительной степени подавляется. При различных значениях кислотности среды рассчитаны коэффициенты селективности  $K_{Ag(I)/Cu(II)}$  СЭПАА (таблица 4.3).

Таблица 4.3 – Влияние степени модифицирования СЭПАА на его селективные свойства в аммиачно-ацетатном буферном растворе

СМ	$K_{Ag(I)/Cu(II)}$					
	рН 4.5	рН 5.0	рН 5.5	рН 6.0	рН 6.5	рН 7.0
0.5	$\gg 10^3$	443	173	93	79	12
1.0	15	$\gg 10^3$	262	130	16	2.9

Из данных, приведенных в таблице 4.3, видно, что с увеличением степени сульфэтилирования СЭПАА коэффициенты селективности  $K_{Ag(I)/Cu(II)}$  увеличиваются в интервале pH 5.0–6.0. В частности, понижение основности атома азота аминогруппы приводит к понижению устойчивости комплексных соединений, образующихся в фазе сорбента и, как следствие, дифференцированию свойств по отношению к ионам металлов.

Подводя итог исследованию свойств сульфэтилированных сорбентов на основе полиаминостирола и полиаллиламина, можно сделать следующие выводы. С одной стороны, СЭПАС и СЭПАА обладают схожими селективными свойствами и характеризуются общей закономерностью возрастания селективности сорбции серебра (I) в присутствии меди (II) с ростом степени модифицирования. С другой – СЭПАА отличается меньшей степенью извлечения меди (II) и, как следствие, существенно большими значениями коэффициентов селективности  $K_{Ag(I)/Cu(II)}$ . Это обстоятельство объясняется несколькими факторами. Во-первых, СЭПАА обладает наименее низкой основностью аминогрупп по сравнению с СЭПАС. Во-вторых, с учетом того, что ионы металлов, как правило, координируют несколько функциональных групп сорбента, возможность эффективного связывания сорбентом ионов металла зависит от способности полимерной матрицы к определенной пространственной ориентации функциональных групп [177]. Вероятно, что расположение аминогруппы в составе элементарного звена СЭПАА наиболее благоприятно для формирования линейных комплексных соединений с ионами серебра (I). Очевидно, что значительный вклад в селективность сорбции серебра (I) СЭПАА вносит более значительная по сравнению с СЭПАС гибкость полимерной матрицы сорбента и возможность формирования комплексов с серебром (I) требуемой геометрии.

Ранее на кафедре аналитической химии и химии окружающей среды ИЕНиМ УрФУ исследованы свойства сорбентов на основе сульфэтилированных хитозана (СЭХ) и полиэтиленimina (СЭПЭИ) с различными степенями модифицирования [1, 2]. Значения коэффициентов селективности сорбции серебра (I) по сравнению с медью (II) различными сульфэтилированными аминополимерами обобщены в таблице 4.4.

Из данных таблицы 4.4 видно, что исследуемые в настоящей работе сорбенты характеризуются значительно большей селективностью сорбции серебра (I) из растворов сложного состава по сравнению с СЭХ [1] и СЭПЭИ [178]. В случае СЭХ меньшая селективность извлечения ионов серебра (I) может объясняться наличием в его составе гидроксильных групп, отвечающих за дополнительное извлечение ионов меди (II) по сравнению с СЭПАС и СЭПАА. В случае СЭПЭИ меньшая селективность извлечения ионов серебра (I) связана с тем, что в его составе функциональные группы расположены наиболее благоприятно для

взаимодействия с двухзарядными ионами переходных металлов, образующими плоскоквадратные и октаэдрические комплексы.

Таблица 4.4 – Коэффициенты селективности сорбции ионов серебра (I) относительно ионов меди (II) сульфозетилированными аминополимерами из аммиачно-ацетатных буферных растворов

pH	$K_{Ag(I)/Cu(II)}$							
	СМ СЭПАС		СМ СЭПАА		СМ СЭХ [1]		СМ СЭПЭИ [2]	
	0.5	1.0	0.5	1.0	0.3	1.0	0.34	0.74
4.0	-	-	-	-	-	-	10	0.43
4.5	-	-	$\gg 10^3$	15	-	-	5.8	1.4
5.0	-	-	443	$\gg 10^3$	-	-	1.4	1.6
5.5	34.7	213	173	262	-	-	1.4	3.1
6.0	30.8	268	93	130	1.8	16.6	0.63	7.1
6.5	23.2	11.5	79	16	1.3	20	0.47	10
7.0	26.2	8.3	12	2.9	3.0	17.3	-	-
7.5	9.8	7.4	-	-	-	-	-	-

Примечание. Прочерк в таблице означает, что в данных условиях исследования не проводились.

Сравнение полученных данных с литературными осложняется тем обстоятельством, что в большинстве случаев сорбция серебра (I) исследуется из растворов, содержащих лишь 1-4 сопутствующих иона металла. В таблице 4.5 обобщены данные о сорбции серебра (I) из растворов в присутствии ряда сопутствующих ионов металлов сорбентами, предложенными за последние 10 лет.

По своим селективным характеристикам исследуемые сорбенты в наибольшие степени модифицирования – СЭПАА 1.0 и СЭПАС 1.0 – превосходят подавляющее большинство материалов, описанных в таблице 4.5. Высокой селективностью по отношению к серебру (I) обладает аминопропилполисилоксан, модифицированный дибензо-18-краун-6 [23]. Однако в отличие от органических сорбентов материалы на основе оксида кремния обладают известным недостатком: они склонны к гидролизу в сильноокислых и сильнощелочных средах. С высокой степенью селективности серебро (I) извлекают также полиглицидилметакрилатом, модифицированным тритиоциануровой кислотой [179], и карбоксиметилхитозаном, модифицированным тиомочевинной с молекулярными отпечатками извлекаемого иона [180]. Однако селективные свойства этих материалов охарактеризованы только при исследовании

сорбции из бинарных растворов. Как поведут себя эти материалы в более сложных по составу растворах, авторами не обсуждается.

Таблица 4.5 – Коэффициенты селективности сорбции ионов серебра (I) относительно некоторых сопутствующих ионов металлов различными сорбентами

Сорбент	Ион металла	$K_{Ag(I)/Me}$	Литература
Аминопропилполисилоксан, модифицированный дибензо-18-краун-6	Cu (II)	240	[23]
	Pb (II)	302	
	Zn (II)	135	
Гибридный сорбент, полученный смешением карбоксиметилцеллюлозы, карбоксиметилхитозана и стиролсульфоната натрия под действием гамма-излучения	Cu (II)	5.43	[181]
	Co (II)	7.32	
	Ni (II)	5.17	
	Zn (II)	6.29	
	Cd (II)	6.78	
Хлорметилированный полистирол, модифицированный 3-меркаптотриазиновой смолой	Cu (II), Ni (II), Cr (III), Pb (II)	11.3-12.4	[48]
	Zn (II)	10.4	
	Cu (II)	1.5	
	Co (II), Ni (II)	0.40-0.50	
Полимер с молекулярными отпечатками серебра (I), полученный осадительной полимеризацией 2-винилпиридина с использованием диметакрилата этиленгликоля (сшивка), 2,2'-азобисизобутиронитрила (инициатор) и 2-пиколиновой кислоты в качестве лиганда, образующего комплексы с серебром	Cu (II)	16.7	[182]
	Ni (II)	20.9	
	Co (II)	27.0	
	Zn (II)	11.0	
	Cd (II)	13.5	
Двойной гидроксид, модифицированный серу- и азот-содержащими углеродными квантовыми точками	Cu (II)	$3.8 \cdot 10^4$	[183]
	Hg (II)	163	

Мономерным аналогом исследуемых сульфэтилированных аминополимеров является таурин (2-аминоэтансульфоновая кислота). Ранее установлено, что наиболее прочные комплексы с таурином образуют ионы меди (II) и серебра (I) [165]. Данное обстоятельство подтверждает, что селективные свойства исследуемых полиаминостиролов и полиаллилами-

нов с различными степенями сульфэтилирования коррелируют с константами устойчивости комплексов ионов металлов с таурином, функциональные группы которого содержатся в исследуемых материалах.

Таким образом, показано, что исследуемые сорбенты являются перспективными материалами для селективного извлечения серебра (I) из растворов сложного состава. Для дальнейшего изучения кинетики сорбции нами выбраны условия, отвечающие наибольшей избирательности извлечения: аммиачно-ацетатный буферный раствор с рН 6.0 для СЭПАС, с рН 5.0 – для СЭПАА.

#### **4.2 Кинетика сорбции ионов переходных и щелочноземельных металлов при их совместном присутствии в аммиачно-ацетатном буферном растворе СЭПАС и СЭПАА с различными степенями модифицирования**

Одной из наиболее важных характеристик любого сорбционного материала, в значительной степени, определяющей возможность его практического использования, является скорость достижения равновесия при извлечении ионов металлов из водных растворов. Как известно [184, 185], на скорость сорбции могут влиять различные факторы, такие как скорость перемешивания раствора, диаметр гранул сорбента, структура и степень сшивки полимерной матрицы сорбента, степень набухания, концентрация исходного раствора и его температура. Применительно к исследуемым сорбентам одним из важных факторов, влияющих на скорость установления равновесия в системе «сорбент – ион металла», является структура полимерной матрицы и, как следствие, степень набухания сорбента. Определенная математическая обработка кинетических кривых позволяет установить механизм протекания сорбции, выявить лимитирующие стадии процесса [37].

Полученные в соответствии с методикой 2.7 кинетические кривые сорбции ионов меди (II), серебра (I), кадмия (II), никеля (II), цинка (II), кобальта (II), стронция (II) кальция (II), магния (II), бария (II) сорбентами на основе полиаминостирола и полиаллиламина приведены на рис. 4.4 и 4.5, соответственно.

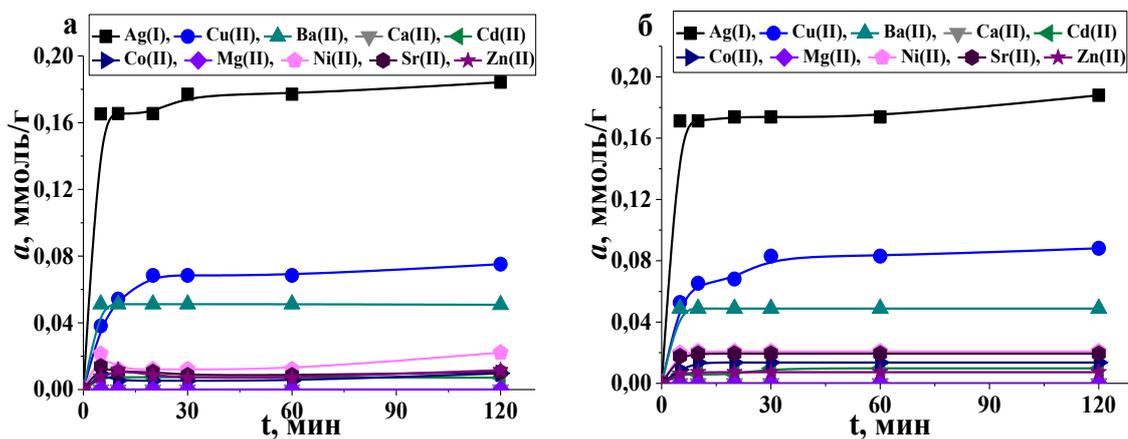


Рисунок 4.4 – Интегральные кинетические кривые сорбции ионов металлов СЭПАС (а – СЭПАС 0.5, б – СЭПАС 1.0) при их совместном присутствии в аммиачно-ацетатном буферном растворе, pH 6.0.  $C_0(\text{Me})=1 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>

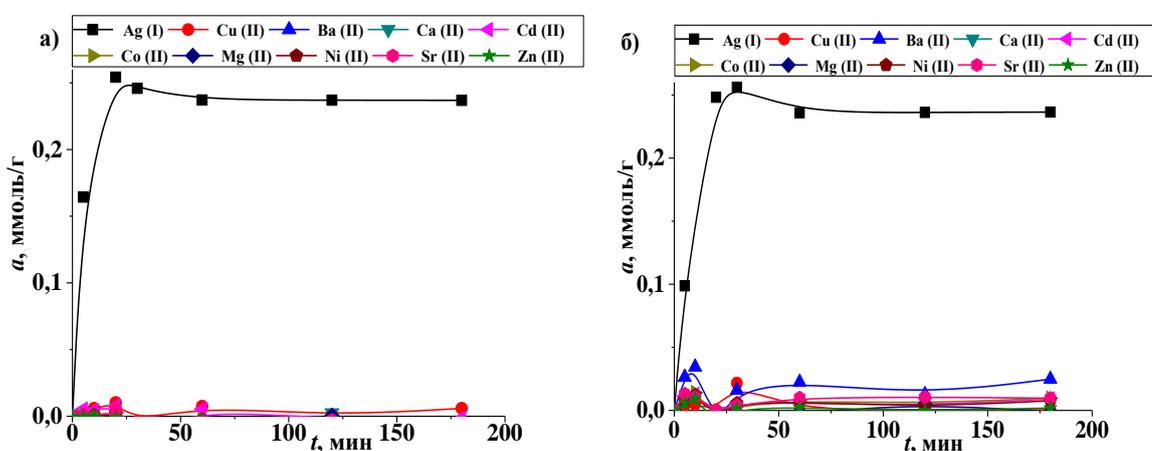


Рисунок 4.5 – Интегральные кинетические кривые сорбции ионов металлов СЭПАА (а – СЭПАА 0.5, б – СЭПАА 1.0) при их совместном присутствии в аммиачно-ацетатном буферном растворе, pH 5.0.  $C_0(\text{Me})=1 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>

Из приведенных рисунков видно, что уже в первые минуты контакта фаз всеми исследуемыми сорбентами в значительной степени извлекаются ионы серебра (I). Также установлено, что степень сульфэтилирования СЭПАА и СЭПАС не оказывает значительного влияния на скорость достижения равновесия: во всех случаях равновесие в системе «сорбент – раствор солей металлов» достигается в течение 30 минут (см. рисунки 4.4, 4.5). Сравнивая полученные результаты исследования кинетики сорбции ионов металлов СЭПАС и СЭПАА, можно отметить, что сорбенты на основе ПАА селективно извлекают ионы серебра (I), при этом сорбция остальных ионов металлов незначительна, а в случае СЭПАС мешающее влияние на сорбцию ионов серебра (I) оказывают ионы меди (II) и бария (II).

Кинетика сорбции серебра (I) из растворов сложного состава также исследована для других сульфозтилированных аминополимеров. В работе [1] изучена кинетика сорбции ионов металлов СЭХ для материалов с различной степенью модифицирования от 0.3 до 1.0 при pH 6.5. Установлено, что сорбенты на основе хитозана из многокомпонентных растворов уже в первые 30 минут контакта фаз в значительно большей по сравнению с остальными ионами металлов степени сорбируют медь (II) и серебро (I). В случае СЭХ 0.3 и СЭХ 1.0 равновесие сорбции устанавливается в течение суток, в случае СЭХ 0.7, СЭХ 0.5 – в течение 30 минут контакта фаз. В работе [2] также изучена кинетика сорбции ионов металлов СЭПЭИ со степенями модифицирования, равными 0.30 и 0.74. Показано, что сорбенты в зависимости от кислотности среды способны выступать как групповые, так и селективные, поэтому исследование проводили при значениях pH 4.0 и pH 7.0. Наибольшая селективность сорбции меди и серебра реализуется при pH 4.0. При pH 7.0 сорбенты в зависимости от СМ могут выступать как групповые для извлечения серебра (I), кадмия (II), меди (II), никеля (II), кобальта (II), цинка (II) (СЭПЭИ 0.34) или меди (II), никеля (II), серебра (I) (СЭПЭИ 0.74). С ростом СМ ПЭИ уменьшается время установления равновесия сорбции. При pH 4.0 время достижения равновесия с ростом степени модифицирования от 0.30 до 0.74 сорбента уменьшается от 120 до 40 минут. При pH 7.0 время достижения равновесия составляет 400 мин для СЭПЭИ 0.34 и 60 мин для СЭПЭИ 0.74. Таким образом, СЭПАС и СЭПАА наряду с высокой селективностью сорбции серебра (I) выгодно отличаются от других сульфозтилированных аминополимеров и других комплексообразующих сорбентов, описанных в литературе [1, 2, 48], и высокой скоростью достижения равновесия процесса.

Рассмотрение всех стадий ионного обмена труднодостижимо, поэтому определяют лимитирующую стадию процесса. Скорость процесса, идущего в несколько последовательных стадий, определяется скоростью наиболее медленной из них и ход всего процесса описывается уравнениями кинетики медленной стадии [186]. Для определения лимитирующей стадии сорбционного процесса проведена математическая обработка кинетических кривых сорбции серебра (I) и меди (II) СЭПАС и СЭПАА, полученных в аммиачно-ацетатном буферном растворе, моделями диффузионной и химической кинетики (таблица 4.6).

На первом этапе при построении кинетических кривых в координатах  $-\ln(1-F) - t$  и  $a_t - t^{1/2}$  установлено, что модели внешней и внутренней диффузии неудовлетворительно описывают экспериментальные данные для ионов серебра (I) ( $R^2 < 0.8$ ) при их сорбции СЭПАС и СЭПАА. В частности, на кривых, построенных в соответствующих координатах, отсутствует прямолинейный участок при малых временах сорбции. Исключение составляют ионы меди (II) при сорбции их СЭПАС (15–20 минут). Данный факт свидетельствует о том, что внешняя и внутренняя диффузия не являются лимитирующими стадиями процесса. Следующие

щий этап обработки кинетических кривых – применение моделей, позволяющих выявить вклад химической стадии.

Таблица 4.6 – Коэффициенты детерминации ( $R^2$ ) прямолинейных зависимостей, полученные в результате обработки интегральных кинетических кривых сорбции ионов меди (II) и серебра (I) СЭПАС и СЭПАА по моделям диффузионной кинетики

Модель	СЭПАС 0.5		СЭПАС 0.7		СЭПАС 1.0		СЭПАА 0.5	СЭПАА 1.0
	Ag(I)	Cu(II)	Ag(I)	Cu(II)	Ag(I)	Cu(II)	Ag(I)	Ag(I)
Внешней диффузии	0.754	0.997	0.741	0.979	0.750	0.982	0.820	0.837
Внутренней диффузии	0.762	0.990	0.809	0.982	0.774	0.995	0.786	0.892

Параметры моделей псевдо-первого, псевдо-второго порядка, а также модели Еловича и соответствующие значения коэффициентов детерминации  $R^2$  для исследуемых систем определяли с использованием процедуры минимизации (математический пакет OriginPro 8.0) (таблицы 4.7 и 4.8).

Таблица 4.7 – Параметры моделей химической кинетики сорбции ионов серебра (I) и меди (II) СЭПАС с различными степенями модифицирования

Модель	Параметр	СЭПАС 0.5		СЭПАС 0.7		СЭПАС 1.0	
		Ag(I)	Cu(II)	Ag(I)	Cu(II)	Ag(I)	Cu(II)
Псевдо-первого порядка	$k_1$	0.58	0.14	0.50	0.21	0.70	0.28
	$a_e$	0.02	0.07	0.18	0.09	0.18	0.08
	$R^2$	0.988	0.950	0.991	0.995	0.992	0.925
Псевдо-второго порядка	$k_2$	10.7	2.67	8.29	3.66	19.0	5.68
	$a_e$	0.18	0.08	0.184	0.10	0.18	0.08
	$R^2$	0.992	0.986	0.997	0.993	0.994	0.960
Еловича	$\beta$	158	90.4	147	103	234	130
	$\alpha$	1.79	0.10	5.37	2.62	1.13	5.94
	$R^2$	<b>0.997</b>	0.971	<b>0.998</b>	0.965	<b>0.996</b>	0.969

Таблица 4.8 – Параметры моделей химической кинетики сорбции ионов серебра (I) СЭПАА с различными степенями модифицирования

Модель	Параметр	СЭПАА 0.5	СЭПАА 1.0
Псевдо-первого порядка	$k_1$	0.18	0.08
	$a_e$	0.23	0.24
	$R^2$	<b>0.932</b>	<b>0.907</b>
Псевдо-второго порядка	$k_2,$	1.49	0.38
	$a_e$	0.25	0.28
	$R^2$	0.921	0.857
Еловича	$\beta$	45.9	18.5
	$\alpha$	15.5	0.07
	$R^2$	0.885	0.792

В результате обработки кинетических кривых сорбции ионов металлов СЭПАС и СЭПАА установлено, что механизм процесса довольно сложен. Применение уравнений химической кинетики показало, что определенный вклад в общую скорость процесса вносит стадия взаимодействия сорбируемых ионов металлов с функциональными группами сорбентов. Из определенных значений коэффициентов детерминации (табл. 4.7 и 4.8) следует, что кинетические кривые сорбции серебра (I) СЭПАС наилучшим образом описываются моделью Еловича, СЭПАА – моделью псевдо-первого порядка. Следовательно, скорость лимитирующей стадией является взаимодействие ионов металлов с функциональными группами сорбента.

Полученные нами результаты согласуются с результатами, полученными для других сульфозетилованных аминополимеров [1, 2], а также с литературными данными для некоторых модифицированных сорбентов [48, 12], показывающими, что химическая реакция между функциональными группами и исследуемыми ионами металлов является лимитирующей стадией сорбционного процесса.

#### 4.3 Изотермы сорбции ионов переходных и щелочноземельных металлов СЭПАС из индивидуальных растворов

Как показано выше (пункт 4.1), сульфозетилованный поламиностирол проявляет селективность по отношению к ионам серебра (I) и меди (II) при их сорбции из аммиачно-ацетатных буферных растворов, содержащих эквимольные количества посторонних ионов переходных и щелочноземельных металлов. Определенный интерес представляет изучение

влияния концентрации иона-комплексообразователя на сорбцию ионов переходных металлов, т. к. с увеличением концентрации могут извлекаться также мешающие ионы металлов.

Изотермы сорбции ионов меди (II), серебра (I), никеля (II), кадмия (II), цинка (II), магния (II), кобальта (II) сульфоэтилированными полиаминостиролам с различными СМ, построенные по десорбции 1 М раствором  $\text{HNO}_3$ , представлены на рис. 4.6. Все зависимости получены при кислотности раствора, равной 6.0, что соответствует наибольшему значению сорбции серебра (I) и меди (II) СЭПАС.

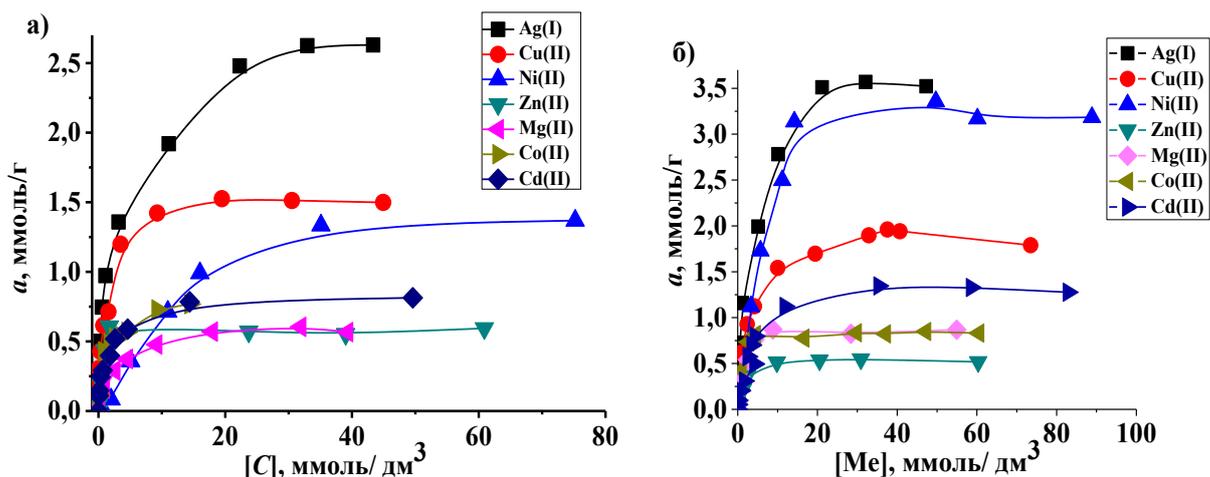


Рисунок 4.6 – Изотермы сорбции ионов металлов при индивидуальном присутствии в растворе СЭПАС (а – СЭПАС 0.5, б – СЭПАС 1.0), построенные по десорбции 1 моль/дм<sup>3</sup>  $\text{HNO}_3$ , аммиачно-ацетатный буферный раствор, pH 6.0,  $T 298 \pm 2 \text{ K}$

Из полученных зависимостей видно, что в наибольшей степени из индивидуальных растворов СЭПАС 0.5 и СЭПАС 1.0 извлекаются серебро (I), медь (II) и никель (II).

Проведена математическая обработка изотерм сорбции ионов серебра (I), меди (II), никеля (II), кобальта (II), кадмия (II), цинка (II) и магния (II) СЭПАС моделями Ленгмюра, Френдлиха, Редлиха – Петерсона, Ленгмюра –Фрейдлиха, Тота и Кана, уравнения которых приведены в таблице 1.7. Значения сорбционной емкости и параметры сродства, определенные путем обработки изотерм сорбции СЭПАС 0.5 и СЭПАС 1.0 математическими моделями представлены в таблицах 4.9, 4.10.

Таблица 4.9 – Параметры моделей для СЭПАС 0.5, полученные при обработке изотерм сорбции ионов металлов при индивидуальном присутствии в растворе

Мо- дель	Параметр	Ag (I)	Cu (II)	Ni (II)	Co (II)	Cd (II)	Mg (II)	Zn (II)
Ленгмюра	$a_{\max}$ , ммоль/г	2.46	1.82	1.75	0.84	0.82	0.63	0.6
	$k_L$ , дм <sup>3</sup> /ммоль	0.56	1.02	0.07	0.72	0.73	0.38	1.02
	$R^2$	0.971	0.931	0.977	0.961	0.950	0.977	0.961
Фрейндлиха	$k_F$ , (ммоль/г)*(дм <sup>3</sup> / ммоль) <sup>1/n</sup>	0.89	0.91	0.23	0.40	0.37	0.22	0.3
	$n$	3.41	4.97	2.27	4.45	4.41	3.45	0.95
	$R^2$	0.952	0.933	0.910	0.913	0.937	0.938	0.896
Редлиха-Петерсона	$k_{RP}$ , дм <sup>3</sup> /г	2.41	6.4	0.072	1.51	2.49	0.38	0.17
	$a_R$ , (дм <sup>3</sup> /ммоль) <sup>b</sup>	1.59	5.4	0.002	0.94	1.31	0.9	0.41
	$b$	0.86	0.88	1.69	0.91	0.87	0.9	0.11
	$R^2$	0.984	0.964	0.995	0.968	0.966	0.977	0.955
Ленгмюра-Фрейндлиха	$k_{LF}$ , (ммоль/г)*(дм <sup>3</sup> / ммоль) <sup>1/q</sup>	0.342	0.777	0.018	0.796	0.591	0.346	4.440
	$a_{LF}$ , (дм <sup>3</sup> / ммоль) <sup>1/q</sup>	3.437	1.73	1.449	0.877	0.966	0.656	0.583
	$q$	1.66	1.463	0.586	1.38	1.591	1.08	0.571
	$R^2$	<b>0.992</b>	<b>0.969</b>	<b>0.996</b>	<b>0.967</b>	<b>0.987</b>	<b>0.993</b>	<b>0.967</b>
Тота	$K_T$ , дм <sup>3</sup> /г	1.25	1.533	1.72	0.617	0.507	0.72	1.005
	$a_T$	0.452	1.115	1.122	0.577	0.404	3.40	0.981
	$t$	1.257	1.008	0.326	1.08	1.155	9.69	0.874
	$R^2$	0.989	0.957	0.994	0.944	0.970	0.993	0.962
Кана	$a_{\max}$ , ммоль/г	2.06	1.53	1.56	0.59	0.447	0.695	0.655
	$b_K$ , дм <sup>3</sup> /ммоль	2.21	0.900	0.500	1.735	2.49	0.295	1.014
	$a_K$	0.795	0.991	0.516	0.925	0.865	1.03	1.14
	$R^2$	0.989	0.957	0.994	0.944	0.970	0.993	0.962

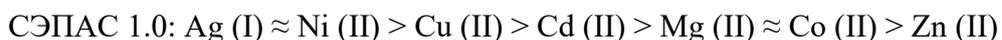
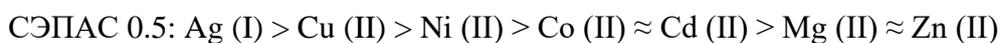
Таблица 4.10 – Параметры моделей для СЭПАС 1.0, полученные при обработке изотерм сорбции ионов металлов при индивидуальном присутствии в растворе

Мо- дель	Параметр	Ag (I)	Cu (II)	Ni (II)	Co (II)	Cd (II)	Mg (II)	Zn (II)
Ленгмюра	$a_{\max}$ , ммоль/Г	3.82	1.98	3.62	0.85	1.41	0.89	0.56
	$k_L$ , дм <sup>3</sup> /ммоль	0.31	0.4	0.18	1.57	0.23	1.02	0.74
	$R^2$	0.975	0.979	0.966	0.982	0.972	0.958	0.961
Фрейндлиха	$k_F$ , (ммоль/Г)*(дм <sup>3</sup> / ммоль) <sup>1/n</sup>	1.15	0.78	1.02	0.50	0.41	0.45	0.25
	$n$	3.11	4.24	3.49	6.71	3.43	5.1	4.64
	$R^2$	0.965	0.937	0.855	0.853	0.905	0.818	0.892
Редлиха-Петерсона	$k_{RP}$ , дм <sup>3</sup> /Г	2.09	1.0	0.38	1.01	0.24	0.85	0.33
	$a_R$ , (дм <sup>3</sup> /ммоль) <sup>b</sup>	0.94	0.76	0.02	0.99	0.09	0.93	0.49
	$b$	0.86	0.95	1.35	1.05	1.16	1.01	1.05
	$R^2$	0.979	0.978	0.991	0.984	0.978	0.950	0.956
Ленгмюра-Фрейндлиха	$k_{LF}$ , (ммоль/Г)*(дм <sup>3</sup> / ммоль) <sup>1/q</sup>	0.29	0.441	0.058			1.572	0.69
	$a_{LF}$ , (дм <sup>3</sup> / ммоль) <sup>1/q</sup>	4.77	2.23	3.30	-	-	0.845	0.57
	$q$	1.54	1.48	0.568			0.897	1.04
	$R^2$	<b>0.989</b>	<b>0.984</b>	<b>0.992</b>			<b>0.984</b>	<b>0.985</b>
Тота	$K_T$ , дм <sup>3</sup> /Г	2.09	1.727	1.9	2.10	4.63	1.028	0.79
	$a_T$	1.200	2.07	2.2	0.963	0.70	2.03	2.27
	$t$	1.18	1.03	0.628	0.951	0.79	0.91	0.91
	$R^2$	0.982	0.978	0.990	0.987	0.894	0.981	0.988
Кана	$a_{\max}$ , ммоль/Г	2.15	1.76	9.91	1.03	2.59	1.20	0.738
	$b_K$ , дм <sup>3</sup> /ммоль	0.84	0.487	0.04	1.04	0.11	0.49	0.44
	$a_K$	0.84	0.965	1.59	1.05	1.269	1.09	1.09
	$R^2$	0.982	0.978	0.990	0.987	0.894	0.981	0.988

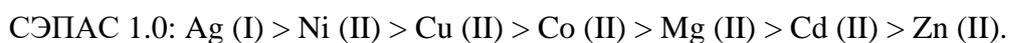
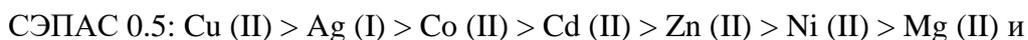
Примечание. Прочерк в таблице означает, что для данной модели получены неудовлетворительные значения коэффициентов детерминации.

По значениям сорбционной емкости, представленным в таблицах 4.9 и 4.10, можно сделать вывод, что в наибольшей степени из индивидуальных растворов СЭПАС сорбируются ионы серебра (I), меди (II) и никеля (II). Сорбция остальных ионов металлов не превышает 1.41 ммоль/г. При этом наблюдается зависимость возрастания значений  $a_{\max}$  при увеличении степени модифицирования СЭПАС. 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 СЭПАС. Кроме этого, часть ионов металлов может извлекаться за счет электростатического взаимодействия с сульфогруппами СЭПАС. Вышеперечисленное приводит к увеличению значений сорбционной емкости по исследуемым ионам металлов с ростом степени модифицирования ПАС. Аналогичная закономерность установлена ранее и для материалов на основе сульфозетилованных хитозанов [187]. При этом по сравнению с СЭХ [188 – 190] СЭПАС обладает большей ёмкостью по исследуемым ионам металлов. Данное явление можно объяснить тем, что СЭПАС обладает меньшей молекулярной массой элементарного звена матрицы и обладает более упорядоченной структурой, чем СЭХ, что обеспечивает больший доступ к функциональным группам сорбента. Так, например,  $a_{\max}$  по ионам меди (II) СЭХ 1.0 составляет 1.41 ммоль/г, по ионам серебра (I) – 1.63 ммоль/г [190].

В соответствии с уменьшением емкости сульфозетилованных полиаминоэтиленов по исследуемым ионам металлов их можно расположить в следующей последовательности:



Ряды сродства сорбентов, составленные на основании значений параметра  $k_f$  уравнения Фрейндлиха:



Ряды сродства соотносятся с рядами сорбционной ёмкости только в случае ионов серебра (I), меди (II), никеля (II). В отношении ионов кобальта (II), кадмия (II), магния (II), цинка (II) ряды не сопоставляются, что можно объяснить низкой устойчивостью комплексов функциональных групп с ионами металла. Результаты обработки изотерм сорбции можно сравнить с данными, полученными для сульфозетилованных хитозанов. Так ряды сродства СЭХ 0.5 [1] и СЭХ 1.0 [2] выглядят следующим образом:  $\text{Ag(I) > Cu (II) >> Pb (II) > Ni (II) \approx Cd (II) > Mn (II) \approx Zn (II) > Co (II)}$  и  $\text{Cu (II) > Ag(I) > Co (II) > Zn(II) > Ni (II) > Mg (II)}$  соответственно. Сорбенты аналогично СЭПАС обладают большими значениями параметров сродства по ионам серебра (I) и меди (II). Данные результаты согласуются с результатами исследования селективных свойств СЭПАС (раздел 4.1) и СЭХ [1]. Параметры сродства ионов ме-

таллов к поверхности сорбента принимают большие значения для СЭПАС по сравнению с СЭХ, что можно объяснить высоким содержанием аминогрупп в полимерной матрице.

Установлено, что с возрастанием степени сульфэтилирования ПАС значения параметра  $k_F$  для серебра (I) возрастают, а для меди (II) – наоборот, уменьшаются. Это обстоятельство согласуется с закономерностью увеличения селективности сорбции серебра (I) по сравнению с медью (II) СЭПАС с ростом его СМ.

Наилучшее соответствие между экспериментальными и теоретическими данными в случае СЭПАС 0.5 и СЭПАС 1.0 получено для модели Ленгмюра – Фрейндлиха для всех ионов металлов. Это может свидетельствовать, с одной стороны, о реализации мономолекулярной сорбции, а с другой стороны, указывать на энергетическую неоднородность поверхности СЭПАС.

По значению сорбционной емкости по ионам меди (II) сульфэтилированный полиаминостирол может составить конкуренцию промышленным сорбентам. В качестве примера можно рассмотреть материалы, синтезированные на основе сополимера стирола и дивинилбензола с торговыми названиями Chelex 100 [47], Dowex A-1 [47] и Lewatit TP-207 [37] с комплексообразующими группами иминодиуксусной кислоты. Сорбционные ёмкости Chelex 100, Dowex A-1 и Lewatit TP-207 по ионам меди (II) составили 1.45, 1.45 и 1.53 ммоль/г. Вышеуказанные материалы имеют большую ёмкость, но их практически всегда применяют для группового концентрирования металлов, что является их недостатком.

#### **4.4 Исследование сорбционных свойств сульфэтилированных аминополимеров в динамических условиях [191]**

В разделе 4.1 приведены результаты исследования сорбционных свойств сульфэтилированных аминополимеров с различными степенями модифицирования по отношению к ряду ионов переходных и щелочноземельных металлов в статических условиях. В разделе 4.1 приведены результаты исследования сорбционных свойств сульфэтилированных аминополимеров с различными степенями модифицирования по отношению к ряду ионов переходных и щелочноземельных металлов. Высокая селективность исследуемых материалов по отношению к серебру (I) в статических условиях, а также высокая скорость установления равновесия сорбции определяет перспективность использования СЭПАС и СЭПАА и в динамическом режиме, который способен обеспечивать более эффективное концентрирование и разделение ионов металлов [134]. Поэтому следующим этапом работы стало исследование сорбции ионов металлов СЭПАС и СЭПАА в динамических условиях.

#### 4.4.1 Выявление факторов, позволяющих повысить селективность сорбции серебра (I) по сравнению с медью (II) СЭПАС в динамических условиях

Ранее (см. раздел 4.1) показано, что наибольшей селективностью извлечения серебра (I) из многокомпонентных растворов среди сорбентов на основе полиаминостирола характеризуется материал с наибольшей СМ – СЭПАС 1.0. По этой причине данный сорбент использовался нами для выбора оптимальных условий концентрирования серебра (I) в присутствии меди (II) в динамических условиях. Исследование проводили при разных значениях рН раствора в соответствии с методикой 2.8. Рассчитанные по динамическим выходным кривым сорбции значения емкости СЭПАС и коэффициенты селективности  $K_{Ag(I)/Cu(II)}$  обобщены в в таблице 4.11. Из полученных результатов видно, что из аммиачно-ацетатного буферного раствора в наибольшей степени ионы серебра (I) извлекаются СЭПАС 1.0 при рН 6.5, однако селективность их извлечения из бинарного раствора выше при рН 6.0. Высокая степень протонирования функциональных аминогрупп сорбента в диапазоне рН 5.0-5.5 и образование устойчивых аммиакатов серебра (I) при рН 7.0–7.5 определяют относительно невысокие значения динамической емкости сульфоэтилированного полиаминостирола при соответствующих значениях кислотности. Так же, как и в статических условиях в динамическом режиме наибольшие значения  $K_{Ag(I)/Cu(II)}$  СЭПАС достигаются при рН 6.0. При этом в динамических условиях извлечение серебра (I) в существенно большей степени зависит от рН аммиачно-ацетатного буферного раствора. Немаловажно с точки зрения практического использования СЭПАС наличие при рН 6.0 на выходных динамических кривых сорбции участка «до проскока», отвечающего количественному извлечению серебра (I) [191].

На рис. 4.8 приведены динамические выходные кривые сорбции серебра (I) в присутствии меди (II), характеризующие влияние скорости пропускания раствора на концентрирование исследуемых ионов металлов СЭПАС 1.0 при рН 6.0. Соответствующие значения ДОЕ и  $K_{Ag(I)/Cu(II)}$  СЭПАС 1.0 приведены в таблице 11.

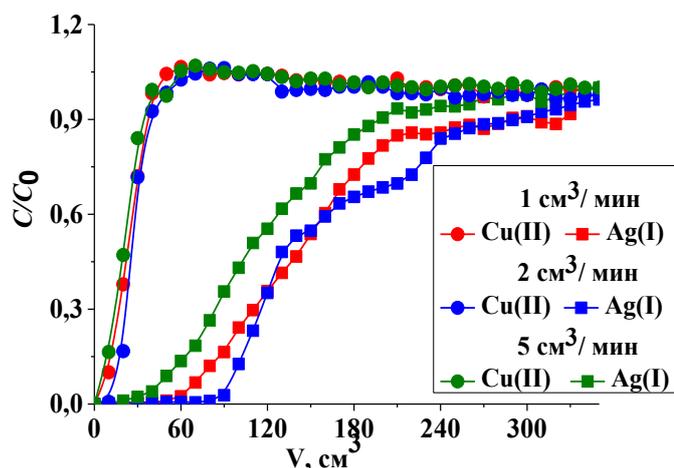


Рисунок 4.8 – Влияние скорости пропускания раствора на сорбцию ионов меди (II) и серебра (I) СЭПАС 1.0 в динамическом режиме.  $C_0(\text{Me})=1 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>. Аммиачно-ацетатный буферный раствор, pH 6.0. Масса сорбента 100 мг.

Показано, что максимальные значения емкости СЭПАС 1.0 по серебру (I) и меди (II) достигаются при скорости пропускания 2 см<sup>3</sup>/мин. Более низкие значения ДОЕ при минимальной скорости пропускания (1 см<sup>3</sup>/мин) связаны с существенным вкладом комплексообразования ионов металлов с функциональными группами сорбента в общий механизм процесса. При этом ион металла координирует несколько ФАГ сорбента, с чем и связаны более низкие значения динамической емкости СЭПАС 1.0 в данном случае по сравнению со скоростью 2 см<sup>3</sup>/мин. Невысокие динамические емкости сорбента при скорости пропускания раствора 5 см<sup>3</sup>/мин определяются меньшим временем взаимодействия иона металла с функциональными группами СЭПАС.

Обращает на себя внимание на рис. 4.8 наличие участка (при  $V = 50-130$  см<sup>3</sup>), на котором концентрация меди (II) в элюате превышает ее содержание в исходном растворе: на выходных динамических кривых сорбции отношение  $C/C_0 > 1$ . Наблюдаемое обстоятельство можно объяснить вытеснением меди (II) серебром (I), образующим с ФАГ СЭПАС более устойчивые комплексные соединения [191].

В таблице 4.11 представлены значения ДОЕ СЭПАС 1.0 по серебру (I) и меди (II), а также коэффициенты селективности  $K_{\text{Ag(I)/Cu(II)}}$ , рассчитанные на основании динамических выходных кривых сорбции, полученных для различных масс сорбента в концентрирующем патроне. Установлено, что с увеличением массы СЭПАС 1.0 увеличивается ДОЕ по ионам меди (II) и серебра (I) и уменьшается коэффициент селективности  $K_{\text{Ag(I)/Cu(II)}}$ . Влияние массы на сорбцию ионов серебра (I) и меди (II) объясняется с точки зрения теории теоретических тарелок: согласно основному уравнению данной теории, эффективность разделения компонентов возрастает с увеличением длины колонки (высоты сорбционного слоя) [134].

Для определения оптимальных условий извлечения ионов металлов СЭПАА в динамическом режиме проводили исследование влияния кислотности среды аммиачно-ацетатного буферного раствора на их сорбцию. Исследование проводилось по методике 2.7. В таблице 4.12 приведены значения ДОЕ сорбента по ионам серебра (I) и меди (II) и коэффициентов селективности  $K_{Ag(I)/Cu(II)}$  для растворов с различными значениями pH.

Таблица 4.11 – Влияние различных факторов на значения ДОЕ (мкмоль/г) СЭПАС 1.0 по ионам серебра (I) и меди (II) и коэффициентов селективности  $K_{Ag(I)/Cu(II)}$  ( $C_0(Мe)=5 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>)

Влияние кислотности среды (масса сорбента 100 мг, скорость пропускания 2 см <sup>3</sup> /мин)							
pH		5.0	5.5	6.0	6.5	7.0	7.5
ДОЕ, мкмоль/г	Ag (I)	219	314	460	501	346	345
	Cu (II)	40	45	48	89	66	88
$K_{Ag(I)/Cu(II)}$		10.0	9.3	28.6	5.3	19.5	10.4
Влияние скорости пропускания раствора (масса сорбента 100 мг, pH 6.0)							
		1 см <sup>3</sup> /мин		2 см <sup>3</sup> /мин		3 см <sup>3</sup> /мин	
Ag (I)		667		734		510	
Cu (II)		71.2		100		50.5	
$K_{Ag(I)/Cu(II)}$		2.40		2.72		2.51	
Влияние массы сорбента (скорость пропускания 2 см <sup>3</sup> /мин, pH 6.0)							
50 мг	Ag (I)		343		3.18		
	Cu (II)		38				
100 мг	Ag (I)		734		2.74		
	Cu (II)		100				

Таблица 4.12 – Влияние кислотности среды на значения ДОЕ (мкмоль/г) СЭПАА 0.5 и СЭПАА 1.0 по ионам серебра (I) и меди (II) и коэффициентов селективности  $K_{Ag(I)/Cu(II)}$  ( $C_0(Мe)=1 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>)

СЭПАА 0.5	pH		4.5	5.0	5.5	6.0	
	ДОЕ, мкмоль/г	Ag (I)		11.08	14.26	8.57	11.15
Cu (II)		0.31	0.82	0.73	0.71		
$K_{Ag(I)/Cu(II)}$			18.3	81.1	27.8	112	
СЭПАА 1.0	ДОЕ, мкмоль/г	Ag (I)		1.28	5.07	2.02	3.82
		Cu (II)		0.63	0.44	1.02	1.70
	$K_{Ag(I)/Cu(II)}$			1.3	7.8	2.2	2.4

Из полученных значений, приведенных в таблице 4.12, видно, что наибольшей селективности сорбции серебра (I) по сравнению с медью (II) в случае всех исследуемых сорбентов отвечает рН 5.0.

#### 4.4.2 Влияние степени модифицирования СЭПАС и СЭПАА на селективность сорбции ионов переходных и щелочноземельных металлов в динамических условиях

При разработке сорбционно-спектроскопических методик определения каких-либо элементов необходимо принимать во внимание сложность состава различных реальных объектов. В связи с этим исследовано влияние степени сульфоэтилирования полиаминостирола и полиаллиламина на селективность сорбции ионов металлов при их совместном присутствии в растворе в динамических условиях. Исследование динамики сорбции ионов переходных и щелочноземельных металлов проводили при их совместном присутствии в растворе в соответствии с методикой 2.8 при рН, отвечающих максимальным значениям  $K_{Ag(I)/Cu(II)}$  (см. раздел 4.1). Полученные для СЭПАА и СЭПАС зависимости приведены на рис. 4.10, рассчитанные значения динамической емкости сорбентов и коэффициентов селективности представлены в таблицах 4.13, 4.14.

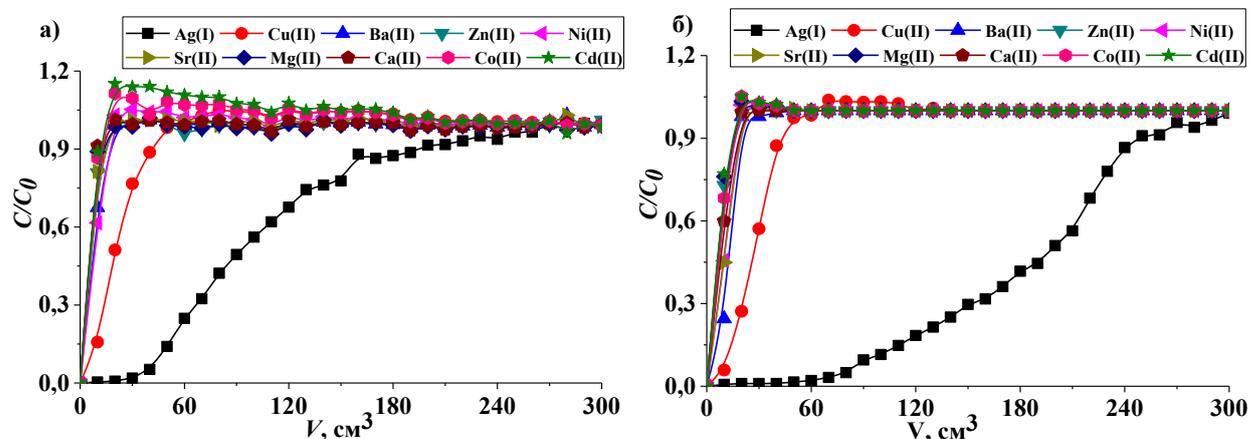


Рисунок 4.10 – Динамические выходные кривые сорбции ионов металлов СЭПАС (а – СЭПАС 0.5, б – СЭПАС 1.0. Совместное присутствие ионов металлов в растворе.  $C_0(Мe)=5 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>. Аммиачно-ацетатный буферный раствор, рН 6.0, скорость пропускания раствора 2 см<sup>3</sup>/мин

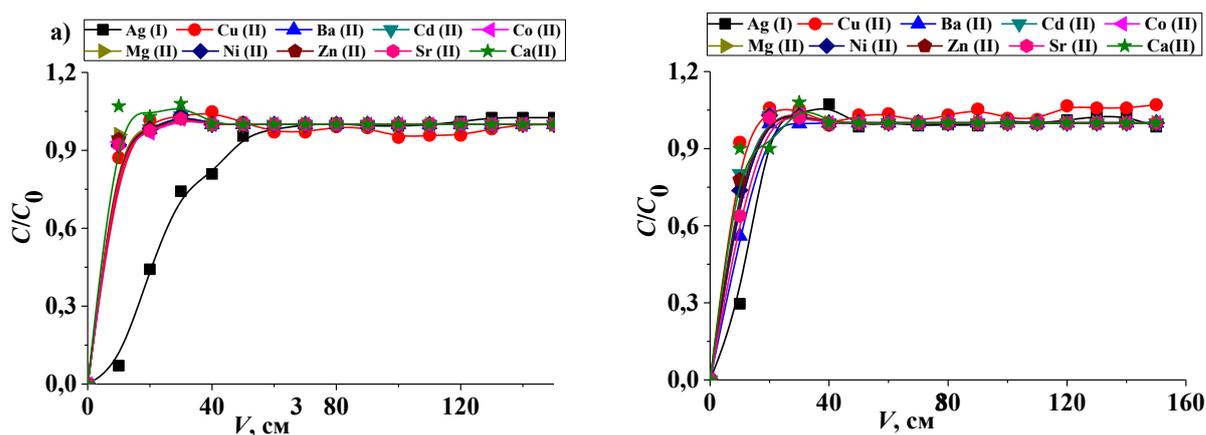


Рисунок 4.11 – Динамические выходные кривые сорбции ионов переходных и щелочноземельных металлов СЭПАА 0.5 (а) и СЭПАА 1.0 (б). Совместное присутствие ионов металлов в растворе.  $C_0(Me)=1 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>. Аммиачно-ацетатный буферный раствор, pH 5.0, скорость пропускания раствора 2 см<sup>3</sup>/мин

В случае СЭПАС 0.5 (рис. 4.10 и 4.11) начальные участки динамических выходных кривых сорбции ряда ионов металлов (кадмия (II), цинка (II), никеля (II) и некоторых других) характеризуются превышением их содержания в фильтрате по сравнению с исходной концентрацией ( $C/C_0 > 1$ ). Этот эффект в существенной степени уменьшается с ростом СМ сорбента. Наблюдаемое явление объясняется вытеснением с поверхности сорбентов ионов, быстро сорбирующихся в первые минуты контакта фаз, серебром (I), образующим с функциональными группами сорбента наиболее устойчивые комплексные соединения.

Таблица 4.13 – Влияние степени модифицирования полиаминостирола на значения ДОЕ по ионам металлов и коэффициентов селективности  $K_{Ag(I)/Cu(II)}$  в условиях конкурентной сорбции. Аммиачно-ацетатный буферный раствор, pH 6.0

СМ	ДОЕ, мкмоль/г										$K_{Ag(I)/Cu(II)}$
	Ag(I)	Cu(II)	Ni(II)	Co(II)	Zn(II)	Cd(II)	Mg(II)	Ca(II)	Sr(II)	Ba(II)	
0.5	459	86	2.6	0	23	0	8.3	5.0	8.3	23	1.94
0.7	694	115	20	0	28	0	4.0	3.0	17	28	2.60
1.0	759	87	28	0	14	6.3	8.8	8.3	38	36	3.52

Таблица 4.14 – Влияние степени модифицирования полиаллиламина на значения ДОЕ по ионам металлов и коэффициентов селективности  $K_{Ag(I)/Cu(II)}$  в условиях конкурентной сорбции. Аммиачно-ацетатный буферный раствор, pH 5.0

СМ	ДОЕ, мкмоль/г									$K_{Ag(I)/Cu(II)}$
	Ag(I)	Cu(II)	Ni(II)	Co(II)	Zn(II)	Cd(II)	Mg(II)	Sr(II)	Ba(II)	
0.5	14.3	0.82	0.79	0.84	0.68	0.63	0.44	0.82	0.69	81.1
1.0	5.07	0.44	2.15	4.48	1.96	1.63	1.96	2.92	3.33	7.80

Показано, что с возрастанием СМ СЭПАС в значительной степени увеличивается динамическая емкость сорбента по серебру (I). ДОЕ по сопутствующим ионам металлов являются существенно меньшими и изменяются немонотонно с ростом степени модифицирования СЭПАС (см. таблицу 4.13). ДОЕ СЭПАС по ионам щелочноземельных металлов увеличиваются с ростом СМ сорбента, что связано с преобладающим вкладом электростатического взаимодействия с сульфогруппами в составе исследуемого материала в механизм сорбции [191].

С возрастанием степени модифицирования СЭПАА в большинстве случаев увеличивается мешающее влияние сопутствующих ионов металлов на сорбцию ионов серебра (I) (см. таблицу 4.14). Более высокая степень извлечения сопутствующих ионов металлов СЭПАА 1.0 по сравнению с СЭПАА 0.5 позволяет сделать предположение о том, что рассматриваемые ионы металлов извлекаются преимущественно за счет ионного обмена с участием сульфогрупп, протекающего более быстро по сравнению с комплексообразованием. Выявленная ранее (см. раздел 4.1) в статических условиях закономерность возрастания селективности сорбции серебра (I) по сравнению с медью (II) СЭПАС сохраняется и в динамическом режиме (табл. 4.1). В случае СЭПАА выявлена противоположная закономерность (табл. 4.1). Данное обстоятельство связано с преобладанием вклада ионного обмена в механизм сорбции ионов металлов при их извлечении в динамических условиях СЭПАА. Данный процесс протекает более быстро по сравнению с комплексообразованием и является менее селективным. При извлечении же ионов металлов в статических условиях наибольший вклад в процесс сорбции вносит процесс комплексообразования и высокая селективность извлечения серебра (I) СЭПАА 1.0 определяется наибольшей устойчивостью комплексов, образуемых им с функциональными группами сорбента.

Для сорбентов на основе сульфозетирированного хитозана (СЭХ) выявлена аналогичная закономерность влияния степени модифицирования на сорбцию ионов щелочноземельных металлов в динамических условиях, как у СЭПАС [187]. С возрастанием СМ СЭХ от 0.5

до 1.0 его динамическая емкость по серебру (I) падает от от 90.0 до 71.6 мкмоль/г [187]. При этом сорбция в статическом режиме характеризуется такой же закономерностью [33]. Это обстоятельство объясняется понижением устойчивости комплексов серебра (I) с ФАГ сорбента вследствие уменьшения основности аминогрупп в составе СЭХ и увеличении его СМ.

Очевидно, что в случае СЭПАС увеличение степени модифицирования сорбента тоже должно приводить к уменьшению основности атома азота аминогруппы. В целом для СЭПАС в отличие от СЭХ характерны, во-первых, существенно большие значения ДОЕ по серебру (I), во-вторых, закономерность увеличения ДОЕ по данному иону с ростом СМ сорбента. Это связано с более высокой основностью аминогрупп в составе полиаминостирола ( $pK_a$  7.44 [163]) по сравнению с хитозаном ( $pK_a$  6.39–6.51) [192]), а также более близким их расположением по отношению друг к другу, что в значительной степени отвечает требованиям центрального атома, для которого характерны комплексы линейной геометрии. Кроме того, меньшая молекулярная масса звена СЭПАС в сравнении с СЭХ также определяет большие значения динамической емкости сорбента по серебру (I).

В целом наблюдается корреляция между комплексообразующими свойствами мономерного аналога сульфоэтилированных аминополимеров – таурина, который образует наиболее устойчивые комплексы с серебром (I) и медью (II) [165] и селективными свойствами исследуемых сорбентов.

С целью сравнения свойств СЭПАС и СЭПАА с литературными данными в табл. 4.15 приведены значения ДОЕ различных сорбционных материалов по серебру (I), а также условия концентрирования.

Сравнивая полученные нами результаты с литературными данными, можно сделать вывод, что динамические емкости для ионов меди (II) и серебра (I) СЭПАА значительно меньше литературных данных, представленных в таблице 4.15. Это можно объяснить тем, что сорбция осуществлялась в различных условиях: при различных скоростях пропускания и рН раствора, начальной концентрации ионов металлов, массы сорбционного материала. Динамическая емкость СЭПАС 1.0 по серебру (I) сопоставима с литературными значениями для других исследованных материалов, а в ряде случаев превосходит их. В случае бинарных и многокомпонентных растворов помимо ионов серебра (I) в значительной степени рассмотренными материалами сорбируются и другие ионы металлов [193, 194].

Таблица 4.15 – Сравнительные характеристики сорбционных материалов для извлечения серебра (I) в динамических условиях

Сорбционный материал	Ион металла	ДОЕ, мкмоль/г	Условия эксперимента	Источник
Хлорметилированный полистирол, модифицированный меркаптобензотиазолом	Ag(I)	493	pH=2; $F = 5 \text{ см}^3/\text{мин}$ ; $C_0 = 4.6 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$	[195]
Гранулы кофе, модифицированные поливиниловым спиртом и борной кислотой	Ag(I)	76.9	pH=6; $F = 0.5 \text{ см}^3/\text{мин}$ ; $C_0 = 9.3 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$	[196]
Хитозан	Ag(I)	389	pH=6; $F = 0.6-0.7 \text{ см}^3/\text{мин}$ ; $C_0 = 4.6 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$	[197]
Биосорбент «Sargassum Filipendula»	Ag(I)	387	pH=5; $F = 0.5 \text{ см}^3/\text{мин}$ ; $C_0 = 1-3 \text{ моль/дм}^3$	[198]
	Cu(II)	642		
Нанопористый силикагель, модифицированный 3,4-дигидроксibenзальдегидом	Ag(I),	1480	pH=5; $F = 16-18 \text{ см}^3/\text{мин}$ ; $C_{0(\text{Ag(I)})} = 1.8 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$ $C_{0(\text{Au(III)})} = 1.1 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$ $C_{0(\text{Cu(II)})} = 3.1 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$ $C_{0(\text{Pd(III)})} = 1.1 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$	[22]
	Au(III),	1472		
	Cu(II),	2045		
	Pd(II)	1456		
Дитиооксамидированный полисилоксан	Ag(I)	1150	pH=6; $F = 2 \text{ см}^3/\text{мин}$ ; $C_0 = 2 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$	[199]
	Cu(II)	150		
	Ni(II), Co(II),	<10		
	Zn(II), Cd(II),			
	Pb(II), Mn(II),			
Ca(II), Mg(II)				

Примечание.  $F$  – скорость пропускания раствора,  $C_0$  – концентрация исходного раствора

Математическая обработка динамических выходных кривых

Использование известных теоретических представлений для описания экспериментально полученных динамических кривых сорбции представляет значительный интерес с точки зрения определения различных параметров сорбционного процесса. Для математической обработки динамических выходных кривых сорбции серебра (I) и меди (II) материалами на основе полиаминостирола и полиаллиламина использовались модели Томаса, Адамса–Бохарта и Юна–Нельсона [193 – 200]. Полученные в результате обработки данные приведены в таблицах 4.16, 4.17.

Установлено (табл. 4.16), что константы скоростей сорбции меди (II) и серебра (I) СЭПАС, определенные при использовании всех рассматриваемых моделей, характеризуются близкими между собой значениями. В случае СЭПАА значения констант скорости сорбции серебра (I) СЭПАА (табл. 4.17) увеличиваются с увеличением степени модифицирования полиаллиламина, что может свидетельствовать о влиянии стадии внешнего массопереноса на начальном этапе сорбции. На основании сравнения коэффициентов детерминации ( $R^2$ ) установлено, что модели Юна-Нельсона и Томаса наилучшим образом описывают динамические выходные кривые сорбции меди (II) и серебра (I) сульфозтилированными сорбентами.

Таблица 4.16 – Результаты обработки динамических выходных кривых сорбции ионов серебра (I) и меди (II) СЭПАС с различными степенями модифицирования моделями Адамса – Бохарда, Томаса, Юна – Нельсона

Модель	Параметры, единицы измерения	Степень модифицирования СЭПАС					
		0.5	0.7	1.0	0.5	0.7	1.0
		Ag (I)			Cu (II)		
Адамса – Бохарта	$k_{AB} \cdot 10^4$ , дм <sup>3</sup> /(мин·мг)	1.92	3.18	2.61	1.30	1.59	2.31
	$N_0$ , мкмоль/г	860	980	1027	220	273	180
	$R^2$	0.827	0.954	0.971	0.823	0.931	0.949
Томаса	$k_{Th}$ , см <sup>3</sup> /(мг·мин)	1.25	1.60	0.85	8.13	8.94	10.63
	$Q_0$ , мкмоль/г	447	721	750	113	184	120
	$R^2$	0.983	0.996	0.992	0.984	0.982	0.996
Юна – Нельсона	$k_{YN} \cdot 10^2$ , мин <sup>-1</sup>	3.06	3.98	2.23	14.0	15.6	14.6
	$\tau$ , мин	98.7	156	154	20.9	33.5	27.7
	$R^2$	0.983	0.996	0.992	0.984	0.982	0.996

Таблица 4.17 – Результаты обработки динамических выходных кривых сорбции ионов серебра (I) СЭПАА с различными степенями модифицирования моделями Адамса – Бохарда, Томаса, Юна – Нельсона

Модель	Параметры, единицы измерения	Степень модифицирования СЭПАА	
		0.5	1.0
Адамса – Бохарда	$k_{AB} \cdot 10^3, \text{ дм}^3/(\text{мин} \cdot \text{мг})$	3.02	4.64
	$N_0, \text{ мкмоль/г}$	52.3	29.5
	$R^2$	0.786	0.639
Томаса	$k_{Th}, \text{ см}^3/(\text{мин} \cdot \text{мг})$	23.2	297
	$Q_0, \text{ мкмоль/г}$	16.8	7.56
	$R^2$	0.986	0.992
Юна – Нельсона	$k_{YN} \cdot 10^2, \text{ мин}^{-1}$	13.5	172
	$\tau, \text{ мин}$	23.3	10.5
	$R^2$	0.986	0.992

Поскольку модели Юна – Нельсона и Томаса имеют одинаковые формы уравнения, значения коэффициентов детерминации совпадают (см. таблицу 4.16–4.17). Между тем, параметры, входящие в уравнения моделей Томаса и Юна – Нельсона, имеют различный физический смысл. Применение уравнений Томаса и Юна-Нельсона позволило нам определить соответствующие значения констант скоростей сорбции, емкости колонки, и времени, необходимого для элюирования из патрона 50 % сорбата (см. табл. 4.11). Рассчитанные с использованием моделей Томаса и Адамса–Бохарда значения ДОЕ в некоторой степени превышают значения, полученные экспериментально (табл. 4.13 и 4.14). Наиболее близкими с экспериментальными данными являются ДОЕ, рассчитанные путем обработки кривых уравнением Томаса, что согласуется с соответствующими коэффициентами детерминации.

Подводя итог исследованию селективных свойств сульфоэтилированных аминополимеров в динамических условиях, можно заключить, что наиболее перспективным материалом для концентрирования серебра (I) по сравнению с СЭХ и СЭПАА в данном случае является СЭПАС 1.0. Этот сорбент выгодно отличается высокой емкостью и селективностью извлечения серебра (I), а также наличием на динамических выходных кривых сорбции участка, соответствующего количественному извлечению данного иона.

#### 4.5 Исследование десорбции ионов серебра (I) с поверхности сорбентов в динамических условиях

Важной эксплуатационной характеристикой любого сорбционного материала является возможность количественной десорбции сорбированных ионов металлов с использованием подходящего регенеранта. В качестве регенерационных растворов чаще всего применяют растворы минеральных кислот ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$ ), оснований, солей или комплексообразующих веществ, например, комплексонов, цианидов, тиомочевины и т.п. [37]. В большинстве исследований для десорбции серебра (I) с поверхности сорбентов применяется азотная кислота [16, 23]. Так же используются растворы тиомочевины [19, 26], смесь тиомочевины и азотной кислоты [201, 179], смесь тиомочевины и соляной кислоты [53, 28] и органические кислоты [17, 22].

Чтобы оценить регенерационные свойства СЭПАС и СЭПАА после сорбции меди (II) и серебра (I) в динамических условиях проведена десорбция раствором азотной кислоты с концентрацией 1 моль/дм<sup>3</sup> объемом 70.0 см<sup>3</sup> при скорости пропускания 2 см<sup>3</sup>/мин. Результаты исследования десорбции меди (II) и серебра (I) с поверхности сорбентов представлены в таблице 4.18.

Таблица 4.18 – Регенерационные свойства СЭПАС и СЭПАА с различными степенями модифицирования.  $C_{\text{HNO}_3} = 1$  моль/дм<sup>3</sup>.  $V_{\text{HNO}_3} = 70.0$  см<sup>3</sup>.

Сорбент	Ионы металлов	Количество сорбированных ионов металлов, мкмоль/г	Количество десорбированных ионов металлов, мкмоль/г	Степень десорбции, %
СЭПАС 0.5	Cu (II)	86	86	100
	Ag (I)	459	459	100
СЭПАС 0.7	Cu (II)	115	111	96.5
	Ag (I)	694	694	100
СЭПАС 1.0	Cu (II)	87	87	100
	Ag (I)	759	758	99.8
СЭПАА 0.5	Cu (II)	5.07	5.07	100
	Ag (I)	14.3	14.3	100
СЭПАА 1.0	Cu (II)	0.44	0.44	100
	Ag (I)	0.82	0.82	100

Установлено, что использование  $20.0 \text{ см}^3 \text{ 1 моль/дм}^3 \text{ HNO}_3$  позволяет количественно десорбировать медь и серебро после их концентрирования СЭПАА и СЭПАС. При значительная часть серебра (I) десорбируется уже первой порцией раствора регенеранта.

Таким образом, поверхность СЭПАА и СЭПАС может быть полностью регенерирована с использованием относительно небольшого количества разбавленного раствора азотной кислоты. На основании этих данных можно заключить, что сорбенты могут быть использованы многократно.

ГЛАВА 5 СОРБЦИЯ ИОНОВ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ И ЗОЛОТА (III) ИЗ РАЗЛИЧНЫХ СИСТЕМ СУЛЬФОЭТИЛИРОВАННЫМИ АМИНОПОЛИМЕРАМИ [202]

5.1 Влияние степени сульфэтилирования полиаминостирола и полиаллиламина на извлечение ионов благородных металлов из индивидуальных растворов

Для характеристики сорбционных свойств сульфэтилированных аминополимеров по отношению к ионам платины (IV), палладия (II) и золота (III) изучены однокомпонентные системы. Исследовано влияние степени сульфэтилирования сорбентов на извлечение ионов благородных металлов из солянокислых растворов в соответствии с методикой 2.7. Полученные зависимости для СЭПАС и СЭПАА представлены на рисунках 5.1 и 5.2, соответственно.

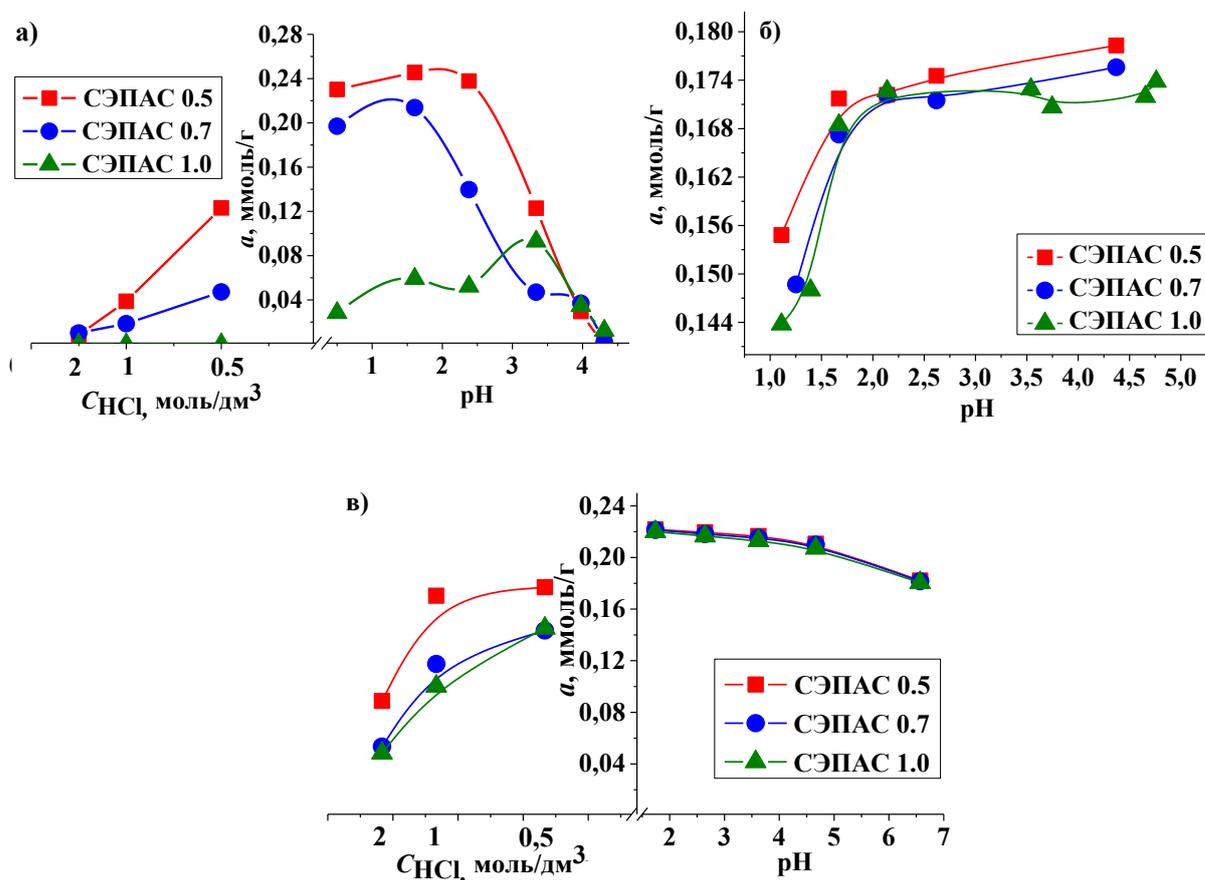


Рисунок 5.1. Влияние pH среды на сорбцию хлоридных комплексов ионов благородных металлов: а – платины (IV); б – палладия (II); в – золота (III) СЭПАС.  $C_0(\text{Me})=1 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>,  $m(\text{СЭПАС})=0.0200$  г

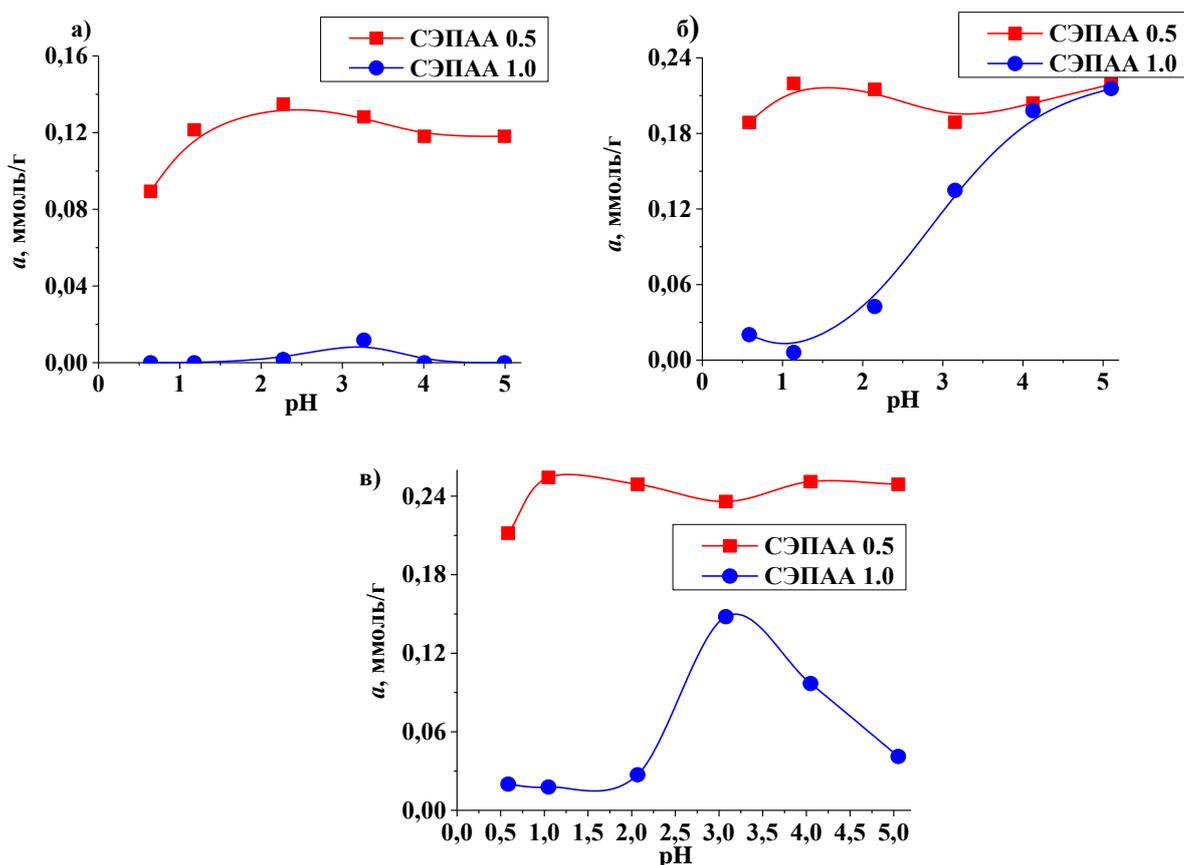


Рисунок 5.2. Влияние pH среды на сорбцию хлоридных комплексов ионов благородных металлов: а – платины (IV); б – палладия (II); в – золота (III) СЭПАА.  $C_0(\text{Me})=1 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>,  $m(\text{СЭПАС})=0.0200$  г

Степень извлечения золота (III), палладия (II) и платины (IV) сорбентами на основе полиаминостирола и полиаллиламина зависит как от кислотности раствора, так и от степени сульфэтилирования матрицы сорбентов (рисунки 5.1 и 5.2), причем для разных ионов несколько по-разному. Эти факторы практически не влияют на сорбцию золота (III) в случае СЭПАС в интервале pH 2–5, тогда как в кислой среде (концентрация хлороводородной кислоты 0.5–2 моль/дм<sup>3</sup>) сорбция золота (III) уменьшается с ростом степени модифицирования

В более значительной степени СМ сорбента влияет на сорбцию золота (III) на СЭПАА, причем при увеличении СМ сорбента от 0.5 до 1.0 степень извлечения золота (III) при pH 1 уменьшается от 98 до 7 %. Если учесть, что золото (III) в солянокислых растворах находится обычно в виде анионных хлоридных комплексов, то возрастание сорбции этого иона с ростом pH указывает на то, что в процессе сорбции преобладает механизм комплексообразования [204]. Этому способствует уменьшение доли протонированных аминогрупп с ростом pH.

Аналогичная закономерность извлечения ионов золота (III) характерна также для производных полиакриламидаминогетимочевина [203] и тиокарбамоилированного хитоза-

на [34]: максимальные значения сорбционной емкости по ионам золота (III) наблюдаются при pH 2.0. В работе [204] показано, что золото (III) извлекается сорбентом с привитыми группами тетраэтиленпентамина во всем интервале кислотности от 0.1 до 5.0 моль/дм<sup>3</sup>. При этом максимальная сорбция ионов металла составляет 0.03 ммоль/г, что значительно меньше извлечения ионов золота (III) СЭПАС (0.22 ммоль/г) и СЭПАА (0.15 ммоль/г).

Сорбция хлоридных комплексов палладия (II) исследуемыми сорбентами (см. рисунок 5.1, 5.2) характеризуется теми же закономерностями, что и сорбция золота (III). Однако степень сульфэтилирования сорбента для СЭПАС по сравнению с СЭПАА влияет менее значительно. Следует отметить, что сорбция палладия (II) на СЭПАА 1,0 максимальна при значениях pH 4–5, т. е. происходит ее возрастание с увеличением pH.

Максимальное значение сорбции хлоридных комплексов ионов палладия (II) СЭПАС при pH 2.1 составляет 0.175 ммоль/г, что соответствует степени извлечения 83 %. При дальнейшем увеличении значения pH степень извлечения меняется незначительно. Однако при pH > 5.0 хлоридные комплексы палладия (II) подвергаются гидролизу [205], что делает невозможным дальнейшее исследование сорбции в данных условиях. Максимальное значение сорбции хлоридных комплексов палладия (II) СЭПАА 0.5 в интервале pH от 0.5 до 5.0 составляет 0.22 ммоль/г, что соответствует степени извлечения 97 %. Полученные результаты согласуются с литературными данными [206, 207]: сорбция палладия (II) также реализуется при низких значениях кислотности среды, а его максимальное извлечение при pH 2.0.

Совершенно отличным образом идет сорбция хлоридных комплексов платины (IV) в зависимости от степени сульфэтилирования матрицы сорбентов (см. рисунок 5.1, 5.2). При возрастании SM от 0.5 до 1.0 степень извлечения платины (IV) падает как для СЭПАС (от 100 до 24%), так и для СЭПАА (от 87 до 7%). Максимальное извлечение платины (IV) СЭПАС наблюдается при pH 1.6. Это позволяет сделать вывод о преобладании в этих условиях ионообменного взаимодействия протонированных в кислой среде аминогрупп сорбента с анионными хлоридными комплексами платины (IV). При pH < 1.6 происходит существенное увеличение концентрации хлорид-ионов в растворе. Эти ионы начинают конкурировать с анионными комплексами платины за протонированные амигруппы, являющиеся центрами ионообменного взаимодействия, и сорбция платины (IV) уменьшается. При pH > 1.6 уменьшается количество протонированных аминогрупп в структуре сорбента и извлечение хлоридных комплексов падает.

Можно выделить некоторые общие закономерности сорбции ионов исследуемых в данной работе благородных металлов из солянокислых растворов.

С ростом степени сульфэтилирования степень извлечения всех ионов уменьшается. Это происходит потому, что при увеличении степени сульфэтилирования наблюдается по-

нижение основности атома азота в составе аминогрупп полимера вследствие отрицательного индуктивного эффекта со стороны сульфогруппы. Следствием этого является уменьшение устойчивости комплексов, образующихся в фазе сорбента. При возрастании степени сульфэтилирования увеличивается количество отрицательно заряженных частиц на единицу массы сорбента, что приводит к возрастанию электростатического отталкивания между ними и несущими также отрицательный заряд хлоридными комплексами металлов. Поскольку для платины (IV) характерно ионообменное взаимодействие с протонированными группами сорбентов, то она плохо извлекается СЭПАС и СЭПАА с максимальными степенями сульфэтилирования. Анализ литературных данных [208, 204] показывает, что сорбенты на основе сульфэтилированного хитозана проявляют аналогичные свойства при извлечении палладия (II) и платины (IV) из солянокислых растворов.

## 5.2 Влияние степени сульфэтилирования полиаминостирола и полиаллиламина на извлечение ионов благородных металлов из бинарных растворов

Извлечение благородных металлов из индивидуальных растворов не может полностью охарактеризовать сорбционные свойства материалов, так как в реальных объектах платина (IV), палладий (II) и золото (III) встречаются совместно. На первом этапе исследования имело смысл изучить селективность сорбции хлоридных комплексов данных ионов металлов из бинарных растворов, которые формировались в следующих сочетаниях: палладий (II) – платина (IV) и палладий (II) – золото (III). Влияние кислотности сорбционных растворов, а также СМ СЭПАС и СЭПАА на селективность сорбции этих пар ионов прослеживается на рисунках 5.3 и 5.4.

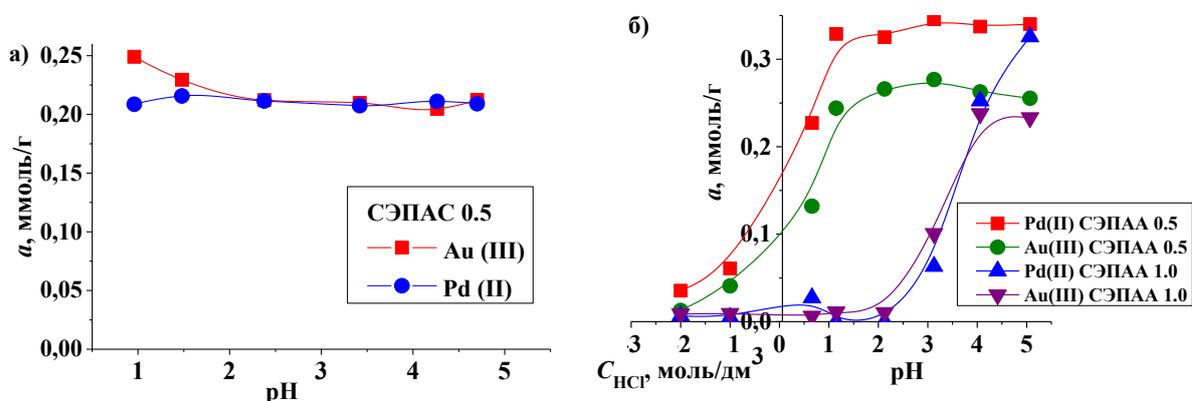


Рисунок 5.3. Влияние степени модифицирования СЭПАС (а) и СЭПАА (б) на селективность сорбции хлоридных комплексов палладия (II) и золота (III) при их совместном присутствии в растворе.  $C_0(\text{Me})=1 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>,  $m$  (сорбента)=0.0200 г

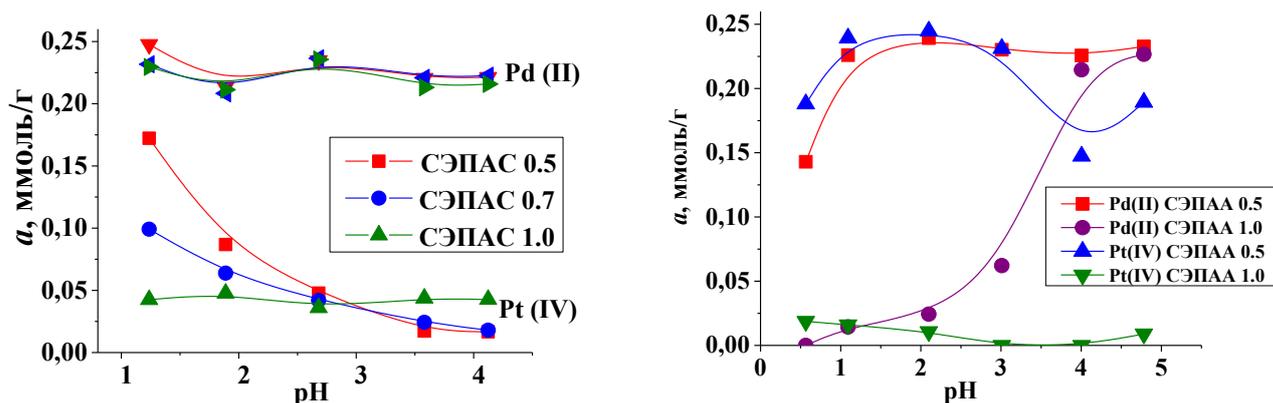


Рисунок 5.4. Влияние степени модифицирования СЭПАС (а) и СЭПАА (б) на селективность сорбции хлоридных комплексов платины (IV) и палладия (II) при их совместном присутствии в растворе.  $C_0(\text{Me})=1 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>,  $m$  (сорбента)=0.0200 г

Сорбент на основе полистирольной матрицы при любых степенях модифицирования хорошо извлекает как ионы палладия (II), так и золота (III) (см. рис. 5.3.а для СМ 0,5).

В случае использования сорбента на основе полиаллиламина (СЭПАА) с увеличением степени сульфэтилирования происходит уменьшение сорбции как палладия (II), так и золота (III). Характер изменения зависимостей сорбции от рН для этих ионов аналогичен. При изучении сорбции палладия (II) и золота (III) из индивидуальных растворов на СЭПАА был установлен вероятный механизм взаимодействия с функциональными группами сорбента за счет комплексообразования (см. раздел 5.1). Сопоставление этих представлений с сорбционными зависимостями для бинарных растворов позволяет предположить, что комплексы палладия (II) и золота (III) с функциональными группами СЭПАА и СЭПАС с различными степенями сульфэтилирования обладают близкими значениями констант устойчивости. Исходя из этих результатов оба вида рассматриваемых материалов можно рекомендовать для группового извлечения золота (III) и палладия (II).

Бинарные растворы ионов палладия (II) и платины (IV) обладают существенными отличиями от предыдущей пары. Сразу следует отметить, что палладий (II) и платина (IV) по-разному ведут себя в бинарных и индивидуальных растворах. В бинарных растворах происходит подавление сорбции платины (IV) в присутствии палладия (II) при всех степенях модифицирования СЭПАС. Если исходить из преобладания процесса комплексообразования при сорбции ионов палладия (II) на аминополимерах, то становится понятно и возрастание селективности сорбции палладия (II) в присутствии платины (IV) при росте степени модифицирования сорбентов.

Количественные характеристики сорбции в виде коэффициентов селективности сорбции палладия (II) по отношению к платине (IV) для СЭПАА и СЭПАС приведены в таблицах 5.1 и 5.2, соответственно.

Таблица 5.1 – Влияние pH раствора на коэффициенты селективности сорбции палладия (II) по отношению к платине (IV) СЭПАС с различными степенями модифицирования

СМ	$K_{Pd(II)/Pt(IV)}$				
	pH 1.2	pH 1.9	pH 2.7	pH 3.6	pH 4.1
0.5	3.6	11	26	190	163
0.7	15	19	33	107	83
1.0	27	26	39	38	38

Таблица 5.2 – Влияние pH раствора на коэффициенты селективности сорбции палладия (II) по отношению к платине (IV) СЭПАА с различными степенями модифицирования

СМ	$K_{Pd(II)/Pt(IV)}$					
	pH 0.6	pH 1.1	pH 2.1	pH 3.0	pH 4.0	pH 4.8
0.5	0.73	0.84	2.20	12.6	63.6	37.2
1.0	-	0.93	2.50	$\gg 10^3$	$\gg 10^3$	748

Из значений коэффициентов селективности видно, что как сорбенты на основе полиаллиламина, так и сорбенты на основе полиаминостирола характеризуются закономерностью возрастания селективности извлечения палладия (II) по сравнению с платиной (IV). В случае СЭПАС данная закономерность соблюдается в интервале pH 1.2–2.7. Максимальные значения коэффициентов селективности наблюдаются для СЭПАА при pH 3.0–5.0 для СМ, равной 1.

На основании результатов, изложенных в разделах 5.1 и 5.2 можно сравнить свойства СЭПАС и СЭПАА по отношению к ионам платины (IV) и палладия (II) в солянокислых растворах. Главный вывод заключается в том, что СЭПАС образует более устойчивые комплексы с ионами изучаемых металлов по сравнению с СЭПАА. Это подтверждается тем, что рост СМ СЭПАА более существенно уменьшает сорбцию ионов благородных металлов по сравнению с СЭПАС.

Высокая устойчивость комплексов СЭПАС с ионами металлов связана также с благоприятным расположением аминогрупп в его составе: они в большей степени удалены друг от друга по сравнению с СЭПАА, что приводит к уменьшению электростатического отталкивания между сорбированными ионами металлов.

Положительное значение меньшей устойчивости комплексов на поверхности СЭПАА состоит в возрастании селективности сорбции палладия (II) по сравнению с СЭПАС. Этот

эффект находится в полном согласии с принципом усиления селективности путем ослабления существенного параметра процесса [186, 202].

### 5.3 Влияние степени сульфэтилирования полиаминостирола и полиаллиламина на извлечение ионов благородных металлов из многокомпонентных растворов

Обычно ионы благородных металлов являются микрокомпонентами в реальных объектах, чаще всего им сопутствуют ионы переходных металлов, таких как цинк (II), медь (II), никель (II), кобальт (II), кадмий (II) и т. п. Поэтому следующим этапом работы было изучение селективности сорбции ионов благородных металлов на фоне переходных. Сорбцию проводили из многокомпонентных систем в соответствии с методикой 3.8. Полученные зависимости представлены на рисунках 5.5 и 5.6.

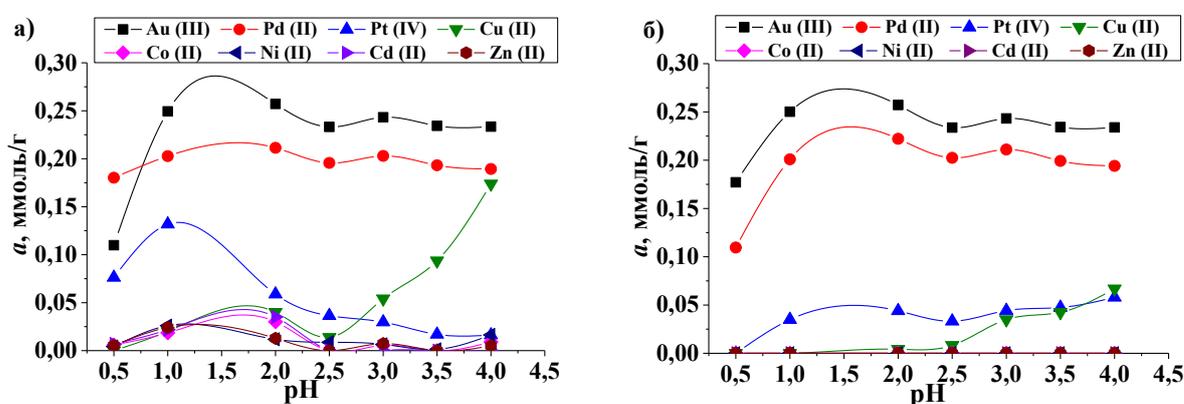


Рисунок 5.5 – Влияние степени модифицирования СЭПАС (а – СЭПАС 0.5, б – СЭПАС 1.0) на селективность сорбции хлоридных комплексов ионов благородных металлов в присутствии ионов переходных металлов.  $C_0(\text{Me})=1 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>,  $m(\text{СЭПАС})=0.0200$  г

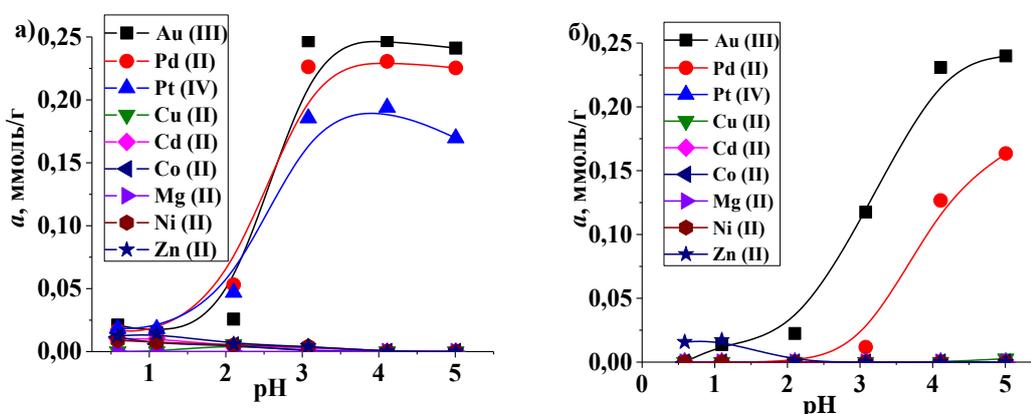


Рисунок 5.6 – Влияние степени модифицирования СЭПАА (а – СЭПАА 0.5, б – СЭПАА 1.0) на селективность сорбции хлоридных комплексов ионов благородных металлов в присутствии ионов переходных металлов.  $C_0(\text{Me})=1 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>,  $m(\text{СЭПАА})=0.0200$  г

Из многокомпонентных растворов на СЭПАС наилучшим образом извлекаются ионы палладия (II) и золота (III) при всех значениях СМ (рис.5.5). Золото (III), палладий (II) и платина (IV) сорбируются на СЭПАА 0,5 в интервале рН от 3.0 до 5.0. При СМ СЭПАА 1,0 уже не извлекается платина (IV), а только ионы палладия (II) и золота (III) в интервале рН 4.0 до 5.0. Из ионов переходных металлов существенное влияние на сорбцию ионов благородных металлов СЭПАС оказывают только ионы меди (II). Следует отметить, что сама медь при этом сорбируется незначительно (0,17 ммоль/г, СЭПАС 0.5, рН 4.0). С увеличением СМ полиаминостирола сорбция меди (II) уменьшается.

В кислых средах сорбция ионов переходных металлов незначительна. Это согласуется с данными из раздела 4.1: показано, что ионы меди (II) преимущественно извлекаются СЭПАС в интервале рН 5.0–6.0. Поэтому для того, чтобы свести к минимуму влияние ионов переходных металлов на извлечение благородных металлов следует проводить сорбцию растворов сложного состава на сульфоэтилированном полиаминостироле из кислых растворов.

В случае СЭПАА при рН < 2.0 все рассматриваемые ионы металлов сорбентом не извлекаются. Сорбция ионов переходных металлов практически полностью подавляется во всем исследуемом интервале рН. Также стоит отметить, что вид кривых сорбции ионов благородных металлов в присутствии ионов переходных металлов аналогичен их виду при сорбции из бинарных систем (см. рисунки 5.3 и 5.4). По полученным данным рассчитаны коэффициенты селективности, приведенные в таблице 5.3.

Из данных таблицы 5.3 видно, что в интервале рН 0.5–3.0 при увеличении степени модифицирования СЭПАС значения коэффициентов селективности сорбции  $K_{Au(III)/Pt(IV)}$  и  $K_{Pd(II)/Pt(IV)}$  увеличиваются. СЭПАС 1.0 является наиболее перспективным материалом для селективного отделения ионов палладия (II) и золота (III) от платины (IV) в присутствии переходных металлов. Причем наибольшие значения коэффициентов селективности сорбции  $K_{Au(III)/Pt(IV)}$  и  $K_{Pd(II)/Pt(IV)}$  достигаются при рН 3.5–4.0. Закономерность увеличения значений коэффициентов селективности  $K_{Au(III)/Pt(IV)}$  и  $K_{Pd(II)/Pt(IV)}$  с увеличением степени модифицирования СЭПАС можно объяснить уменьшением сорбции ионов платины (IV) вследствие снижения основности атома азота аминогрупп в составе сорбентов с ростом содержания 2-сульфоэтильных групп, обладающих отрицательным индуктивным эффектом, во-вторых, возрастанием электростатического отталкивания между сульфогруппами и отрицательно заряженными хлоридными комплексами платины (IV) и палладия (II). Аналогичная зависимость наблюдается и для СЭПАА, при этом в случае данного сорбента эффект наиболее значителен (см. таблицу 5.3). Наибольшая селективность сорбции палладия (II) и золота (III) СЭПАА 1.0 достигается при рН 3.0–5.0.

В работе [2] исследована сорбция платины (IV), палладия (II) и золота (III) из многокомпонентных растворов материалами на основе других сульфэтилированных аминополимеров: хитозана и полиэтиленimina. Установлено, что все исследуемые сорбенты характеризуются общей закономерностью возрастания селективности сорбции палладия (II) в присутствии платины (IV) и золота (III) в присутствии палладия (II) и платины (IV) в зависимости от степени модифицирования. В случае обоих сорбентов с ростом степени модифицирования значительно уменьшается максимальная степень извлечения ионов платины (IV) СЭХ (с 91.1 до 6.2 %) и СЭПЭИ (с 77 до 11 %), в то время как степень извлечения ионов палладия (II) изменяется меньше, похожая зависимость наблюдается и в случае исследуемых в настоящей работе материалов. Показано, что присутствие ионов переходных металлов не влияет на сорбцию ионов благородных металлов.

Таблица 5.3 – Коэффициенты селективности сорбции ионов благородных металлов сульфэтилированными аминополимерами из многокомпонентных систем

Сорбент	СМ	$K_{Pd(II)/Pt(IV)}, C_{исх}(Me)=1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм <sup>3</sup>				
		pH 1.0	pH 2.0	pH 3.0	pH 4.0	pH 5.0
СЭХ [2]	0.3	1.6	13	19	31	25
	1.0	1.1	6.4	26	59	100
		$K_{Au(III)/Pd(II)}, C_{исх}(Me)=5 \cdot 10^{-4}$ моль/дм <sup>3</sup>				
		pH 0.5	pH 0.9	pH 2.2	pH 3.5	pH 4.5
	0.3	7.6	13	640	270	290
	1.0	2.4	5.5	16	500	$\geq 10^3$
		$K_{Au(III)/Pt(IV)}, C_{исх}(Me)=5 \cdot 10^{-4}$ моль/дм <sup>3</sup>				
	0.3	10	20	$\geq 10^3$	$\geq 10^3$	$\geq 10^3$
	1.0	9.3	11	34	$\geq 103$	$\geq 103$
СЭПЭИ [2]		$K_{Au(III)/Pd(II)}, C_{исх}(Me)=5 \cdot 10^{-4}$ моль/дм <sup>3</sup>				
		pH 0.5	pH 0.9	pH 2.2	pH 3.5	pH 4.5
	0.34	0.03	5.71	44.1	106	37.5
	0.74	0.005	0.01	6.76	58.5	65.6
		$K_{Au(III)/Pt(IV)}, C_{исх}(Me)=5 \cdot 10^{-4}$ моль/дм <sup>3</sup>				
	0.34	0.43	26.7	72.6	37.9	34.7
	0.74	1.01	4.13	169	646	973

Продолжение таблицы 5.3

Сорбент	СМ	$K_{Au(III)/Pt(II)}, C_{исх}(Me)=1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм <sup>3</sup>						
		pH 0.97	pH 1.45	pH 2.52	pH 3.05	pH 3.51	pH 4.01	pH 4.30
СЭПАС	0.5	1.4	136	2590	1420	10790	21454	4340
	1.0	-	5902	5997	6648	7434	7326	5558
		$K_{Pd(II)/Pt(IV)}, C_{исх}(Me)=1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм <sup>3</sup>						
	0.5	13	26	47	117	143	341	420
	1.0	-	156	662	1447	1849	5749	1696
	СЭПАА		$K_{Au(III)/Pt(II)}, C_{исх}(Me)=1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм <sup>3</sup>					
		pH 2.09		pH 3.04		pH 4.00		pH 5.01
0.5		54.7		2.8		2.0		3.5
1.0		>>10 <sup>3</sup>		>>10 <sup>3</sup>		>>10 <sup>3</sup>		>>10 <sup>3</sup>
		$K_{Pd(II)/Pt(IV)}, C_{исх}(Me)=1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм <sup>3</sup>						
0.5		14.0		0.88		0.61		1.45
1.0		13.8		>>10 <sup>3</sup>		>>10 <sup>3</sup>		>>10 <sup>3</sup>

Анализируя значения коэффициентов селективности, представленных в таблице 5.3, можно заключить, что все сорбенты на основе сульфоэтилированных аминополимеров характеризуются общей закономерностью возрастания селективности сорбции золота (III) и палладия (II) по отношению к платине (IV) с ростом степени модифицирования сорбента. При этом во многих случаях извлечение золота (III) и палладия (II) этими сорбентами возрастает с ростом pH, что указывает на преобладание в механизме сорбции процесса комплексообразования ионов металлов с функциональными группами модифицированных аминополимеров. В тоже время в селективных свойствах рассматриваемых металлов можно проследить и существенные отличия. Так, СЭХ по сравнению с другими сорбентами проявляет высокую селективность извлечения золота (III) по отношению к палладию (II). СЭПЭИ в зависимости от кислотности раствора способен проявлять большую селективность или к золоту (III), или к палладию (II). В отличие от СЭХ и СЭПЭИ СЭПАС позволяет в широком диапазоне pH селективно извлекать золото (III) и палладий (II) в присутствии ряда сопутствующих металлов. Особенностью же СЭПАА является восстановление золота (III) в фазе сорбента после сорбции. Однако данный материал с максимальной степенью модифицирования может быть рекомендован для селективного отделения палладия (II) от платины (IV) и других сопутствующих ионов металлов: по сравнению с другими сульфоэтилированными аминополимерами СЭПАА 1.0 выгодно отличается наибольшими коэффициентами селективности сорбции  $K_{Pd(II)/Pt(IV)}$ .

#### 5.4 Кинетика сорбции ионов благородных металлов при их совместном присутствии СЭПАС и СЭПАА с различными степенями модифицирования

Исследование кинетики сорбции ионов благородных металлов в присутствии переходных металлов СЭПАС и СЭПАА с различными степенями модифицирования проводили в статических условиях методом ограниченного объема при рН 3.5 и рН 4.0, отвечающем высокой селективности сорбции палладия (II) по сравнению с платиной (IV) и относительно небольшому мешающему влиянию со стороны сопутствующих ионов неблагородных металлов. Поскольку золото (III) восстанавливается в фазе СЭПАА, кинетику его сорбции исследовали из индивидуальных растворов по методике 2.7. Полученные зависимости приведены на рисунках 5.7, 5.8, 5.9.

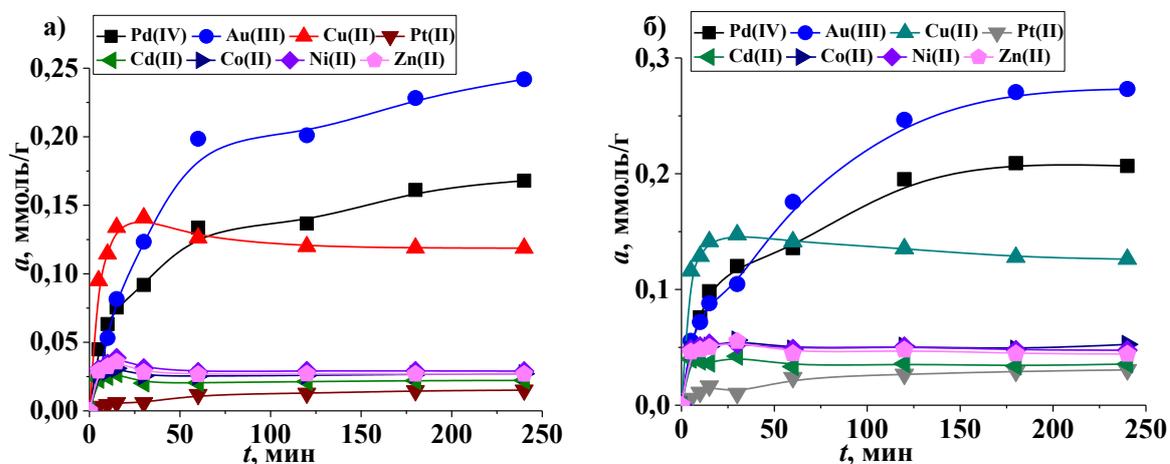


Рисунок 5.7 – Интегральные кинетические кривые сорбции ионов металлов СЭПАС (а – СЭПАС 0.5, б – СЭПАС 1.0) при их совместном присутствии в растворе при рН 3.5. Исходная концентрация ионов металлов  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>, масса сорбента 0.0200 г

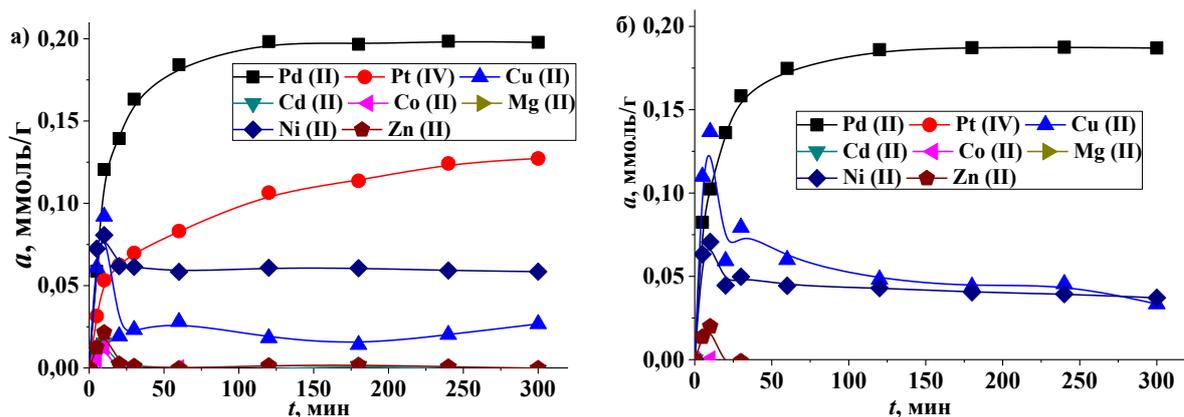


Рисунок 5.8 – Интегральные кинетические кривые сорбции ионов металлов СЭПАА (а – СЭПАА 0.5, б – СЭПАА 1.0) при их совместном присутствии в растворе при рН 4.0. Исходная концентрация ионов металлов  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>, масса сорбента 0.0200 г

Установлено, что равновесие в системах «раствор солей металлов – СЭПАС» по ионам золота (III) и палладия (II) устанавливается в течение 180 минут (рис. 5.7). При этом сорбентами на основе полиаминостирола в наибольшей степени ионы палладия (II), золота (III) и меди (II) (рис. 5.7), на основе полиаллиламина – ионы палладия (II) (рис. 5.8). Равновесие в системах «раствор солей металлов – сорбент» устанавливается в течение 240 и 120 минут для СЭПАА 0.5 и СЭПАА 1.0, соответственно. Однако значительные количества ионов металлов извлекаются сорбентами уже в первые минуты контакта фаз. В течение первых 5-15 минут сорбентами в значительной степени извлекаются медь (II) и никель (II), но в дальнейшем наблюдается подавление их сорбции ионами благородных металлов.

Восстановление золота (III) в фазе сорбентов визуально отмечалось по истечении 60 минут контакта фаз в случае СЭПАА 0.5 и 45 минут в случае СЭПАА 1.0, исследовать сорбцию золота (III) в присутствии других ионов металлов не удалось.

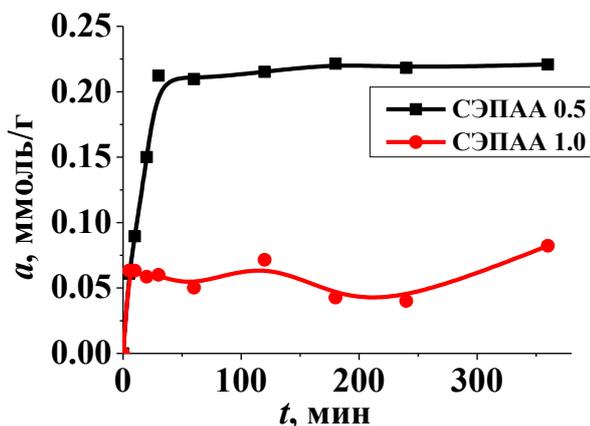


Рисунок 5.9 – Интегральные кинетические кривые сорбции золота (III) СЭПАА, pH 4.0. Исходная концентрация иона металла  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>, масса сорбента 0.0200 г

Для определения лимитирующей стадии сорбционного процесса экспериментально полученные результаты обработаны моделями диффузионной и химической кинетики. Для модели внешней и внутренней диффузии получены значения коэффициентов детерминации, которые неудовлетворительно описывают кривых сорбции ионов золота (III), платины (IV), палладия (II) СЭПАС И СЭПАА, которые построены в координатах  $-\ln(1-F) - t$  и  $a_t - t^{1/2}$  ( $R^2 < 0.7$ ). 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. Результаты обработки моделями химической кинетики приведены в таблицах 5.4 и 5.5.

Таблица 5.4 – Результаты обработки интегральных кинетических кривых сорбции ионов благородных металлов СЭПАС при pH 3.5 моделями химической кинетики

Модель	Параметр	СЭПАС 0.5		СЭПАС 0.7		СЭПАС 1.0	
		Pd(II)	Au(III)	Pd(II)	Au(III)	Pd(II)	Au(III)
Псевдо-первого порядка	$k_1$	0.04	0.03	0.04	0.02	0.04	0.02
	$a_e$	0.15	0.23	0.14	0.21	0.20	0.28
	$R^2$	0.943	0.986	0.954	0.988	0.925	0.968
Псевдо-второго порядка	$k_2$	0.29	0.10	0.35	0.08	0.20	0.06
	$a_e$	0.17	0.28	0.15	0.26	0.22	0.33
	$R^2$	0.980	0.984	0.983	0.993	0.967	0.977
Еловича	$\beta$	28.6	14.6	33.1	14.3	21.5	11.9
	$\alpha$	0.02	0.01	0.02	0.01	0.02	0.01
	$R^2$	<b>0.988</b>	0.987	<b>0.995</b>	0.988	<b>0.985</b>	0.981
Модифицированного второго порядка	$k_2'$	0.05	0.03	0.05	0.02	0.04	0.02
	$a_e$	0.18	0.27	0.16	0.26	0.23	0.35
	$b$	1.04	0.97	1.04	0.99	1.05	1.05
	$R^2$	0.975	0.983	0.983	0.992	0.965	0.980

Таблица 5.5 – Результаты обработки интегральных кинетических кривых сорбции ионов благородных металлов СЭПАА при pH 4.0 моделями химической кинетики

Модель	Параметр	СЭПАА 0.5			СЭПАА 1.0
		Pd (II)	Pt (IV)	Au (III)	Pd (II)
Псевдо-первого порядка	$k_1$	0.07	0.04	0.06	0.08
	$a_e$	0.19	0.11	0.22	0.18
	$r^2$	0.982	0.916	0.982	0.976
Псевдо-второго порядка	$k_1$	0.52	0.37	0.37	0.65
	$a_e$	0.21	0.13	0.24	0.19
	$r^2$	<b>0.988</b>	0.967	0.954	<b>0.995</b>
Еловича	$\alpha$	0.11	0.01	0.08	0.19
	$\beta$	32.6	40.7	26.3	30.2
	$R^2$	0.936	0.994	0.879	0.962

Исходя из значений коэффициентов детерминации, приведенных в таблицах 5.7–5.8, можно сделать вывод, что кинетические кривые сорбции ионов палладия (II) и золота (III) СЭПАС наилучшим образом описываются моделью Еловича, сорбции ионов палладия (II) СЭПАА – моделью псевдо-второго порядка, ионов платины (IV) – моделью Еловича, а ионов золота (III) – моделью псевдо-первого порядка. Таким образом, лимитирующей стадией процесса сорбции является стадия химического взаимодействия исследуемых ионов металлов с функциональными группами сорбентов. Аналогичный результат получен и для сорбентов на основе других сульфэтилированных аминопалимеров [1, 2].

### 5.5 Регенерационные свойства сорбентов на основе сульфэтилированных аминопалимеров

Десорбция ионов благородных металлов с поверхности сорбентов во многих случаях осложняется образованием чрезвычайно устойчивых комплексных соединений или протеканием окислительно-восстановительных процессов в фазе сорбента [209]. Наибольшее распространение в качестве десорбентов ионов благородных металлов получили солянокислые растворы тиомочевин, образующей устойчивые комплексы с платиной (IV), палладием (II) и золотом (III) [210, 211].

В настоящей работе проведено исследование регенерационных свойств СЭПАС и СЭПАА в соответствии с методикой, изложенной в пункте 2.7.

После сорбции платины (IV) СЭПАС проведена регенерация поверхности сорбента двумя различными растворами: 30.0 см<sup>3</sup> 3.5 моль/дм<sup>3</sup> раствора хлороводородной кислоты и 30.0 см<sup>3</sup> 1 % раствора тиомочевин в 3.5 моль/дм<sup>3</sup> растворе той же кислоты. Полученные результаты исследования регенерации сорбентов приведены в таблице 5.6.

Таблица 5.6 – Результаты десорбции ионов платины (IV) с поверхности СЭПАС с различными степенями модифицирования [202]

СМ	Регенерант	$a_{Pt(IV)}$ , мкмоль/г	$a_{дес.Pt(IV)}$ , мкмоль/г	Степень де- сорбции, %
0.5	3.5 моль/дм <sup>3</sup> раствор HCl	230.2	9.9	4.3
0.7	1 % раствор тиомочевин в 3.5 моль/дм <sup>3</sup> растворе HCl	150.0	118.5	79
1.0	1 % раствор тиомочевин в 3.5 моль/дм <sup>3</sup> растворе HCl	52.3	35.6	68

По полученным результатам установлено, что десорбция ионов платины (IV) 3.5 моль/дм<sup>3</sup> раствором хлороводородной кислоты не является эффективной, т. к. сорбент регенерируется менее чем на 10 %. При регенерации поверхности СЭПАС со степенями замещения 0.7 и 1.0 использовался 1% раствор тиомочевины в 3.5 моль/дм<sup>3</sup> растворе хлороводородной кислоты. Десорбция в этом случае достигла 79 % и более. При использовании данного десорбента достигнута полная регенерация поверхности СЭПАС по ионам золота (III) и палладия (II) после сорбции из индивидуальных растворов. Результаты исследования десорбции платины (IV), палладия (II) и золота (III) при их совместном присутствии в растворе СЭПАС приведены в таблице 5.7.

Таблица 5.7 – Результаты исследования десорбции ионов платины (IV), палладия (II) и золота (III) с поверхности СЭПАС с различными степенями модифицирования (СМ) 1 % раствором тиомочевины в 3.5 моль/дм<sup>3</sup> растворе хлороводородной кислоты

СМ	Степень десорбции, (%)		
	Au (III)	Pt (IV)	Pd (II)
0.5	100	94.8	100
0.7	100	92.1	100
1.0	100	77.7	100

Как видно из данных таблицы 5.11, при использовании 30.0 см<sup>3</sup> 1% раствора тиомочевины в 3.5 моль/дм<sup>3</sup> растворе хлороводородной кислоты десорбция СЭПАС по ионам золота (III) и палладия (II) с поверхности СЭПАС является количественной, платины (IV) достигает 80 % и более. Меньшая степень десорбции платины (IV) может быть связана с частичным восстановлением данного металла из-за окисления основной цепи в процессе сорбции, что согласуется с литературными данными [31, 32, 27, 28].

Регенерационные свойства СЭПАА исследовались при использовании растворов различных регенерантов. Показано, что палладий количественно десорбируется с поверхности СЭПАА 30.0 см<sup>3</sup> 3.5 моль/дм<sup>3</sup> соляной кислоты, платина - 30.0 см<sup>3</sup> 1 % раствора тиомочевины в 2 моль/дм<sup>3</sup> HCl.

Результаты исследования возможности регенерации поверхности СЭПАА после сорбции золота (III) приведены в таблице 5.8.

Таблица 5.8 – Степени десорбции золота с поверхности СЭПАА с различными СМ

Регенерант	3.5 моль/дм <sup>3</sup> HCl		1 % раствор тиомочевины в 2 моль/дм <sup>3</sup> HCl	
	СЭПАА 0.5	СЭПАА 1.0	СЭПАА 0.5	СЭПАА 1.0
рН исходного раствора				
0.6	3.1	-	53.6	-
1.0	2.5	-	55.7	-
2.1	2.6	-	63.3	-
3.1	2.6	5.6	64.0	47.2
4.0	2.4	7.0	70.3	40.6
5.0	2.7	16.7	67.9	41.7

Примечание. Прочерк в таблице означает, что в выбранных условиях золото (III) не сорбируется

Установлено, что десорбция золота с поверхности СЭПАА в обоих случаях не является количественной, что связано с частичным восстановлением золота в фазе сорбента. На это также указывает значительное потемнение сорбента после сорбции золота (III) в интервале рН 3.0-4.5. Показано, что степень десорбции золота с поверхности СЭПАА существенно больше при использовании в качестве регенеранта раствора тиомочевины (табл. 5.8). При этом после обработки сорбента раствором данного регенеранта, он приобретает свой исходный цвет. Но, так как десорбция золота не является количественной, исследована десорбция с помощью других регенерантов, результаты представлены в таблице 5.9.

Таблица 5.9. Степени десорбции золота с поверхности СЭПАА при проведении 2 циклов десорбции по 30.0 см<sup>3</sup> регенеранта

Регенерант	СЭПАА 0.5	СЭПАА 1.0
1 моль/дм <sup>3</sup> NH <sub>4</sub> SCN	25.9	12.1
1 % раствор тиомочевины в 3 моль/дм <sup>3</sup> HCl	67.7	61.6
1 % раствор тиомочевины в 3 моль/дм <sup>3</sup> HCl, при нагревании	59.6	100

Установлено, что в случае СЭПАА 1.0 количественная десорбция золота достигается при использовании двух циклов десорбции 1 % раствором тиомочевины в 3 моль/дм<sup>3</sup> HCl при нагревании. В отличие от СЭПАА в случае СЭПАС количественная десорбция всех исследуемых металлов (золота, палладия, платины) достигается с применением 30.0 см<sup>3</sup> 1 % раствора тиомочевины в 3.5 моль/дм<sup>3</sup> HCl. Сорбция ионов металлов при этом не сопровождается изменением окраски сорбента, что в совокупности с данными исследования десорбции свидетельствует об отсутствии протекания в фазе СЭПАС окислительно-восстановительных процессов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Определены значения статической и динамической обменных емкостей сульфэтилированных аминополимеров по гидроксид-ионам и их степени набухания. Показано, что с увеличением степени модифицирования СЭПАС значения  $COE_{OH^-}$  и  $DOE_{OH^-}$  изменяются незначительно, но при этом увеличивается коэффициент влагоемкости сорбента. Для СЭПАА  $COE_{OH^-}$  и  $DOE_{OH^-}$  уменьшаются с увеличением его степени модифицирования.

2. Выявлена закономерность уменьшения основности аминогрупп исследуемых сорбентов с увеличением степени модифицирования аминополимеров. Величина  $pK_a$  изменяется от 6.43 до 5.66 и от 5.91 до 5.17 с увеличением степени модифицирования СЭПАС и СЭПАА от 0.5 до 1.0, соответственно.

3. Показано, что с увеличением степени модифицирования СЭПАС и СЭПАА увеличивается селективность сорбции ионов серебра (I) по отношению к меди (II) в статических условиях из многокомпонентных аммиачно-ацетатных буферных растворов. При исследовании сорбции палладия (II), платины (IV) и золота (III) в статических условиях СЭПАС установлено, что степень модифицирования полиаминостирола в значительной мере влияет только на извлечение хлоридных комплексов ионов платины (IV) из индивидуальных растворов. Определены оптимальные значения pH для сорбции ионов благородных металлов СЭПАС. При исследовании сорбции платины (IV), палладия (II) и золота (III) из бинарных и многокомпонентных растворов СЭПАС и СЭПАА установлено, что селективность сорбции палладия (II) и золота (III) по отношению к платине (IV) возрастает с ростом степени модифицирования сорбентов.

4. Установлено, что сорбенты в наибольшей степени извлекают ионы меди (II) и серебра (I), при этом 30 минут контакта фаз достаточно для установления равновесия в системе «сорбент - раствор солей металлов». Для достижения равновесия сорбции палладия (II) и золота (III) сульфэтилированными аминополимерами из многокомпонентных растворов требуется для СЭПАС 180 минут, для СЭПАА 0.5 – 240 минут, для СЭПАА 1.0 – 120 минут. Показано, что скорость процесса сорбции исследуемых ионов металлов СЭПАС и СЭПАА лимитируется стадией химического взаимодействия исследуемых ионов металлов с функциональными группами сорбента.

5. В результате построения изотерм сорбции ионов серебра (I), кадмия (II), меди (II), никеля (II), кобальта (II), магния (II) и цинка (II) СЭПАС 0.5 и СЭПАС 1.0 при их индивидуальном присутствии в растворе установлено, что исследуемые сорбенты обладают наибольшей емкостью и характеризуется наибольшим сродством по отношению к серебру (I), никелю (II), меди (II). Выбраны модели, которые наилучшим образом описывают изотермы сорбции исследуемых ионов металлов. Наилучшее соответствие между экспериментальными и

теоретическими данными в случае СЭПАС 0.5 и СЭПАС 1.0 получено для модели Ленгмюра-Фрейндлиха для всех ионов металлов.

6. Установлено, что в динамических условиях наибольшей степени извлечения и селективности сорбции серебра (I) отвечает аммиачно-ацетатный буферный раствор с pH 6.0 для СЭПАС, с pH 5.0 для СЭПАА. Выявлена закономерность увеличения динамической емкости и селективности сорбции ионов серебра (I) СЭПАС с увеличением степени его модифицирования в динамических условиях в присутствии ряда сопутствующих ионов металлов. Показано, что в случае полиаллиламина большей селективностью сорбции серебра (I) в динамических условиях характеризуется СЭПАА 0.5 по сравнению с СЭПАА 1.0. Путем математической обработки динамических выходных кривых сорбции ионов серебра (I) и меди (II) СЭПАС и серебра (I) СЭПАА определены значения параметров сорбции, в том числе значения констант скорости и динамической емкости по исследуемым ионам металлов.

7. Установлено, что количественная десорбция ионов серебра (I), палладия (II) и платины (IV) с поверхности СЭПАС и СЭПАА достигается при использовании в качестве регенеранта 1.0 моль/дм<sup>3</sup> раствора азотной кислоты в динамических условиях, 3.5 моль/дм<sup>3</sup> раствора хлороводородной кислоты и 1 %-ого раствора тиомочевины в 2-3.5 моль/дм<sup>3</sup> соляной кислоте в статических условиях, соответственно. Показано, что десорбция золота с поверхности СЭПАА осложняется окислительно-восстановительными процессами, протекающими в фазе сорбентов при его сорбции. Оптимальным способом регенерации в данном случае является использование двух циклов десорбции 1 % раствором тиомочевины в 3 моль/дм<sup>3</sup> соляной кислоте.

8. На основании сравнения свойств СЭПАС и СЭПАА со свойствами других сульфозетилированных аминополимеров выявлены наиболее перспективные производные для извлечения тех или иных ионов благородных металлов. Так, СЭПАС 1.0 и СЭПАА 1.0 могут быть рекомендованы для селективного концентрирования серебра (I) из многокомпонентных растворов в динамических и статических условиях соответственно. В то же время СЭПАС по сравнению с другими сульфозетилированными аминополимерами позволяет количественно извлекать палладий (II) и золото (III) из солянокислых растворов в широком диапазоне pH. СЭПАА 1.0 также может быть рекомендован для селективного концентрирования палладия (II) в присутствии платины (IV) и ряда сопутствующих ионов металлов.

### **Перспективы дальнейшей разработки темы**

Исследованные в данной работе сорбенты – сульфозетилированные полиаминостиролы и полиаллиламины, продемонстрировали высокую селективность при извлечении металлов платиновой группы и серебра из водных растворов. Отсюда следует, что они

могут быть использованы для разработки сорбционно-спектроскопических методик их определения на фоне сопутствующих ионов переходных и щелочноземельных металлов. Будут разрабатываться методики определения металлов платиновой группы и серебра в следовых количествах, отличающиеся высокой точностью определения. Такие разработки могут быть использованы при анализе руд цветных металлов, сплавов или отходов предприятий по переработке драгоценных металлов.

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- СЭПАС – сульфозетилованный полиаминоэтилен;   
СЭПАА – сульфозетилованный полиаллиламин, сшитый эпихлоргидрином;   
СЭХ – сшитый глутаровым альдегидом сульфозетилованный хитозан;   
СЭПЭИ – сшитый диглицидиловым эфиром диэтиленгликоля сульфозетилованный полиэтиленимин;
- ПЭИ – полиэтиленимин;   
ПАА – полиаллиламин;   
pH – показатель кислотности среды;   
 $D_{M1}$  – 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;   
С – концентрация ионов металлов в растворе, моль/дм<sup>3</sup>;   
 $K_L$  – константа равновесия уравнения Ленгмюра, дм<sup>3</sup>/ммоль,   
 $a_{max}$  – сорбционная емкость, ммоль/г;   
[С] – равновесная концентрация, моль/дм<sup>3</sup>,   
 $m$  – масса сорбента, г;   
 $1/n$  – константа уравнения Фрейндлиха, характеризующая степень приближения изотермы к прямой;
- $K_F$  – 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>;   
 $n_F$  – параметр неоднородности;   
 $a_{RP}$  – константа уравнения Редлиха–Петерсона, (дм<sup>3</sup>/ммоль)<sup>b</sup>;   
 $K_{RP}$  – константа уравнения Редлиха–Петерсона, дм<sup>3</sup>/г;   
 $b_{RP}$  – параметр неоднородности;   
 $K_{LF}$  – параметр Ленгмюра–Фрейндлиха, характеризующий сродство металла к поверхности сорбента, дм<sup>3</sup>/ммоль;
- $a_{LF}$  – константа уравнения Ленгмюра–Фрейндлиха, (дм<sup>3</sup>/ммоль)<sup>1/q</sup>;   
 $q_{LF}$  – параметр неоднородности;   
 $K_T$  – константа уравнения Тота, дм<sup>3</sup>/г;   
 $a_T$  – константа уравнения Тота;   
 $t_T$  – параметр неоднородности;   
 $b_K$  – константа уравнения Кана, дм<sup>3</sup>/ммоль;   
 $a_K$  – параметр неоднородности,

$R^2$  – коэффициент детерминации;

$F$  – степень достижения равновесия в системе;

$t$  – время, мин;

$a_t$  – сорбция в момент времени  $t$ , ммоль/г;

$a_e$  – сорбция в состоянии равновесия, ммоль/г;

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

$k_1$  – 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>;

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

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

$K_{AB}$  – 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);

$Q_0$  – максимальное извлечение иона металла граммом сорбента, мг/г;

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

$Z$  – общая длина колонки, см;

$K_{YN}$  – константа скорости Юна–Нельсона, л/ч;

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

$V$  – объем раствора, см<sup>3</sup>;

$R$  – степень извлечения, %;

$R_{дес}$  – степень десорбции, %;

$SOE_{OH^-}$  – статическая обменная емкость сорбента по гидроксид-ионам, ммоль/г;

$DOE_{OH^-}$  – динамическая обменная емкость сорбента по гидроксид-ионам, ммоль/г;

$\alpha_n$  – степень набухания;

$pK_a$  – показатель константы кислотной диссоциации;

$\mu$  – ионная сила раствора;

$T$  – температура окружающей среды, К.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 
- 1 Петрова, Ю. С. Физико-химические свойства и аналитическое применение сульфоэтилированного хитозана для определения меди и серебра : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.02 / Петрова Юлия Сергеевна. – Екатеринбург, 2014. – 181 с.
  - 2 Капитанова, Е. И. Разделение и концентрирование ионов металлов на сульфоэтилированных аминополимерах : дис. ... канд. хим. наук : 1.4.4 / Капитанова Елена Ивановна. – Екатеринбург, 2021. – 147 с.
  - 3 Золотов, Ю. А. Аналитическая химия металлов платиновой группы : Сборник обзорных статей / Ю. А. Золотов, Г. М. Варшал, В. М. Иванов. – М. : Едитория УРСС, 2003. – 591 с.
  - 4 Uheida, A. Sorption of palladium(II), rhodium(III), and platinum(IV) on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles / A. Uheida, M. Iglesias, C. Fontas [et al.] // Journal of Colloid and Interface Science. – 2006. – V. 301. – № 2. – P. 402–408.
  - 5 Komendova, R. Recent advances in the preconcentration and determination of platinum group metals in environmental and biological samples / R. Komendova // Trends in Analytical Chemistry. – 2020. – V. 122. – P. 115708.
  - 6 Патент N 2161130 Российская Федерация, МПК C01G55/00, C22B11/00. Способ извлечения и разделения металлов платиновой группы : N 2000101683/12 : заявл. 26.01.2000 : опубликовано 27.12.2000 / Карманников В. П., Игумнов М. С., Клименко М. А. [и др.] – 6 с.
  - 7 Gomez, M. B. ICP-MS determination of Pt, Pd and Rh in airborne and road dust after tellurium coprecipitation / M. B. Gómez, M. M. Gómez, M. A. Palacios // Journal of Analytical Atomic Spectrometry. – 2003. – V. 18. – P. 80–83.
  - 8 Liang, P. Dispersive liquid–liquid microextraction preconcentration of palladium in water samples and determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry / P. Liang, E. Zhao, F. Li // Talanta. – 2009. – V. 77. – № 5. – P. 1854–1857.
  - 9 Tunçeli, A. Determination of Palladium in Alloy by Flame Atomic Absorption Spectrometry after Preconcentration of Its Iodide Complex on Amberlite XAD-16 / A. Tunçeli, A. R. Türker // Analytical Sciences. – 2000. – V. 16. – № 1. – P. 81–85.
  - 10 Лурье, Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. – М. : Альянс, 2007. – 448 с.
  - 11 Самонин, В. В. Сорбционные свойства модифицированных фуллеренами активных углей по отношению к катионам меди, серебра и свинца в водных растворах /

---

В. В. Самонин, В. Ю. Никонова, М. Л. Подвязников // Журнал физической химии. – 2008. – Т. 82. – № 8. – С. 1542–1546.

12 Афонина, Т. Ю. Применение углеродных сорбентов для извлечения ионов серебра из растворов и пульп / Т. Ю. Афонина, В. И. Дударев, Л. М. Ознобихин [et al.] // Журнал физической химии. – 2007. – Т. 81. – № 3. – С. 432–437.

13 Sharififard, H. Evaluation of activated carbon and bio-polymer modified activated carbon performance for palladium and platinum removal / H. Sharififard, M. Soleimani, F. Z. Ashtiani // Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. – 2012. – V. 43. – № 5. – P. 696–703.

14 Ding, L. Functionalization of UiO-66-NH<sub>2</sub> with rhodanine via amidation: Towards a robust adsorbent with dual coordination sites for selective capture of Ag (I) from wastewater / L. Ding, P. Shao, Y. Luo [et al.] // Chemical Engineering Journal. – 2019. – V. 382. – P. 123009.

15 Belskaya, O. B. Synthesis of layered magnesium-aluminum hydroxide on the  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> surface for modifying the properties of supported platinum catalysts [et al.] / O. B. Belskaya, N. N. Leont'eva, V. I. Zaikovski // Catalysis Today. – 2019. – V. 334. – P. 249–257.

16 Cantuaria, M. L. Adsorption of silver from aqueous solution onto pre-treated bentonite clay: complete batch system evaluation / M. L. Cantuaria, A. F. de Almeida Neto, E. S. Nascimento [et al.] // Journal of Cleaner Production. – 2016. – V. 112. – P. 1112–1121.

17 Staron, P. Sorption and desorption studies on silver ions from aqueous solution by coconut fiber / P. Staron, J. Chwastowski, M. Banach // Journal of Cleaner Production. – 2017. – V. 149. – P. 290–301.

18 Vasylechko, V. O. A novel solid-phase extraction method for preconcentration of silver and antimicrobial properties of the clinoptilolite-Ag composite / V. O. Vasylechko, V. O. Fedorenko, O. M. Gromyko [et al.] // Adsorption Science and Technology. – 2017. – V. 35. – P. 602–611.

19 Absalan, G. Separation and preconcentration of silver ion using 2-mercaptobenzothiazole immobilized on surfactant-coated alumina / G. Absalan, A. M. Mehrdjardi // Separation and Purification Technology. – 2003. – V. 33. – № 1. – P. 95–101.

20 Krol, M. Synthesis of the zeolite granulate for potential sorption application / M. Krol, A. Mikula // Microporous and Mesoporous Materials. – 2017. – V. 243. – P. 201–205.

21 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. – P. 330–337.

22 Behbahani, M. Solid phase extraction using nanoporous MCM-41 modified with 3,4-dihydroxybenzaldehyde for simultaneous preconcentration and removal of gold (III), palladium (II),

---

copper (II) and silver (I) / M. Behbahani, F. Najafi, M. M. Amini [et al.] // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2014. – V. 20. – № 4. – P. 2248–2255.

23 Hong, M. Adsorbents based on crown ether functionalized composite mesoporous silica for selective extraction of trace silver / M. Hong, X. Wang, W. You [et al.] // *Chemical Engineering Journal*. – 2017. – V. 313. – P. 1278–1287.

24 Monier, M. Modification and characterization of cellulose cotton fibers for fast extraction of some metal ions / M. Monier, M. Akl, W. Ali // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2014. – V. 66. – P. 125–134.

25 Ravi Kumar, N. V. A review of chitin and chitosan applications / N. V Ravi Kumar // *Reactive and Functional Polymers*. – 2000. – V. 46. – № 1. – P. 1–27.

26 Wang, L. Recovery of silver (I) using a thiourea-modified chitosan resin / L. Wang, R. Xing, S. Liu [et al.] // *Journal of Hazardous Materials*. – 2010. – V. 180. – № 1–3. – P. 577–582.

27 Pestov, A. V. N-2-(2-Pyridyl)ethyl chitosan: synthesis in gel and sorption properties / A. V. Pestov, S. Yu. Bratskaya, Yu. A. Azarova [et al.] // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2011. – V. 84. – № 4. – P. 713–718.

28 Bratskaya, S. Yu. N-(2-(2-pyridyl)ethyl)chitosan: Synthesis, characterization and sorption properties / S. Yu. Bratskaya, Yu. A. Azarova, E. G. Matochkina [et al.] // *Carbohydrate Polymers*. – 2012. – V. 87. – № 1. – P. 869–875.

29 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. – № 1. – P. 145–154.

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

31 Pestov, A. V. Imidazolyl derivative of chitosan with high substitution degree: Synthesis, characterization and sorption properties / A. V. Pestov, A. V. Mehaev, M. I. Kodess [et al.] // *Carbohydrate Polymers*. – 2015. – V. 138. – P. 252–258.

32 Pestov, A. V. Effect of polymer backbone chemical structure on metal ions binding by imidazolylmethyl derivatives / A. V. Pestov, Yu. O. Privar, A. Yu. Ustinov [et al.] // *Chemical Engineering Journal*. – 2015. – V. 34. – P. 323–329.

33 Petrova, Y. S. Selective adsorption of silver (I) ions over copper (II) ions on a sulfoethyl derivative of chitosan / Y. S. Petrova, A. V. Pestov, M. K. Usoltseva [et al.] // *Journal of Hazardous Materials*. – 2015. – V. 299. – P. 696–701.

---

34 Bratskaya, S. Yu. Thiocarbamoyl chitosan: Synthesis, characterization and sorption of Au (III), Pt (IV), and Pd (II) / S. Yu. Bratskaya, A. Yu. Ustinov, Y. A. Azarova [et al.] // Carbohydrate Polymers. – 2011. – V. 85. – № 4. – P. 854–861.

35 Abd El-Ghaffar, M. A. Adsorption of silver(I) on synthetic chelating polymer derived from 3-amino-1,2,4-triazole-5-thiol and glutaraldehyde / M. A. Abd El-Ghaffar, M. H. Mohamed, K. Z. Elwakeel // Chemical Engineering Journal. – 2009. – V. 15. – P. 30–38.

36 Cao, P. F. A supramolecular polyethylenimine-cored carbazole dendritic polymer with dual applications / P. F. Cao, L. H. Rong, A. de Leon [et al.] // Macromolecules. – 2015. – T. 48. – № 19. – P. 6801–6809.

37 Мясоедова, Г. В. Хелатобразующие сорбенты / Г. В. Мясоедова, С. Б. Саввин. – М. : Наука, 1984. – 171 с.

38 Vuorinen, Y. Preconcentration and determination of trace elements with 2-aminoacetylthiophenol functionalized Amberlite XAD-2 by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry / Y. Vuorinen // Talanta. – 2004. – V. 62. – № 1. – P. 207–213.

39 Lee, M. L. Preconcentration of palladium, platinum and rhodium by online sorbent extraction for graphite furnace atomic absorption spectrometry and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry / M. L. Lee, G. Tolg // Analytica Chimica Acta. – 1993. – V. 272. – P. 193–203.

40 Shahida, S. Flow injection on-line determination of uranium after preconcentration on XAD-4 resin impregnated with dibenzoylmethane / S. Shahida, M. H. Khan, M. M. Saeed [et al.] // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2011. – V. 289. – № 3. – P. 929–938.

41 Wuilloud, G. M. Online preconcentration and determination of chromium in parenteral solutions by flow injection – flame atomic absorption spectrometry / G. M. Wuilloud, R. G. Wuilloud, J. S. A. Wuilloud [et al.] // Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis. – 2003. – V. 31. – P. 117–124.

42 Bogacheva, L. V. On-line sorption preconcentration and FIA-FAAS determination of palladium and platinum in solution / L. V. Bogacheva, I. A. Kovalev, G. I. Tsytsin [et al.] // Mendeleev Communications. – 1998. – V. 8. – № 5. – P. 171–173.

43 Kovalev, I. A. FAAS system including on-line solid phase extraction for the determination of palladium, platinum and rhodium in alloys and ores / I. A. Kovalev, L. V. Bogacheva, G. I. Tsytsin [et al.] // Talanta. – 2000. – V. 52. – P. 39–50.

44 Elci, L. Flow injection solid phase extraction with Chromosorb 102: determination of lead in soil and waters by flame atomic absorption spectrometry / L. Elci, Z. Arslan, J. F. Tyson, [et al.] // Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. – 2000. – V. 55. – № 7. – P. 1109–1116.

- 
- 45 Saracoglu, S. Column solid-phase extraction with Chromosorb-102 resin and determination of trace elements in water and sediment samples by flame atomic absorption spectrometry / S. Saracoglu, L. Elci // *Analytica Chimica Acta*. – 2002. – V. 452. – № 1. – P. 77–83.
- 46 Buke, B. On-line preconcentration of copper as its pyrocatechol violet complex on Chromosorb 105 for flame atomic absorption spectrometric determinations / B. Buke, U. Divrikli, M. Soylak [et al.] // *Journal of Hazardous Materials*. – 2009. – V. 163. – № 2. – P. 1298–1302.
- 47 Лурье, А. А. Хроматографические материалы (справочник) / А. А. Лурье. – М. : Химия, 1978. – 440 с.
- 48 Wang, S. Selective adsorption of silver ions from aqueous solution using polystyrene-supported trimercaptotriazine resin / S. Wang, H. Li, X. Chen // *Journal of Environmental Sciences*. – 2012. – V. 24. – № 12. – P. 2166–2172.
- 49 Kumar, P. Selective removal of silver impurity from Oxaliplatin by sorption on functionalized polymer / P. Kumar // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2012. – V. 20. – P. 1–32.
- 50 Mondal, B. C. Application of a new resin functionalised with 6-mercaptapurine for mercury and silver determination in environmental samples by atomic absorption spectrometry / B. C. Mondal, D. Das, A. K. Das // *Analytica Chimica Acta*. – 2001. – V. 450. – № 1. – P. 223–230.
- 51 Wang, Y. Preparation of a novel chelating resin containing amidoxime–guanidine group and its recovery properties for silver ions in aqueous solution / Y. Wang, X. Ma, Y. Li // *Chemical Engineering Journal*. – 2012. – V. 314. – P. 526–536.
- 52 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. – P. 52–59.
- 53 Yun, J. Synthesis of thiourea-immobilized polystyrene nanoparticles and their sorption behavior with respect to silver ions in aqueous phase / J. Yun, S. Bhattarai, Y. Yun [et al.] // *Journal of Hazardous Materials*. – 2018. – V. 344. – P. 398–407.
- 54 Sadhan, P. Separation and determination of some metal ions on new chelating resins containing N, N donor sets / P. Sadhan, D. Sanjoy, S. Shuvendu [et al.] // *Analytica Chimica Acta*. – 2006. – V. 556. – № 2. – P. 430–437.
- 55 Ahamed, M. Ion imprinted polymers for the selective extraction of silver (I) ions in aqueous media: Kinetic modeling and isotherm studies / M. Ahamed, X. Y. Mbianda, A. F. Mulaba-Bafubiandi [et al.] // *Reactive & Functional Polymers*. – 2013. – V. 73. – № 1. – P. 474–483.

---

56 Ghaffar, M. Extraction and separation studies of silver (I) and copper (II) from their aqueous solution using chemically modified melamine resins / M. Ghaffar, Z. Abdel-Wahab, K. Elwakeel // *Hydrometallurgy*. – 2009. – V. 96 – № 1. – P. 27–34.

57 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. – P. 26–34.

58 Петрова, Ю. С. Комплексообразующие свойства N-2-сульфоэтил-хитозанов / Ю. С. Петрова, Л. К. Неудачина // *Журнал неорганической химии*. – 2014. – Т. 59. – № 8. – С. 1133–1137.

59 Петрова, Ю. С. Влияние степени сшивки N-2-сульфоэтилхитозана на селективность сорбции меди (II) и серебра (I) / Ю. С. Петрова, А. В. Пестов, Л. М. к. Алифханова [и др.] // *Журнал прикладной химии*. – 2015 – Т. 88. – № 9 – С. 45–50.

60 Hubicki, Z. Application of commercially available anion exchange resins for preconcentration of palladium (II) complexes from chloride–nitrate solutions / Z. Hubicki, A. Wolowicz, M. Wawrzkiwicz // *Chemical Engineering Journal*. – 2009. – V. 150 – № 1. – P. 96–103.

61 Wołowicz, A. Comparison of strongly basic anion exchange resins applicability for the removal of palladium(II) ions from acidic solutions / A. Wołowicz, Z. Hubicki // *Chemical Engineering Journal*. – 2011. – V. 171. – № 1. – P. 206–215.

62 Jainae, K. Extraction and recovery of precious metal ions in wastewater by polystyrene-coated magnetic particles functionalized with 2-(3-(2-aminoethylthio) propylthio)ethanamine / K. Jainae, K. Sanuwong, J. Nuangjamnong [et al.] // *Chemical Engineering Journal*. – 2010. – V. 160. – P. 586–593.

63 Kou, X. Properties and mechanism for selective adsorption of Au(III) on an ionic liquid adsorbent by grafting N-methyl imidazole onto chloromethylated polystyrene beads / X. Kou, B. Ma, R. Zhang [et al.] // *RSC Advances*. – 2020. – V. 10. – P. 20338–20348.

64 Lakay, E. The efficient recovery of Au(III) ions from acidic solutions by a novel scavenger based on functionalized poly(styrene-co-maleimide) nanoparticles / E. Lakay, S. Hermans, K. Koch [et al.] // *Chemical Engineering Journal*. – 2010. – V. 414. – P. 128761.

65 Адеева, Л. Н. Сорбция платины (IV) и палладия (II) на хелатной смоле Purolite S920 / Л. Н. Адеева, А. В. Миронов // *Вестник Омского университета*. – 2013. – Т. 10 – № 4. – С. 128–131.

---

66 Siddhanta, S. Separation and concentration of some platinum ions with a new chelating resin containing thiosemicarbazide as functional group / S. Siddhanta, H. R. Das // *Talanta*. – 1985. – V. 32. – P. 457–460.

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

68 Bekturov, E. A. Complexation of polyallylamine with transition metal ions in aqueous solution / E. A. Bekturov, S. E. Kudaibergenov, G. M. Zhaimin [et al.] // *Macromolecular Chemistry*. – 1986. – V. 7. – P. 339–343.

69 Мархол, М. Ионообменники в аналитической химии. В 2 ч. Часть 1 / М. Мархол. – М. : Мир, 1985. – 264 с.

70 Kyzas, G. Z. Adsorption of As (III) and As (V) onto colloidal microparticles of commercial cross-linked polyallylamine (Sevelamer) from single and binary ion solutions / G. Z. Kyzas, P. I. Siafaka, M. Kostoglou [et al.] // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2016. – V. 1. – № 474. – P. 137–145.

71 Bratskaya, S. Yu. Pentacyanoferrate (II) complexes with N-containing derivatives of chitosan and polyallylamine: Synthesis and cesium uptake properties / S. Yu. Bratskaya, V. V. Zheleznov, Yu. O. Privar [et al.] // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2014. – V. 460. – P. 145–150.

72 Shigehiro, K. Chelating fibers prepared with a wet spinning technique using a mixture of a viscose solution and a polymer ligand for the separation of metal ions in an aqueous solution / K. Shigehiro, M. Hiroyuki, I. Yoshinori [et al.] // *Journal of Hazardous Materials*. – 2012. – V. 23 – № 203. – P. 370–373.

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

74 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*. – 2014. – V. 63 – № 3. – P. 754–758.

75 Park, J. Recovery of Pd(II) from hydrochloric solution using polyallylamine hydrochloride-modified *Escherichia coli* biomass / J. Park, S. Wook Won, J. Mao [et al.] // *Journal of Hazardous Materials*. – 2010. – V. 181. – № 1. – P. 794–800.

- 
- 76 Воюцкий, С. С. Курс коллоидной химии / С. С. Воюцкий. – М. : Химия, 1975. – 512 с.
- 77 Langmuir, I. The adsorption of gases on plane surface of glass, mica and platinum / I. Langmuir // *Journal of the American Chemical Society*. – 1918. – V. 40. – № 9. – P. 1361–1403.
- 78 Schoeman, E. The extraction of platinum and palladium from a synthetic cyanide heap leach solution with strong base anion exchange resins / E. Schoeman, S. M. Bradshaw, G. Akdogan [et al.] // *International Journal of Mineral Processing*. – 2017. – V. 162. – P. 27–35.
- 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 // *Journal of Hazardous Materials*. – 2017. – V. 146. – № 1–2. – P. 39–50.
- 80 Wang, L. Adsorption properties of gold onto a chitosan derivative / L. Wang, H. Peng, S. Liu [et al.] // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2012. – V. 51. – № 5. – P. 701–704.
- 81 Biata, N. R. Recovery of gold (III) and iridium (IV) using magnetic layered double hydroxide (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Mg-Al-LDH) nanocomposite: Equilibrium studies and application to real samples / N. R. Biata, S. Jakavula, G. P. Mashile [et al.] // *Hydrometallurgy*. – 2020. – V. 197. – P. 105447–105447.
- 82 Tomczyk, A. Biomass type effect on biochar surface characteristics and adsorption capacity relative to silver and copper / A. Tomczyk, Z. Sokolowska, P. Boguta // *Fuel*. – 2020. – V. 278. – № 5. – P. 118168.
- 83 Brunauer, S. Adsorption of gases in multimolecular layers / S. Brunauer, P. H. Emmet, E. Teller // *Journal of the American Chemical Society*. – 1938. – V. 60. – № 2. – P. 309–319.
- 84 Elwakeel, Kh. Z. 2-Mercaptobenzimidazole derivative of chitosan for silver sorption – Contribution of magnetite incorporation and sonication effects on enhanced metal recovery / Kh. Z. Elwakeel, A. S. Al-Bohami, E. Guibal // *Chemical Engineering Journal*. – 2020. – V. 403. – P. 126265.
- 85 Yurtsever, M. Adsorption and desorption behavior of silver ions onto valonia annin resin / M. Yurtsever, A. Şengül // *The Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. – 2012. – V. 22. – № 11. – P. 2846–2854.
- 86 Muleja, A. A. Adsorption of platinum ion from “aged” aqueous solution: application and comparative study between purified MWCNTs and triphenylphosphine MWCNTs / A. A. Muleja // *ESPR*. – 2018. – V. 25. – № 20. – P. 20032–20047.
- 87 Grad, O. Precious metal recovery from aqueous solutions using a new adsorbent material / O. Grad, M. Ciopec, A. Negrea [et al.] // *Scientific Reports*. – 2016. – V. 11. – P. 2021–2034.

---

88 Dubinin, M. M. The equation of the characteristic curve of the activated charcoal / M. M. Dubinin, A. L. Radushkevich // Proceedings of the Academy of Sciences of the USSR. Physical Chemistry section. – 1947. – V. 55. – P. 331–337.

89 Foo, K. Y. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems / K. Y. Foo, B. H. Hameed // Chemical Engineering Journal. – 2010. – V. 156. – № 1. – P. 2–10.

90 Sharififard, H. Adsorption of palladium and platinum from aqueous solutions by chitosan and activated carbon coated with chitosan / H. Sharififard, F. Zokae Ashtiani, M. Soleimani // Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering. – 2012. – V. 8 – № 3. – P. 384–395.

91 Özçelik, M. Adsorption of palladium (II) and Au (III) ions by commercial tris(2-aminoethyl) amine polystyrene polymer beads / M. Özçelik, M. Can, M. İmamoglu // ChemRxiv. – 2020. – V. 1. – P. 1–35.

92 Sayin, M. 1,3,5-Triazine-pentaethylenehexamine polymer for the adsorption of palladium (II) from chloride-containing solutions / M. Sayin, M. Can, M. İmamoglu [et al.] // Reactive and Functional Polymers. – 2015. – V. 88. – P. 31–38.

93 Freundlich, H. Über die Adsorption in Lösungen / H. Freundlich // Zeitschrift für Physikalische Chemie. – 1907. – V. 57. – № 1. – P. 385–470.

94 Liu, F. Adsorption behavior of Au(III) and Pd(II) on persimmon tannin functionalized viscose fiber and the mechanism / F. Liu, Sh. Wang, Sh. Chen // International Journal of Biological Macromolecules. – 2020. – V. 152. – P. 1242–1251.

95 Mosai, A. K. The recovery of Platinum (IV) from aqueous solutions by hydrazine-functionalized zeolite / A. K. Mosai, L. Chimuka, E. M. Cukrowska [et al.] // Minerals Engineering. – 2019. – V. 131. – P. 304–312.

96 Xiao, Yo. Application of modified sepiolite as reusable adsorbent for Pd(II) sorption from acidic solutions / Yo. Xiao, N. Feng, R. Wang [et al.] // Transactions of Nonferrous Metals Society of China – 2020. – V. 30. – № 5. – P. 1375–1386.

97 Redlich, O. A useful adsorption isotherm / O. Redlich, D. L. Peterson // The Journal of Physical Chemistry A. – 1959. – V. 63. – № 6. – P. 1024–1024.

98 Sips, R. On the structure of a catalyst surface / R. Sips // Journal of Chemical Physics. – 1948. – V. 16. – № 5. – P. 490–495.

99 Toth, J. State equations of the solid gas interface layer / J. Toth // Acta chimica Academiae Scientiarum Hungaricae. – 1971. – V. 69. – P. 311–317.

100 Khan, A. R. Equilibrium adsorption studies of some aromatic pollutants from dilute aqueous solutions on activated carbon at different temperatures / A. R. Khan, R. Atallah, A. Al-Haddad // Journal of Colloid and Interface Science. – 1997. – V. 194. – № 1. – P. 154–165.

---

101 Vijayaraghavan, K. Biosorption of nickel (II) ions onto *Sargassum wightii*: application of two-parameter and three-parameter isotherm models / K. Vijayaraghavan, T. V. N. Padmesh, K. Palanivelu [et al.] // *Journal of Hazardous Materials*. – 2006. – V. 133. – № 1–3. – P. 304–308.

102 Wang, X. Chitosan membrane adsorbent for low concentration copper ion removal / X. Wang, Ya. Li, H. Li [et al.] // *Carbohydrate Polymers*. – 2016. – V. 146. – P. 274–281.

103 Ho, Yu. Sh. Isotherms for the sorption of lead onto peat: comparison of linear and non-linear methods / Yu. Sh. Ho // *Polish Journal of Environmental Studies*. – 2006. – V. 15. – № 1. – P. 81–86.

104 Hashem, A. Isotherm and kinetic studies on adsorption of Hg(II) ions onto *Ziziphus spina-christi* L. from aqueous solutions / A. Hashem, A. Al-Anwar, N. M. Nagy [et al.] // *Green Process Synthesis* – 2016. – V. 5. – № 2. – P. 213–224.

105 Ho, Yu. Sh. Selection of optimum sorption isotherm / Yu. Sh. Ho // *Carbon*. – 2004. – V. 42. – № 10. – P. 2115–2116.

106 Холмогорова, А. С. Сорбционно-спектроскопическое определение палладия (II), платины (II) и серебра (I) с применением дитиооксамидированного полисилоксана: дис. ... канд. хим. наук / А. С. Холмогорова ; Уральский федеральный университет. – Екатеринбург, 2017. – 190 с.

107 Srivastava, V. C. Equilibrium modeling 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.

108 Yang, R. T. Gas separation by adsorption processes / R. T. Yang. – Boston : Butterworths, 1987. – 632 p.

109 Luna, A. S. Competitive biosorption of cadmium (II) and zinc (II) ions from binary systems by *Sargassum filipendula* / A. S. Luna, A. L. S. Costa, A. C. A. da Costa [et al.] // *Bioresource Technology*. – 2010. – V. 101. – № 14. – P. 5104–5111.

110 Wang, S. Modeling competitive sorption of lead and copper ions onto alginate and greenly prepared algal-based beads / S. Wang, T. Vincent, C. Faur [et al.] // *Bioresource Technology*. – 2017. – V. 231. – P. 26–35.

111 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. – № 2–3. – P. 135–145.

112 Sheindorf, C. A Freundlich-type multicomponent isotherm / C. Sheindorf, M. Rebhun, M. Sheintuch // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1981. – V. 79. – № 1. – P. 136–138.

---

113 Fritz, W. Simultaneous adsorption equilibria of organic solutes in dilute aqueous solutions on activated carbon / W. Fritz, E. U. Schlunder // *Chemical Engineering Science*. – 1974. – V. 29. – № 5. – P. 1279–1282.

114 Khan, A. R. A generalized equation for adsorption isotherms for multi-component organic pollutants in dilute aqueous solution / A. R. Khan, I. R. Al-Waheab, A. Al-Haddad // *Environmental Technology*. – 1996. – V. 17. – № 1. – P. 13–23.

115 Srivastava, V. C. Antagonistic competitive equilibrium modelling for the adsorption of ternary metal ion mixtures from aqueous solution onto bagasse fly ash / V. C. Srivastava, I. D. Mall, I. M. Mishra, // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2008. – V. 47. – № 9. – P. 3129–3137.

116 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. – № 2. – P. 431–441.

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

118 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 the American Chemical Society*. – 1947. – V. 69. – № 11. – P. 2836–2848.

119 Weber, Jr. W. J. Kinetics of adsorption on carbon from solution / Jr. W. J. Weber, J. C. Morris // *Journal of the Sanitary Engineering Division*. – 1963. – V. 89. – № 2. – P. 31–60.

120 Largitte, L. A review of the kinetic adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon / L. Largitte, R. Pasquier // *Chemical Engineering Research and Design*. – 2016. – V. 109. – P. 495–504.

121 Ho, Y. S. Pseudo-second order model for sorption processes / Y. S. Ho, G. McKay // *Process Biochemistry*. – 1999. – V. 34. – № 5. – P. 451–465.

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

123 Ritchie, A. G. Alternative to the Elovich equation for the kinetics of gases on solids / A. G. Ritchie // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1*. – 1977. – V. 73. – P. 1650–1653.

---

124 Elovich, S. Y. Theory of adsorption from solutions of non electrolytes on solid (I) equation adsorption from solutions and the analysis of its simplest form, (II) verification of the equation of adsorption isotherm from solutions / S. Y. Elovich, O. G. Larinov // *Izvestiya Akademii Nauk SSSR. Otdelenie Khimicheskikh Nauk.* – 1962. – V. 2. – № 2. – P. 209–216.

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

126. Saeed, M. M. Extraction and adsorption behavior of Co(II) on HTTA-impregnated polyurethane foam / M. M. Saeed, A. Rusheed, N. Ahmed [et al.] // *Separation Science and Technology.* – 1994. – V. 29 – № 16. – P. 2143–2160.

127 Sharma, Sh. Synergistic influence of grapheme oxide and tetraoctylammonium bromide (frozen ionic liquid) for the enhanced adsorption and recovery of palladium from an industrial catalyst / Sh. Sharma, N. Rajesh // *Journal of Environmental Chemical Engineering.* – 2016. – V. 4. – № 4. – P. 4287–4298.

128 Wołowicz, A. Palladium (II) complexes adsorption from the chloride solutions with macrocomponent addition using strongly basic anion exchange resins, type 1 / A. Wołowicz, Z. Hubicki // *Hydrometallurgy.* – 2009. – V. 98. – № 3–4. – P. 206–212.

129 Won, S. W. Recovery of metallic palladium from hydrochloric acid solutions by a combined method of adsorption and incineration / S. W. Won, Ye. S. Yun // *Chemical Engineering Journal.* – 2013. – V. 218. – P. 303–308.

130 Li, X. Efficient adsorption of gold ions from aqueous systems with thioamide-group chelating nanofiber membranes / X. Li, Ch. Zhang, R. Zhao [et al.] // *Chemical Engineering Journal.* – 2013. – V. 229. – P. 420–428.

131 Zhou, L. Adsorption of platinum(IV) and palladium(II) from aqueous solutions by thio-urea-modified chitosan microspheres / L. Zhou, J. Liu, Zh. Liu // *Journal of Hazardous Materials.* – 2009. – V. 172. – № 14. – P. 439–446.

132 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.] // *Bioresource Technology.* – 2008. – V. 99. – № 9. – P. 3801–3809.

133 Lin, T. L. Effective and selective recovery of precious metals by thiourea modified magnetic nanoparticles / T. L. Lin, H. L. Lien // *International Journal of Molecular Sciences.* – 2013. – V. 14. – № 5. – P. 9834–9847.

134 Золотов, Ю. А. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов для целей химического анализа / Ю. А. Золотов, Г. И. Цизин, Е. И. Моросанова [et al.] // *Успехи химии.* –

---

2005. –

Т. 74. – № 1. – С. 41–66.

135 Золотов, Ю. А. Основы аналитической химии. В 2 томах. Том 1. / Под ред. Ю. А. Золотова. – М. : Высшая школа, 2002. – 351 с.

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

137 Yan, G. A new model for heavy metal removal in a biosorption column / G. Yan, T. Viraraghavan, M. Chen // Adsorption Science and Technology. – 2001. – V. 19. – № 1. – P. 25–43.

138 Espina de Franco, M. A. Removal of amoxicillin from water by adsorption onto activated carbon in batch process and fixed bed column: kinetics, isotherms, experimental design and breakthrough curves modeling / M. A. Espina de Franco, C. Bonfante de Carvalho, M. M. Bonetto // Journal of Cleaner Production. – 2017. – V. 161. – P. 947–956.

139 Yoon, Y. H. Application of gas adsorption kinetics I. A theoretical model for respirator cartridge service life / Y. H. Yoon, J. H. Nelson // AIHA Journal. – 1984. – V. 45. – № 8. – P. 509–516.

140 Aksu, Z. Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves / Z. Aksu, F. Gönen // Process Biochemistry – 2004. – V. 39. – № 5. – P. 599–613.

141 Bohart, G. S. Adams, E. Q. 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.

142 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.

143 Futralan, C. M. Fixed-bed column studies on the removal of copper using chitosan immobilized on bentonite / C. M. Futralan, Ch.-Ch. Kan, M. L. Dalida [et al.] // Carbohydrate Polymers. – 2011. – V. 83. – № 2. – P. 697–704.

144 Clark, R. M. Evaluating the cost and performance of field-scale granular activated carbon systems / R. M. Clark // Environmental Science and Technology. – 1987. – V. 21 – № 6. – P. 573–580.

145 Wolborska, A. Adsorption on activated carbon of *p*-nitrophenol from aqueous solution / A. Wolborska // Water Research. – 1989. – V. 21. – № 1. – P. 85–91.

---

146 Hamdaoui, O. Dynamic sorption of methylene blue by cedar sawdust and crushed brick in fixed bed columns / O. Hamdaoui // *Journal of Hazardous Materials*. – 2006. – V. 138. – № 2. – P. 293–303.

147 Trgo, M. Application of mathematical empirical models to dynamic removal of lead on natural zeolite clinoptilolite in a fixed bed column / M. Trgo, N. V. Medvidović, J. Perić // *Indian Journal of Chemical Technology*. – 2011. – V. 18. – № 2. – P. 123–131.

148 Kumar, A. P. Fixed-bed column study for hexavalent chromium removal and recovery by short-chain polyaniline synthesized on jute fiber / A. P. Kumar, S. Chakraborty // *Journal of Hazardous Materials*. – 2009. – V. 162. – № 2–3. – P. 1086–1098.

149 Hanbali, M. Remediation of lead by pretreated red algae: adsorption isotherm, kinetic, column modeling and simulation studies / M. Hanbali, H. Holail, H. Hammud // *Green Chemistry Letters and Reviews*. – 2014. – V. 7. – № 4. – P. 342–358.

150 Vancea, C. Batch and fixed-bed column studies on palladium recovery from acidic solution by modified MgSiO<sub>3</sub> / C. Vancea, M. Mihailescu, A. Negrea [et al.] // *International Journal of Environmental Research and Public Health*. – 2020. – V. 17. – № 24. – P. 9500–9500.

151. Michaels, A. S. Simplified method of interpreting kinetic data in fixed-bed ion exchange / A. S. Michaels // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 1952. – V. 44. – № 8. – P. 1922–1930.

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

153 Alifkhanova, L. M. k. Sulfoethylated 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 (Kuznetsova), A. V. Pestov [et al.] // *Separation Science and Technology*. – 2021. – V. 56. – № 8. – P. 1303–1311.

154. Нестеров, Д. В. Синтез поли-[N-(2,3-дигидроксипропил)аминостирола] – нового сорбента ионов бора (III) / Д. В. Нестеров, Л. С. Молочников, М. И. Кодесс [et al.] // *Журнал прикладной химии*. – 2013. – Т. 86. – № 5. – С. 830–834.

155. Шварценбах, Г. Комплексонометрическое титрование / Г. Шварценбах, Г. Флашка. – М. : Химия, 1970. – 360 с.

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

157 Лазарев, А. И. Справочник химика-аналитика / А. И. Лазарев, И. П. Харламов, П. Я. Яковлев. [et al.] – М. : Металлургия, 1976. – 184 с.

- 
- 158 Turner, B. F. Proffit: 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.
159. Славинская, Г. В. Потенциометрическое титрование ионитов / Г. В. Славинская, В. Ю. Хохлов. – Воронеж : Издательство ВГУ, 2004. – 35 с.
- 160 Тагер, А. А. Физико-химия полимеров / А. А. Тагер. – М. : Химия, 1968. – 546 с.
- 161 Полянский, Н. Г. Методы исследования ионитов / Н. Г. Полянский, Г. В. Горбунов, Н. Л. Полянская. – М. : Химия, 1976. – 208 с.
- 162 Бьеррум, Я. Образование амминов металлов в водном растворе. Теория обратимых ступенчатых реакция / Я. Бьеррум. – М. : Издательство иностранной литературы, 1961. – 287 с.
- 163 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. – № 1. – P. 115–119.
- 164 Suh, J. Ionization of Poly(ethylenimine) and Poly(allylamine) at Various pH's / J. Suh // *Bioorganic Chemistry*. – 1994. – V. 22. – P. 318–327.
- 165 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.
- 166 Ma, L. Lithium ion-sieve: Characterization and Li<sup>+</sup> adsorption in ammonia buffer system / L. Ma, Z. Nie, X. Xi [et al.] // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2017. – V. 5. – № 1. – P. 995–1003.
- 167 Cao, Z. Studies on synthesis and adsorption properties of chitosan cross-linked by glutaraldehyde and Cu(II) as template under microwave irradiation / Z. Cao, H. Ge, S. Lai [et al.] // *European Polymer Journal*. – 2001. – V. 37. – № 10. – P. 2141–2143.
- 168 Пузырев, И. С. Синтез и свойства сорбентов на основе карбоксиалкилированных хитозанов, сшитых наносекундными пучками электронов / И. С. Пузырев, А. В. Пестов, Ю. Г. Ятлук [et al.] // *Сорбционные и хроматографические процессы*. – 2006. – Т. 6. – № 6. – С. 1017–1021.
- 169 Tobiasz, A. Cu (II)-imprinted styrene–divinylbenzene beads as a new sorbent for flow injection-flame atomic absorption determination of copper / A. Tobiasz, S. Walas, B. Trzewik [et al.] // *Microchemical Journal*. – 2009. – V. 93. – № 1. – P. 87–92.

---

170 Jiang, X. Absorption of Sulphur Dioxide with Sodium Citrate Buffer Solution in a Rotating Packed Bed / X. Jiang, Y. Liu, M. Gu [et al.] // Chinese Journal Chem. Eng. – 2011. – V. 19. – № 4. – P. 687–692.

171 Liu, Y. Removal of lead and nickel Ions from wastewater by genipin crosslinked chitosan/poly(ethylene glycol) films / Y. Liu, W. Chen, H. I. Kim [et al.] // Journal of Macromolecular Science, Part A. – 2012. – V. 49. – № 3. – P. 242–250.

172 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.

173 Умланд, Ф. Комплексные соединения в аналитической химии. Теория и практика применения / Ф. Умланд. – М. : Химия, 1975. – 532 с.

174 Pearson, R. G. Hard and soft acids and bases / R. G. Pearson // Journal of the American Chemical Society. – 1963. – V. 85. – № 22. – P. 3533–3539.

175 Инцеди, Я. Применение комплексов в аналитической химии / Я. Инцеди. – М. : Мир, 1979. – 376 с.

176 Irving, H. The stability of transition-metal complexes / H. Irving, R. J. P. Williams // Journal of the Chemical Society. – 1953. – № 0. – P. 3192–3210.

177 Москвин, Л. Н. Методы разделения и концентрирования в аналитической химии / Л. Н. Москвин, О. В. Родинков. – Долгопрудный : Издательский дом «Интеллект», 2011. – 352 с.

178 Капитанова, Е. И. Сульфозетилованный полиэтиленимин: синтез в геле и сорбционные свойства / Е. И. Капитанова, Е. О. Землякова, А. В. Пестов [и др.] // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2019. – № 6. – С. 1252–1256.

179 Xiong, C. Selective recovery of silver from aqueous solutions by poly(glycidylmethacrylate) microsphere modified with trithiocyanuric acid / C. Xiong, S. Wang, L. Zhang // Journal of Molecular Liquids. – 2018. – V. 254. – P. 340–348.

180 Zhang, M. Selective adsorption of Ag<sup>+</sup> by ion-imprinted O-carboxymethyl chitosan beads grafted with thiourea–glutaraldehyde / M. Zhang, Y. Zhang, R. Helleur [et al.] // Chemical Engineering Journal. – 2015. – V. 264 – P. 56–65.

181 Hong, T. T. Equilibrium and kinetic studies for silver removal from aqueous solution by hybrid hydrogels / T. T. Hong, H. Okabe, Y. Hidaka // Journal of Hazardous Materials. – 2019. – V. 365. – P. 237–244.

182 Behbahani, M. Selective and sensitive determination of silver ions at trace levels based on ultrasonic-assisted dispersive solid-phase extraction using ion-imprinted polymer nanoparticles /



---

192 Wang, Q. Z. Protonation constants of chitosan with different molecular weight and degree of deacetylation / Q. Z. Wang, X. G. Chen, N. Liu [et al.] // *Carbohydrate Polymers*. – 2006. – V. 65. – № 2. – P. 194–201.

193 Calero, M. The scale-up of  $\text{Cr}^{3+}$  biosorption onto olive stone in a fixed bed column Desalin / M. Calero, A. Ronda, A. Pérez [et al.] // *Desalination and Water Treatment*. – 2016. – V. 57. – № 52. – P. 25140-25152.

194 Tofan, L. Fixed bed column study on the removal of chromium (III) ions from aqueous solutions by using hemp fibers with improved sorption performance / L. Tofan, C. Paduraru, C. Teodosiu [et al.] // *Cellulose Chemistry and Technology*. – 2015. – V. 49. – P. 219–229.

195 El-Menshawey, A. M. Modification of chloromethylated polystyrene with 2-mercaptobenzothiazole for application as a new sorbent for preconcentration and determination of  $\text{Ag}^+$  from different matrices / A. M. El-Menshawey, I. M. Kenawy, A. A. El-Asmy // *Journal of Hazardous Materials*. – 2010. – V. 173. – № 1–3. – P. 523–527.

196 Jeon, C. Adsorption and recovery of immobilized coffee ground beads for silver ions from industrial wastewater / C. Jeon // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2017. – V. 53. – P. 261–267.

197 Lasko, C. L. An investigation into the use of chitosan for the removal of soluble silver from industrial wastewater / C. L. Lasko, M. P. Hurst // *Environmental Science & Technology*. – 1999. – V. 33. – № 20. – P. 3622–3626.

198 Nascimento, W. J. J. Competitive fixed-bed biosorption of  $\text{Ag(I)}$  and  $\text{Cu(II)}$  ions on *Sargassum filipendula* seaweed waste / W. J. J. Nascimento, M. G. C. Silva, M. G. A. Vieira // *Journal of Water Process Engineering*. – 2020. – V. 36. – P. 101294.

199 Kholmogorova, A. S. Method of adsorption-atomic-absorption determination of silver (I) using a modified polysiloxane / A. S. Kholmogorova, M. L. Chernysh, L. K. Neudachina [et al.] // *Reactive and Functional Polymers*. – 2014. – V. 87. – № 6. – P. 715–719.

200 Simantiraki, F. Comparative assessment of compost and zeolite utilisation for the simultaneous removal of BTEX, Cd and Zn from the aqueous phase: Batch and continuous flow study / F. Simantiraki, E. Gidarakos // *Journal of Environmental Management*. – 2015. – V. 159. – P. 218–226.

201 Çelik, Z. Synthesis of a novel dithiooxamide–formaldehyde resin and its application to the adsorption and separation of silver ions / Z. Çelik, M. Gülfen, A. O. Aydın // *Journal of Hazardous Materials*. – 2010. – V. 174. – № 1–3. – P. 556–562.

---

202 Алифханова, Л. М. к. Особенности сорбционного концентрирования ионов благородных металлов сульфозетиленовыми аминополимерами / Л. М. к. Алифханова, К. Я. Лопунова, А. А. Марчук [и др.] // Журнал неорганической химии. – 2021. – Т. 66. – № 6. – С. 814-821.

203 Gong, B. ICP-AES determination of traces of noble metal ions pre-concentrated and separated on a new polyacrylaminothiourea chelating fiber / B. Gong, Y. Wang // Analytical and Bioanalytical Chemistry. – 2002. – V. 327. – № 4. – P. 597–600.

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

205 Wolowicz, A. Effect of matrix and structure types of ion exchangers on palladium (II) sorption from acidic medium / A. Wolowicz, Zb. Hubicki // Chemical Engineering Journal. – 2010. – V. 160. – № 2. – P. 660–670.

206 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. – № 1. – P. 224–229.

207 Ruiz, M. Palladium sorption on glutaraldehyde-crosslinked chitosan / M. Ruiz, A. Sastre, E. Guibal // Reactive and Functional Polymers – 2000. – V. 45. – № 3. – P. 155–173.

208 Petrova, Y. S. Methods for correction of selectivity of N-(2-sulfoethyl)chitosan-based materials towards platinum(IV) and palladium(II) ions / Y. S. Petrova, A. V. Pestov, M. K. Usoltseva [et al.] // Separation Science and Technology. – 2019. – V. 54. – № 1. – P. 42–50.

209 Trung, H. B. Enhanced Gold(III) adsorption using glutaraldehyde-crosslinked chitosan beads: Effect of crosslinking degree on adsorption selectivity, capacity, and mechanism / H. B. Trung, L. Woorim, S. B. Jeon [et al.] // Separation and Purification Technology. – 2020. – V. 248. – P. 116989.

210 Лосев, В. Н. Сорбционно-спектрометрическое определение палладия и золота с использованием силикагеля, химически модифицированного дипропилдисульфидными группами / В. Н. Лосев, Е. В. Бородина, О. В. Буйко [и др.] // Журнал аналитической химии. – 2014. – Т. 69. – № 5. – С. 462–468.

211 Pestov, A. V. A new approach to the green synthesis of imidazole-containing polymer ligands and cryogels / A. V. Pestov, Yu. O. Privar, A. V. Mekhaev [et al.] // European Polymer Journal. – 2019. – V. 115. – P. 356–363.