

Министерство высшего и среднего специального образования
Республики Узбекистан

ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

На правах рукописи

УДК 546.6:546.881

ЖУРАЕВ ФАРХОД БОБОЖОНОВИЧ

**ВЫДЕЛЕНИЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ОТХОДОВ
МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА**

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание академической степени магистра
по специальности

5А320401 – Химическая технология редких и рассеянных элементов

Научный руководитель:
к.х.н. Кадирова З.Ч.

Ташкент – 2017

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ.....	9
I. АНАЛИЗ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ, ПРИКЛАДНЫХ И ЭМПИРИЧЕСКИХ РЕЗУЛЬТАТОВ, ИЗЛОЖЕННЫХ В ДРУГИХ ИСТОЧНИКАХ.....	9
1.2. Твердые экстрагенты (SIR) и особенности комплексообразования металлов	11
II. ОПИСАНИЕ МЕТОДИК ИССЛЕДОВАНИЯ.....	25
III. ИЗЛОЖЕНИЕ ОСНОВНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	27
3.1 Характеристика полимерных матриц	27
3.2 Исследование процесса концентрирования и разделения неблагородных металлов с помощью сверхшитых полистирольных сорбентов ПАД400 и ПАД600	36
3.3 Концентрирование и разделение благородных металлов с помощью N, O, P, S- содержащими хелатообразующими лигандами и наноструктурированными твердыми экстрагентами	40
3.4 ИК-спектроскопическое исследование с импрегнированных сорбентов переходных металлов на основе ПАД400 и ПАД600.....	55
3.5 Дериватографическое исследование полученных твердых экстрагентов	71
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	74
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	77

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН

ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

Факультет технологии неорганических соединений
Кафедра силикатных материалов и технологии
редких, благородных металлов
2017

Магистрант Джураев Фарход Бобаджанович
Научный руководитель
к.х.н., доц. Кадилова З.Ч.
5А320401-«Химическая технология
неорганических веществ (химическая технология
редких и рассеянных элементов)

АННОТАЦИЯ К ДИССЕРТАЦИИ МАГИСТРА

Цель исследования является на создание научных основ направленного получения новых наноструктурированных твёрдых экстрагентов для выделения благородных, редких и цветных металлов путем установления взаимосвязи между составом, структурой, микроструктурой и свойствами

Для решения этих проблем и для разработки стратегии изучения твердых сорбентов в качестве комплексообразователей нами выбраны также диэтил-, диизопропил-, диизобутилдитиофосфаты, 2-амино-1-метилбензимидазол (МВВ), , а также неионогенная смола –ПАД-400, ПАД-600.

Методы исследования – физико-химические: элементный анализ, энергодисперсионный анализ, атомно-абсорбционный анализ, дифференциально-термический, электронно-микроскопический, ИК спектроскопия

Изучены сорбционные, кинетические особенности сорбционного процесса с использованием твердого экстрагента.

Установлена взаимосвязь между составом, структурой, микроструктурой и свойствами сверхшитых полистирольных сорбентов PAD 400 и PAD 600 и Пороласа и импрегнирование с помощью N, O, P, S-содержащих хелатообразующих полифункциональных полидентатных лигандов. Исследование процесса концентрирования и разделения неблагородных металлов с помощью сверхшитых полистирольных сорбентов PAD 400 и PAD 600. Разработатка методов для концентрирования и разделения благородных металлов с помощью полученных N, O, P, S- содержащих хелатообразующих полифункциональных полидентатных лигандов и наноструктурированных твердых экстрагентов. Разработатка сорбционных методов для концентрирования и разделения благородных и неблагородных металлов с помощью полученных N, O, P, S-содержащих хелатообразующих полифункциональных полидентатных лигандов и наноструктурированных твердых экстрагентов на основе сверхшитых полистирольных сорбентов.

Изучение сорбции из водных растворов на модельных системах (золото, серебро, платина.) путем построения изотерм сорбции и расчетов параметров сорбции для серий сорбентов имеющих различные составы и физико-химические свойства, позволят подойти к направленному созданию сорбентов с улучшенными сорбционными характеристиками.

Научный руководитель доц. Кадилова З.Ч.

Магистрант Джураев Ф.Б.

**MINISTRY OF HIGHER AND SECONDARY SPECIAL EDUCATION OF REPUBLIC
UZBEKISTAN**

TASHKENT CHEMICAL TECHNOLOGICAL INSTITUTE

Faculty technology of inorganic compounds
Department of silicate materials and technology of
rare, precious metal
2017

Master student Juraev Farkhod
Scientific supervisor
PhD, Kadirova Z.Ch.
5A320401-« Chemical technology of inorganic
compounds(chemical technology of rare and dispersed
elements»

SUMMARY TO MASTER THESIS

The aim of the research is to create the scientific basis for directed production of new nanostructured solid extractants for the isolation of noble, rare and non-ferrous metals by establishing the relationship between composition, structure, microstructure and properties.

To solve these problems and to develop a strategy for studying solid sorbents, we also chose diethyl, diisopropyl, diisobutyl dithiophosphates, 2-amino-1-methylbenzimidazole (MAA) as complexing agents, as well as non-ionic resin-PAD-400, PAD-600.

Methods of research - physical and chemical: elemental analysis, energy-dispersive analysis, atomic absorption analysis, differential-thermal analysis, electron microscopy, IR spectroscopy

Sorption, kinetic features of the sorption process were studied using a solid extractant.

A relationship between the composition, structure, microstructure, and properties of PAD 400 and PAD 600 and Porolas ultradispersed polystyrene sorbents and impregnation with N, O, P, S-containing chelate-forming multifunctional polydentate ligands was established. Investigation of the process of concentration and separation of non-noble metals using ultradisperse polystyrene sorbents PAD 400 and PAD 600. Development of methods for the concentration and separation of noble metals with the help of the obtained N, O, P, S-containing chelating polyfunctional polydentate ligands and nanostructured solid extractants. The development of sorption methods for the concentration and separation of noble and non-noble metals with the help of the obtained N, O, P, S-containing chelate-forming polyfunctional polydentate ligands and nanostructured solid extractants based on ultrawong polystyrene sorbents.

The study of sorption from aqueous solutions on model systems (gold, silver, platinum) by constructing sorption isotherms and calculating the sorption parameters for a series of sorbents with different compositions and physicochemical properties will make it possible to approach the directed creation of sorbents with improved sorption characteristics.

Supervisor

Kadirova Z.Ch.

Master student

Juraev F.B.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы

В последние десятилетия для извлечения, концентрирования и разделения цветных и благородных металлов при анализе промышленных растворов и в технологии получения ряд переходных металлов широкое распространение получили сорбционные методы. Синтезировано большое число новых гранулированных и волокнистых материалов с различными функциональными группами. Несмотря на то, что проблемам синтеза специальных сорбентов и выбору условий выделения металлов посвящено большое число публикаций, остается еще множество нерешенных вопросов, касающихся в первую очередь механизма взаимодействия извлекаемых ионов с функциональными группами сорбентов, без ответа на которые невозможно сформулировать требования к вновь создаваемым сорбционным материалам и обеспечить априорный выбор условий извлечения ионов металлов из разнообразных по составу растворов. Приоритетными вопросами, требующими решения, являются установление влияния на процессы сорбционного извлечения цветных и благородных металлов природы функциональных групп, структуры и состава полимерной матрицы сорбентов, а также состава растворов и форм существования в них выделяемых металлов. В последнем случае наиболее важными с практической точки зрения являются хлоридные, сульфатные и хлоридно-сульфатные среды, соответствующие условиям переработки платиносодержащего сырья и аффинажа. Данные о составе и строении комплексов, образующихся при взаимодействии металлов с функциональными группами сорбентов как полимерными лигандами, представляют самостоятельный интерес для координационной химии цветных и благородных металлов. Интерес к изучению комплексообразования редких, благородных металлов с полимерными лигандами связан с созданием не только новых сорбционных материалов, позволяющих селективно и количественно извлекать благородные металлы из сложных по составу растворов, но и с созданием высокоэффективных гетерогенных металлокомплексных катализаторов.

В настоящее время известно очень много селективных сорбентов с различными активными группами, закрепленными на разных матрицах. Это синтетические и природные полимеры, минеральные носители, а также сорбенты, полученные путем импрегнирования различных материалов или другими способами. Многие новые сорбенты рекомендуются как для извлечения ценных компонентов из растворов, для очистки сточных вод и т.п. Ведутся также работы теоретического характера по исследованию механизма, кинетики и особенностей комплексообразования при сорбции. С целью сочетания преимуществ экстракции и ионного обмена предложено использовать импрегнирование полимерных носителей селективными экстрагентами. Импрегнированные смолы или сорбенты получают либо импрегнированием пористого носителя экстрагентом (импрегнированные смолы), либо его введением в реакционную смесь на стадии полимеризации.

Экстракция с помощью координационных соединений диалкилдитиофосфатов цветных и благородных металлов рассмотрена в ряде работ, однако, к началу наших исследований не имелись данные по экстракции металлов с помощью твердых экстрагентов, содержащих дитиофосфорную кислоту, обладающую уникальной способностью к комплексообразованию различных металлов, в том числе и благородных.

Цель исследования.

Цель исследования является на создание научных основ направленного получения новых наноструктурированных твердых экстрагентов для выделения благородных, редких и цветных металлов путем установления взаимосвязи между составом, структурой, микроструктурой и свойствами

Объекты исследования: Для решения этих проблем и для разработки стратегии изучения твердых сорбентов в качестве комплексообразователей нами выбраны также диэтил-, диизопропил-, диизобутилдитиофосфаты, 2-

амино-1-метилбензимидазол (МАВ), , а также неионогенная смола –ПАД-400, ПАД-600.

Методы исследования – физико-химические: элементный анализ, энергодисперсионный анализ, атомно-абсорбционный анализ, дифференциально-термический, электронно-микроскопический, ИК спектроскопия

Изучены сорбционные, кинетические особенности сорбционного процесса с использованием твердого экстрагента.

Научная новизна.

Установлена взаимосвязь между составом, структурой, микроструктурой и свойствами сверхшитых полистирольных сорбентов PAD 400 и PAD 600 и Пороласа и импрегнирование с помощью N, O, P, S- содержащих хелатообразующих полифункциональных полидентатных лигандов. Исследование процесса концентрирования и разделения благородных металлов с помощью сверхшитых полистирольных сорбентов PAD 400 и PAD 600. Разработатка методов для концентрирования и разделения благородных металлов с помощью полученных N, O, P, S- содержащих хелатообразующих полифункциональных полидентатных лигандов и наноструктурированных твердых экстрагентов. Разработатка сорбционных методов для концентрирования и разделения благородных и неблагородных металлов с помощью полученных N, O, P, S- содержащих хелатообразующих полифункциональных полидентатных лигандов и наноструктурированных твердых экстрагентов на основе сверхшитых полистирольных сорбентов.

Реализация работы. Разработанные твердые экстрагенты для выделения благородных металлов могут быть использованы для выделения и концентрирования серебра и золота из растворов. Полученные материалы могут быть рекомендованы для использования в сорбентов в аналитической химии для твердофазной экстракции.

Область применения – горно-обогатительная, химическая, металлургическая.

Апробация работы – результаты магистерской диссертационной работы докладывались:

- на Республиканской научно-технической конференции по аналитической химии г.Термез, 2017, в Межвузовском сборнике докладов 2017, конференции «Умидли кимёгар»-2017.

Структура и объём диссертации. Диссертационная работа изложена на 88 страницах, иллюстрируется 28 рисунками, 9 таблицами. Включает введение, 3 главы, выводы и список использованной литературы из 75 наименований.

Настоящая работа проводится в соответствии с Государственной программой фундаментальных исследований ПФИ-7 Химия, теоретические основы химической технологии, нанотехнологии.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

I. АНАЛИЗ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ, ПРИКЛАДНЫХ И ЭМПИРИЧЕСКИХ РЕЗУЛЬТАТОВ, ИЗЛОЖЕННЫХ В ДРУГИХ ИСТОЧНИКАХ

Обычным способом выделения благородных металлов (БМ) из пирометаллургических отходов является их дополнительная пирометаллургическая обработка. Это, например, хлорирующий обжиг, при котором соединение смешивается с хлоридом натрия или кальция и выдерживается несколько часов при высокой температуре. Образующийся хлорид серебра затем выщелачивается водой. Золото при этом не извлекается. Для полного извлечения золота и серебра остатки выщелачивают цианидом или тиосульфатом. Благородные металлы также извлекают в расплав свинца при восстановительной плавке со свинцом или оксидом свинца. Недостатком этих способов является высокая стоимость процессов, необходимость предварительной агломерации мелкодисперсных материалов, большое число стадий. Гидрометаллургические способы являются более дешевыми по сравнению с пирометаллургическими, поэтому основное количество золота и серебра добывается выщелачиванием руд, а именно способом цианирования. Кроме цианирования разработаны способы выщелачивания БМ из руд, использующие тиомочевину и серную кислоту, тиосульфат аммония в присутствии сульфит тонов и ионов меди, хлориды натрия или кальция вместе с хлорсодержащими окислителями (гипохлорит, хлорная известь, хлор) или сильным окислителем (пиролюзит, перманганат). Недостатками этих способов являются высокая токсичность используемых растворов и образующихся отходов, обусловленная цианидами или элементарным хлором, дефицитностью и высокой стоимостью реагентов (тиомочевина), сложным составом растворов. Кроме того, ОП могут существенно отличаться от руд по способности к выщелачиванию из-за изменений структуры частиц при термической обработке. Зачастую это приводит к резкому ухудшению извлечения БМ.

Способ извлечения благородных металлов из отходов пирометаллургии, включающий обработку исходного материала реагентом (водой),

выщелачивание благородных металлов из твердого остатка и выделение их из полученного раствора сорбцией. Недостатками процесса являются необходимость использования цианида натрия токсичного реагента. Повышение эффективности процесса извлечения благородных металлов из отходов пирометаллургии за счет использования раствора хлорида железа III и получения очищенного концентрата благородных металлов после стадии ионообменной очистки и концентрирования. Это достигается тем, что выщелачивание проводят раствором хлорида железа III. Растворившиеся благородные металлы поглощаются из раствора на анионообменнике полиамидного типа. Десорбцию осуществляют раствором тиомочевины и минеральной кислоты. Благородные металлы выделяются из десорбата цементацией. Раствор хлорида железа снова возвращают на выщелачивание, а раствор тиомочевины на десорбцию. В качестве анионообменника предпочтительно использовать смолы. Концентрация хлорида железа III в исходном растворе должна быть в диапазоне 50-300 г/л. При концентрации менее 50 г/л сильно увеличивается время выщелачивания и уменьшается степень выщелачивания. Увеличение концентрации хлорида железа более 300 г/л практически не влияет на скорость и степень выщелачивания. Значение pH раствора хлорида железа должно быть не менее 1, чтобы предотвратить гидролиз хлорида железа и уменьшить сорбцию неблагородных металлов. Концентрация тиомочевины и минеральной кислоты в десорбирующем растворе составляет 5-100 г/л и 1-30 г/л соответственно. В качестве минеральной кислоты удобно использовать серную или соляную кислоты. При концентрации тиомочевины менее 5 г/л коэффициент распределения благородных металлов недостаточен для эффективной десорбции, а концентрация в 100 г/л является близкой к максимально достижимой. Цементацию благородных металлов из растворов тиомочевины можно осуществить алюминием, цинком, свинцом, медью, железом и другими металлами. Наиболее удобны алюминиевая и цинковая пыль. Для получения более чистого конечного продукта анионообменник может быть

селективно отмыт от неблагородных металлов раствором минеральной кислоты.

1.2. Твердые экстрагенты (SIR) и особенности комплексообразования металлов

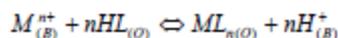
Одним из перспективных методов разделения и концентрирования является экстракция с помощью твердых экстрагентов - SIR [1]. Термин SIR (solvent impregnated resin) основан на иммобилизации жидкого экстрагента в пористую матрицу полимерного сорбента импрегнированием [2]. SIR получают с целью использования преимуществ разделения и извлечения путем сочетания экстракции органическими реагентами [3-8] и ионного обмена [9-13] с помощью полимерных адсорбирующих материалов.

Обычно в практике применяют системы, в которых одной фазой является водный раствор, а второй – органический реагент, импрегнированный в полимерную матрицу. Такую экстракцию принято считать относительно молодым методом, который способен разделять многокомпонентные системы, причем эффективнее и быстрее, чем это достигается другими методами. Эти методы пригодны для абсолютного и относительного концентрирования, извлечения микроэлементов, индивидуального и группового выделения элементов. Выполнение экстракционного разделения и концентрирования с помощью SIR обычно не требует сложного и дорогостоящего оборудования.

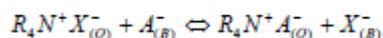
Преимущества SIR включают в себя:

1) специфичность и селективность легко доступных экстрагентов [3-8], которые подразделяют на:

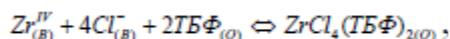
-кислотные (катионообменные) хелатообразующие реагенты и фосфорорганические кислоты (фосфорорганические кислоты; хелатообразующие экстрагенты) и др.;



-основные (анионообменные), действующие по механизму ионного обмена Это соли третичных аминов и четвертичных аммониевых оснований ($R_4N^+X^-$);



- нейтральные экстрагенты - трибутилфосфат; сульфиды (RR/S); сульфоксиды (RR/SO); фосфаты ((RO)₃PO); фосфонаты ((RO)₂RPO); фосфинаты ((RO)R₂PO); фосфиноксиды (R₃PO); фосфины ((C₆H₅)₃P) и др. Нейтральные экстрагенты, как правило, обладающие высокой донорной способностью, используют для экстракции незаряженных комплексов ионов металлов с лигандами типа Cl⁻, Br⁻, I⁻, SCN⁻.



2) непосредственное взаимодействие ионов металлов с экстрагентом в системе жидкость/жидкость путем распределения растворённого вещества между двумя жидкими несмешивающимися фазами.

В данном случае применимы условия экстракции [3-8]:

- чтобы ион металла и другие заряженные частицы перешли в экстрагент, необходимо нейтрализовать заряд. Ионы металла можно связать в незаряженный комплекс; комплексы, имеющие заряд, можно экстрагировать в виде ионных ассоциатов;

- экстракция возможна, если растворимость экстрагирующегося соединения в органическом растворителе выше, чем в воде; чем больше энергия сольватации и меньше энергия гидратации, тем выше степень извлечения;

- для того чтобы соединение было хорошо растворимо в органическом растворителе, необходимо обеспечить его гидрофобность, т.е. должны, как правило, отсутствовать гидрофильные группы ($-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$ и др.) или внешняя органическая часть хелата должна быть достаточно объемистой и могла блокировать гидрофильную часть молекулы;
- с увеличением размера молекул экстрагирующегося соединения степень извлечения обычно повышается, поскольку крупные молекулы сильнее нарушают структуру воды;
- экстракции способствует «сольватация» молекулами экстрагента;
- при экстракции ионных ассоциатов важны заряд и размер ионов; экстракция ухудшается с увеличением заряда и уменьшением размера ионов. При прочих равных условиях обычно лучше экстрагируются однозарядные ионы, хуже – двух- и особенно трехзарядные;
- в равных условиях более устойчивые комплексы экстрагируются лучше;

3) отсутствие формирования третьей фазы,

4) возможность работы с растворами различного состава и использование преимуществ разделения в системе жидкость-твердая фаза.

Учитывая близость процессов экстракции на твердых экстрагентах и с помощью жидкостной экстракции среди типов экстрагирующихся соединений [3-8] можно выделить два типа экстрагирующихся соединений: неионизованные (однородно- и смешаннолигандные комплексы) и ионные ассоциаты. В свою очередь каждый тип объединяет соединения, отличающиеся строением, природой связи и характером взаимодействия с экстрагентом (таблица 1.1).

Координационно-несольватированные нейтральные соединения. К этой группе относятся соединения с преимущественно ковалентной связью, поэтому они в заметной степени не гидратируются и не сольватируются.

Распределение подобных соединений хорошо описывается законом распределения. Эти соединения экстрагируются растворителями различной природы, а инертными растворителями (бензол, тетрахлорид углерода) – избирательно.

Таблица 1.1 - Типы и группы экстрагирующихся соединений

Основные типы соединений	Группы соединений
Неионизованные	<p>Координационно-несольватированные соединения с ковалентной связью: I₂; хлориды (HgCl₂, SbCl₃, GeCl₄); бромиды (HgBr₂, SbBr₃, GeBr₄); иодиды (HgI₂, SbI₃, SnI₄); оксиды (RuO₄, OsO₄).</p> <p>Внутрикомплексные соединения: 8 – оксихинолинаты, дитизонаты, β-дикетонаты и др.</p> <p>Координационно-сольватированные нейтральные комплексы: хлориды MCl_nL_x (M = Sc(III), Zr(IV), Hf(IV) и др.); L – нейтральные экстрагенты.</p>
Ионные ассоциаты	<p>Координационно-несольватированные ионные ассоциаты:</p> <p>[B⁺][A⁻], где B⁺ - основные экстрагенты, A⁻ - [MCl₄]⁻, MnO₄⁻ и др.</p> <p>Комплексные кислоты: H_{p-q}MX_p(HFeCl₄, H₂CdI₄ и др.)</p> <p>Экстрагенты – основные и нейтральные.</p>

Внутрикомплексные соединения (ВКС). ВКС принадлежат к циклическим комплексным соединениям, т.е. к хелатам. Однако образование ВКС всегда связано с вытеснением по крайней мере одного иона водорода.

Кроме незаряженных ВКС имеются положительно и отрицательно заряженные комплексы. Катионные ВКС можно экстрагировать при введении крупных гидрофобных анионов, анионные – при введении крупных гидрофобных катионов.

Координационно-сольватированные нейтральные комплексы. Во внутреннюю координационную сферу иона металла такого комплекса обычно входит неорганический лиганд (Cl^- , Br^- , NO_3^-) и экстрагент, например $\text{ScCl}_3(\text{ТБФ})_3$, $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4(\text{ТБФ})_2$, где ТБФ – трибутилфосфат. Следовательно, при образовании и экстракции подобных комплексов необходимо присутствие экстрагентов, имеющих электродонорные атомы, например атом азота, кислорода или серы. К таким экстрагентам относят нейтральные экстрагенты.

Координационно-несольватированные ионные ассоциаты. Это соединения крупных гидрофобных катионов (например, тетрафениларсоний, тетрафенилфосфоний) с анионами ClO_4^- , ReO_4^- , MnO_4^- , IO_4^- и другими крупными анионами, которые не сольватированы или почти не сольватированы. Поставщиками крупных органических катионов могут быть основные красители – трифенилметановые, антипириновые и ксантеновые. Катионные красители используют для концентрирования и экстракционно-фотометрического определения анионов типа AuCl_4^- , SbCl_6^- , FeCl_4^- . Поставщиками крупных анионов могут быть нафталинсульфо кислоты (III), пикриновая кислота (IV), тетрафенилборат $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{B}^-$.

Комплексные кислоты общей формулы $\text{H}_n\text{MX}_{m+n}$, где m заряд иона металла, а n обычно равно 1 или 2, например HFeCl_4 , H_2CdI_4 экстрагируются лишь экстрагентами, способными к протонированию в кислой среде, а также солями четвертичных аммониевых оснований. Комплексные кислоты хорошо извлекаются как в макро-, так и в микроколичествах, что позволяет переводить в органическую фазу микроэлементы и матрицу. Экстракция комплексных кислот кислородсодержащими экстрагентами протекает по гидратно-сольватному механизму. Гидратированный протон в процессе экстракции сольватируется, образуя крупный органический катион, который, взаимодействуя с анионом кислоты, образует ассоциат $[\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_p\text{Sb}]_n[\text{MX}_{m+n}]$. Катионная часть таких ионных ассоциатов схематически может быть изображена следующим образом: Экстракция

комплексных кислот осуществляется высокоосновными кислородсодержащими экстрагентами (диэтиловый эфир, метилизобутилкетон, ТБФ и др.) и аминами (RNH_2 , R_2NH , R_3N).

Согласно исследованиям [8-17] для жидкостной экстракции характерен ряд недостатков, которые можно устранить с помощью использования твердых экстрагентов (SIR). Во-первых, жидкий экстрагент, растворенный в ароматических или предельных углеводородах, не может быть использован для выделения металла из растворов, содержащих взвеси, или из высокоминерализованных пульп. Во-вторых, часть органического растворителя и, возможно, часть экстрагента переходят в водную фазу, усиливая загрязнение сточных вод и ухудшая экологию окружающей среды. В-третьих, емкость экстрагента лимитируется растворимостью комплекса металла в органическом растворителе. Кроме того, используемые в жидкостной экстракции реагенты, как правило, относятся к пожароопасным материалам, работа с которыми требует специальных условий. В связи с вышесказанным предпочтительнее осуществлять извлечение редких металлов из кислых растворов путем экстракции их твердым экстрагентом.

Большую роль в процессе выделения с помощью SIR играет и процесс сорбции на сорбенте. В нашей работе использован сорбент на основе дивинилбензола типа Поролас, ПАД-400, ПАД-600 и различные дитиофосфорные кислоты, аминобензимидазол в качестве экстракционных реагентов. В табл. 1.2 приведены данные по применению аналогичных зарубежных сорбентов (XAD 2, 7) для получения твердых экстрагентов с различными нанесенными органическими реагентами.

Способы иммобилизации экстрагентов из органических реагентов

Получают SIR относительно простыми и универсальными способами. Возможно получить целый диапазон материалов, специально для выделения определенных ионов из растворов, используя различные комбинации

полимерных поддержек и экстрагентов, таких как амины, фосфорные, тиофосфорные кислоты и эфиры или сольватирующие экстрагенты.

Существует несколько способов закрепления экстрагентов.

Таблица 1.2 - Применение твердых сорбентов на основе дивинилбензола в гидрометаллургии

Полимер	Экстрагент	Применение	Литература
XAD 7	2-этилгексил гидро-2-этилгексилфосфонат (PC-88A)	Выделение следов скандия из кислых водных растворов	14
XAD 4	Трибутилфосфат (ТВР)	Экстракция урана (VI) из 3M HNO ₃	15
XAD 2 XAD 7	Триизобутил фосфин сульфид (Cyanex 47)	Выделение Au(III) из хлоридных сред	16
XAD 2	Три- <i>n</i> -додецилоаммоний хлорид (TLAHCCL)	Выделение Au(III) из хлоридных сред	17
XAD 7	Полимер	Выделение золота из кислых растворов	18
XAD 2	Ди-2-этилгексил фосфорная кислота (D2EHPA)	Разделение и экстракция Zn ²⁺ и Cu ²⁺	19
XAD 2	Ди-(2,2,4-триметилпентил) фосфиновая кислота (Cyanex 272)	Разделение Zn ²⁺ от Cd ²⁺ /Ni ²⁺	20
XAD 2 XAD 4	Экстагент Фенол оксимного типа (Lix 64N)	Экстракция Cu ²⁺ из сульфатных растворов	21
XAD 2	(2-этилгексил) фосфоновая кислота моно-(2-этилгексиловый эфир) (EHPNA)	Разделение Co ²⁺ от Co ²⁺ и Cu ²⁺	22

Химическая иммобилизация- Закрепление реагентов происходит за счет образования химической связи между иммобилизуемым реагентом и

носителем. При химической иммобилизации получают стабильные, прочные и механически стойкие системы. Такие тест-системы можно использовать многократно после разрушения образующегося при определении комплекса, например, промывкой водой или кислотой. Однако многостадийность, трудоемкость, сложность синтеза, токсичность применяемых реактивов и малая их доступность ограничивают применение такого приема. В [23] отмечено, что для реагентов, химически закрепленных на поверхности носителя расстояние между функциональными группами обычно достаточно велико для получения координационно насыщенных комплексов (как правило $M:L = 1:2$), что приводит к уменьшению чувствительности определения ионов многовалентных металлов. Для химической иммобилизации реагентов чаще используют хроматографическую бумагу, целлюлозу, кремнеземы, ионнообменники, реже полимерные материалы [24].

Физическая иммобилизация. Этот способ закрепления основан на нековалентном взаимодействии реагента с носителем посредством сорбции, электростатического взаимодействия, образования водородных связей или других видов низкоэнергетического взаимодействия [25], Реагент в матрице удерживается благодаря слабому межмолекулярному взаимодействию и не вымывается в раствор. Иммобилизация аналитических реагентов осуществляется в статическом и динамическом режимах. Носитель выдерживают в водных или водно-органических растворах реагентов в течение определенного времени и промывают водой. Во втором случае раствор реагента наносят каплями или прокачивают, например, с помощью перистальтического насоса через носитель. Относительно слабая фиксация абсорбционно закрепленных водорастворимых реагентов на носителе и, как следствие этого, частичное смывание их при контакте с раствором является основным недостатком такого способа иммобилизации. Малорастворимые в воде реагенты в этом случае предпочтительнее, так как образуют более стабильные при хранении формы; эти реагенты слабо вымываются из матрицы при контакте с анализируемой жидкостью. При иммобилизации

малорастворимых в воде реагентов на носителе используют их растворы в органических растворителях, или наносят в виде тонкодисперсного порошка. Процесс может быть одностадийным или многостадийным. Многостадийность может быть связана как с необходимостью создания защитного слоя, так и с иммобилизацией второго реагента. В последнем случае после выдерживания в течение определенного времени носитель повторно замачивают, например, в растворе поливинилового спирта, желатина и других пленкообразующих веществ, высушивают и снова замачивают в растворе другого реагента. При этом на носителе реагент отделен пленкой полимерного слоя от другого. Такой прием позволяет разделить несколько реагентов, между которыми возможно преждевременное химическое взаимодействие, и провести реакцию с определяемым веществом в несколько стадий. При контакте такого иммобилизованного "многослойного" реагента с исследуемым раствором определяемое вещество реагирует с "внешним" реагентом, проходя через полимерный слой и реагирует с "внутренним" реагентом с образованием окрашенных продуктов реакции [24]. Достоинством физической иммобилизации является то, что нековалентно связанные с носителем реагенты могут достигать высоких локальных концентраций в объеме или на поверхности и образовывать интенсивно окрашенные, координационно-насыщенные комплексы. Реагент в матрице удерживается благодаря слабому межмолекулярному взаимодействию и не вымывается в раствор [23]. В качестве носителя (матрицы) обычно используются химически и механически устойчивые, предпочтительнее пористые, легко модифицируемые материалы.

Импregnирование — пропитка матрицы раствором модификатора. Это простой не трудоемкий способ. Получаемые сорбенты отличаются низкой стабильностью и не обеспечивают достаточной воспроизводимости аналитических результатов [25].

Носители для реагентов

В качестве твердой матрицы используют самые разнообразие носители: полимеры линейного и сетчатого строения, ионообменники на основе стирола и дивинилбензола, волокнистые наполненные материалы, сефадексы, целлюлозу, пенополиуретаны; высокодисперсные кремнеземы [24].

Ионообменные мембраны и волокнистые материалы. В работе [26,27] показана применимость данных материалов для иммобилизации аналитических реагентов и последующего использования в анализе. Эффективность аналитического действия органических реагентов повышается при иммобилизации их на ионообменных мембранах, которые представляют собой прозрачные или полупрозрачные материалы, устойчивые в разбавленных щелочах и кислотах. Оптически прозрачные мембраны, например, на основе поливинилхлорида, ионообменные свойства которых создают за счет импрегнирования пленок триоктиламином, обрабатывают раствором комплекса органического реагента с металлом, последний сорбируется на мембране, которую затем фотометрируют обычным способом.

Волокнистые наполненные ионообменниками материалы представляют собой идеальный носитель для выполнения визуальных определений. Используя такие материалы, можно объединять процессы концентрирования элемента и его определения, варьируя природу сорбента в зависимости от поставленной задачи; на исходных, неокрашенных материалах можно вначале сорбировать определяемый ион, а затем его «проявлять» или использовать сорбент с иммобилизованным реагентом. Носитель можно применять как в статических, так и в динамических условиях, он устойчив к механическим и химическим воздействиям. Волокнистые материалы, наполненные ионитами и ткани с ионообменными группами используют в качестве носителей при визуальном определении ионов металлов известными цветными реакциями с органическими реагентами. Определяемый элемент селективно концентрируется твердой фазой, а применение высокочувствительного и избирательного реагента дает возможность определять этот элемент в

питьевых водах на уровне ПДК и ниже. Волокнистые материалы с ионнообменными свойствами кроме хороших кинетических (скорость сорбции к фильтрации) характеристик обладают высокой устойчивостью к воздействию агрессивных сред. Это позволяет использовать их в достаточно жестких условиях сорбции ионов металлов и определения на фоне значительных количеств маскирующих веществ и высокой кислотности среды. С такими материалами удобно работать, они легко переносятся, не деформируются при перемешивании, нагревании в растворе, высушивании и других операциях. Применяя волокнистые, наполненные ионообменниками материалы, можно объединить избирательное концентрирование элемента с его избирательным определением. Таким образом, одновременно решается задача селективности, снижения предела обнаружения и экспрессности анализа. Данные системы нашли применение в сорбционно-спектроскопических и тестовых методах анализа [28].

Пенополиуретаны. К ним относят обширный класс синтетических материалов, приготовленных из полиуретанов - гетероцепных полимеров, содержащих наряду с уретановыми мочевиными, амидными, простыми и сложноэфирными или другими группами. Пенополиуретаны представляют собой вспененные пластические материалы, в которых часть твердой фазы заменена газом, обычно воздухом, находящимся в полимере в виде многочисленных пузырьков (ячеек).

Пенополиуретаны получают по реакции поликонденсации изоцианатов с полиолами (гликолями, триолами, простыми и сложными эфирами), с последующим вспениванием полимерной массы углекислым газом. В зависимости от числа поперечных связей выделяют эластичные и жесткие пенополиуретаны. Особенности этих сорбентов является высокая эффективность в сочетании со способностью сорбции многих классов сорбатов, химическая и механическая прочность, устойчивость к органическим растворителям. К достоинствам пенополиуретанов можно отнести наличие

мембранной структуры, обеспечивающей хорошие гидро- и аэродинамические свойства сорбентов и позволяющей концентрировать микроэлементы к органическим соединениям. Эти сорбенты характеризуются относительной дешевизной и доступностью. Пенополиуретаны применяют в тест-методах с визуальной индикацией и сорбционно-спектроскопических методах [29].

Кремнезем - это диоксид кремния во всех его формах: кристаллический, аморфный или гидратированный. Наиболее универсальны аморфные пористые кремнеземы, так как их структурные характеристики (величина поверхности, диаметр и объем пор, размер частицы и их прочность) можно изменять в широком интервале. Аморфный кремнезем имеет следующие разновидности; аэросилы - безводные, аморфные частицы кремнезема, получаемые при высокой температуре; аэросилогели (силохромы) - очень чистая и геометрически однородная форма пористого аморфного кремнезема с удельной поверхностью 70 - 150 м²/г, силикогели – сухие гели поликремниевой кислоты (одна из самых важных разновидностей аморфного кремнезема, выпускаемая промышленностью); пористые стекла - особая форма аморфного кремнезема [30-31].

Целлюлоза. Для иммобилизации реагентов чаще всего используют целлюлозную бумагу. Целлюлоза - практически постоянно пополняемый дешевый природный источник для впитывающих бумажных носителей, сочетающих в себе пористость структуры и гидрофильность. Легкость, с которой целлюлоза поддается различного типа модификации, создает исключительно большие возможности для получения разнообразных матриц на ее основе с ценными специфическими свойствами. Ее используют в тест-системах с визуальной индикацией [24].

Полимерные матрицы представляют большой интерес поскольку могут сорбировать и удерживать значительное количество веществ различной природы. Основная область применения модифицированных полимерных матриц - концентрирование и последующее определение ионов металлов и

органических соединений в водах. Высокая эффективность сорбционного концентрирования на полимерных матрицах многих соединений, достигаемая в ряде случаев интенсивная окраска сорбента, их доступность и хорошие оптические свойства, оказались привлекательными для использования матриц в качестве индикаторного материала. Многообразие функциональных групп в гибких полимерных матрицах обеспечивает благоприятные условия для возникновения межмолекулярных связей различной химической природы, что оказывает заметное влияние на физико-химические свойства. Они отличаются высокой эффективностью в сочетании со способностью к сорбции многих классов сорбатов, химической и механической прочностью, устойчивостью к органическим растворителям. А также полимерная матрица обладает свойствами, которые позволяют концентрировать микроэлементы и органические соединения из больших проб водных объектов.

Наибольший интерес для иммобилизации реагентов представляют прозрачные полимерные материалы. Прозрачность и отсутствие собственной окраски носителя реагентов облегчает визуальную и инструментальную оценку изменения окраски сорбента после его контакта с определяемым элементом. В связи с этим исследования ведутся в области создания прозрачных матриц, позволяющих сохранить как аналитические свойства иммобилизованных реагентов, так и оптические свойства исходной матрицы [33]. Известны оптические химические сенсоры, чувствительный элемент который представляет собой прозрачные нафтоновые или поливинилхлоридные матрицы с иммобилизованными аналитическими реагентами. Однако, использование поливинилхлоридных матриц [33] связано с необходимостью дополнительного введения пластификаторов и липофильных анионов, что делает сенсор не стабильным при хранении, а также с затруднениями при иммобилизации реагента, который необходимо предварительно перевести в липофильную форму. Этих недостатков лишены нафтоновые мембраны, однако, их использование в анализе металлов и других элементов исследовано мало [34-40].

II. ОПИСАНИЕ МЕТОДИК ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе применялись следующие реактивы марки «ч» и «х.ч.»: сера, красный фосфор, этанол, изопропиловый, изобутиловый спирт, ацетон, хлороформ, AgNO_3 , $\text{H}[\text{AuCl}_4]$, Растворы солей металлов готовились растворением точной навески в известном объеме воды и кислоты. Растворители: вода-дистиллированная, этанол, хлороформ, диэтилэфир, гексан "ч", ацетон "о.с.ч.". Азотистый гетероцикл 1-амино-2-метилбензимидазол (МАВ) получали по методике [41]. Диэтил-, диизопропил- и диизобутилдитиофосфаты калия синтезированы по методике, описанная в работе [42].

Анализ на содержание металла проводили атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре PE 30-30Б и на ICAP (Thermo, USA). Анализ на С, Н, S, N произведен на элементном анализаторе Carlo-Erba EA-1108.

Для изучения способа координации металла с диалкилдитиофосфорными кислотами регистрировали ИК-спектры поглощения на ИК-Фурье спектрометре System- 2000 фирме Perken-Elmer и Specord 75 IR в области $400\text{-}4000\text{ см}^{-1}$ в таблетках KBr.

Термический анализ регистрировали на дериватографе системы Paylik-Paylik-Erday со скоростью 9 град/мин и навеской 60-70 мг при чувствительности гальванометров Т-900, ТГ-200, ДТА-1/10, ДТГ-1/15. Запись проводили при атмосферных условиях с постоянным удалением газовой среды с помощью водоструйного насоса. Держателем служил орундовый тигель с диаметром 10 мл без крышки. В качестве эталона использовали Al_2O_3 .

Микроструктуру исследовали с помощью электроно-зондового микроанализа (JXA-8000R «Superprobe» с ЭДС Link ISIS, Jeol, Япония, Oxford, Англия) и на Carl Zeiss (USA).

Определение удельной поверхности ($S_{\text{ВЕТ}}$), распределения размеров пор (PSD) и полного объема пор (V_P) были получены из изотерм десорбции и адсорбции N_2 при 77 К (Autosorb Quantochrom, США), образцы

предварительно прогревались при 120°C в течение 20 ч в вакууме. Значения S_{BET} были вычислены с помощью метода BET, а PSD были определены методом ВЖ, используя десорбционные изотермы.

III. ИЗЛОЖЕНИЕ ОСНОВНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

3.1 Характеристика полимерных матриц

Традиционно в качестве носителей катализаторов и сорбентов используются различные неорганические и органические материалы: силикагель [97, 98], активные углы, оксид алюминия различных модификаций [99], кизельгур [100], сополимеры стирола и дивинилбензола [101]. В агрессивных средах (пульпах, кислых технологических растворах, жидких радиоактивных отходах) к носителям предъявляются дополнительные требования, такие как повышенная механическая прочность, кислотостойкость, радиационная устойчивость, что ограничивает возможность использования традиционных носителей. Учитывая большое влияние полимерных матриц на свойства сорбентов, а также огромное их разнообразие, главное внимание уделено ионообменникам, хелатообразующим сорбентам на основе сополимеров стирола и дивинилбензола, а также полистирол-дивинилбензольным ионитам, импрегнированным органическими реагентами.

Структура считается макропористой, если диаметр пор больше 200 нм, мезопористой, если диаметр меньше 200 нм, и микропористой, если меньше 3 нм. Сополимеры стирол-дивинилбензол имеют мезопористую структуру, но, как правило, они содержат небольшое количество микропор за счет параллельно протекающей сополимеризации дивинилбензол — дивинилбензол. Сшитые макросетчатые изопористые сополимеры полистирола (Стиросорбы) могут иметь мезо- и микропористую структуру, причем мезопористые образцы могут также содержать микропоры, т. е. иметь бипористую структуру. Таким образом, к настоящему времени синтезированы полимерные адсорбенты разных структурных типов.

Исследование структуры стиросорбов методами электронной микроскопии, показало, что они являются микропористыми сорбентами,

основная доля пор имеет диаметр порядка 1 мм, а удельная поверхность достигает 1000 м²/г и более (рисунок 3.1).

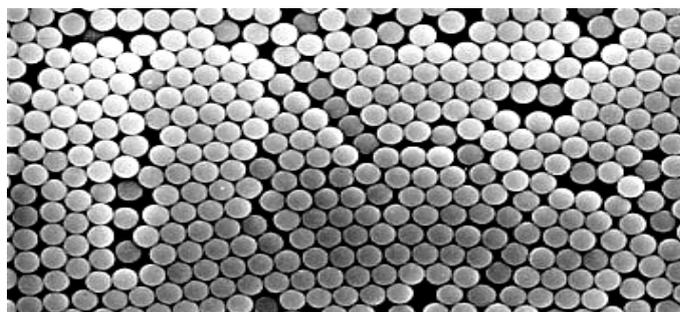


Рисунок 3.1 - Поверхность стирсорбта

Их структура зависит от молекулярной массы исходного полистирола, а удельная поверхность изменяется от 300 до 600 м²/г при диаметре от 4 до 30 нм. Структура считается макропористой.

В таблице 3.1 приведены наиболее известные виды коммерческих полимерных матриц твердых экстрагентов и их физико-химические параметры.

Таблица 3.1 - Виды коммерческих полимерных ТВЭКС матриц

Смола	Матрица	Удельная поверхность (м ² /г)	Размер частиц (mesh)	Размер пор (А)
XAD-2	Стирол-дивинилбензол	300	20-60	90
XAD-4	Стирол-дивинилбензол	750	20-60	100
XAD-7	Aliphatic ester	500	20-60	450
XAD-8	Acrylic ester	140	40-60	250
XAD-16	Стирол-дивинилбензол	800	20-60	200
XAD-1180	Стирол-дивинилбензол	500	20-60	400
XAD-2000	Стирол-дивинилбензол	600	20-60	45
XAD-2010	Стирол-дивинилбензол	660	20-60	280

На рисунке 3.2 представлена схематическая модель взаимодействия различных функциональных групп импрегнированных лигандов из разного класса соединений.

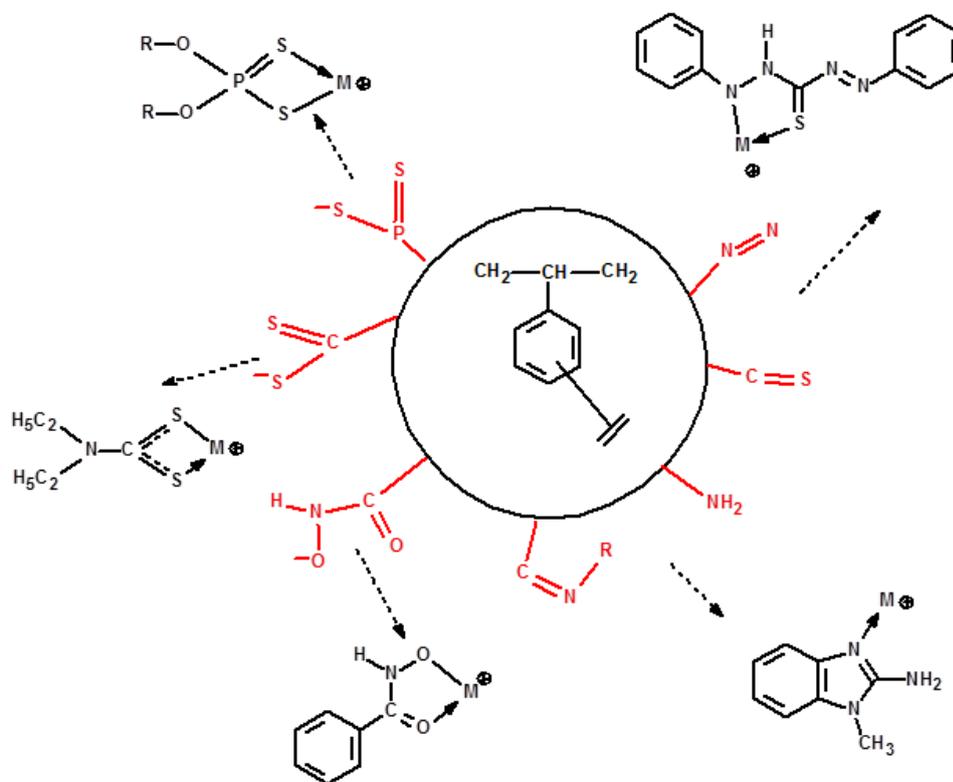


Рисунок 3.2 - Схема взаимодействия металлов с функциональными группами ТВЭКС

Большое практическое значение приобрели также многие азот- серосодержащие сорбенты, том число с гетероциклическими группами многие хелатообразующие сорбенты, представляющие интерес для аналитических целей, содержат группы моно- и бисазореагентов [102].

Основными физико-химическими свойствами импрегнированных хелатообразующих сорбентов, определяющими их эффективность, являются сорбционная емкость, селективность, кислотно-основные, комплексообразующие и кинетические свойства. Существенно важными характеристиками сорбентов являются также их набухаемость, химическая устойчивость, регенерационные свойства и возможность многократного использования. Эти свойства сорбентов зависят от природы полимерной

матрицы и хелатообразующих групп, способа импрегнации и условий их применения [103].

В качестве исходной полимерной матрицы использовали гранулы сополимера стирола с дивинилбензолом (ПАД400 и ПАД600), обладающие развитой пористой структурой. Удельная поверхность ($S_{\text{ВЕТ}} = 684$ и $792 \text{ м}^2/\text{г}$) и общий объем пор исходного полимера ($V_t = 0,70$ и $1,14 \text{ мл/г}$,) определяли по адсорбции азота при 77 К .

ПАД400 и ПАД600 как и Поролас являются неионогенным пористым сорбентом, получаемые суспензионной полимеризацией дивинилбензола в присутствии порообразователя, с последующим кондиционированием для придания гидрофильности его поверхности. Хорошая механическая прочность, в сочетании с возможностью выбора необходимого размера гранул, позволяют использовать этих сорбентов для очистки сточных вод и газовых выбросов от органических загрязнений (нефти и нефтепродуктов, производных бензола, фенолов, хлорорганических пестицидов и других неполярных органических веществ). Регенерация достаточно легко проводится острым паром или экстракцией органическими растворителями. Развитая пористая структура способствует извлечению и очистке различных биологически активных веществ, в частности антибиотиков.

Свойства сорбентов приведены в таблице 3.2.

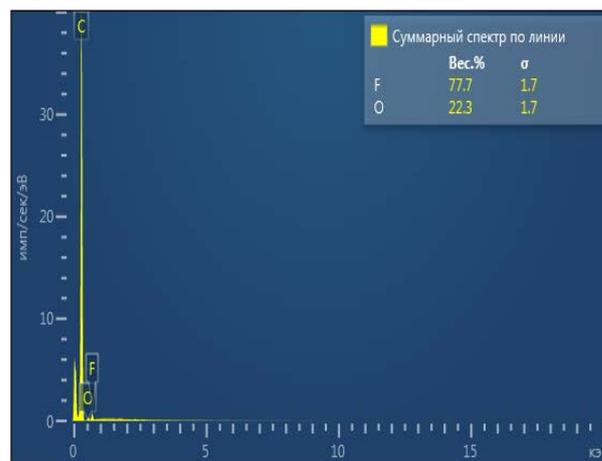
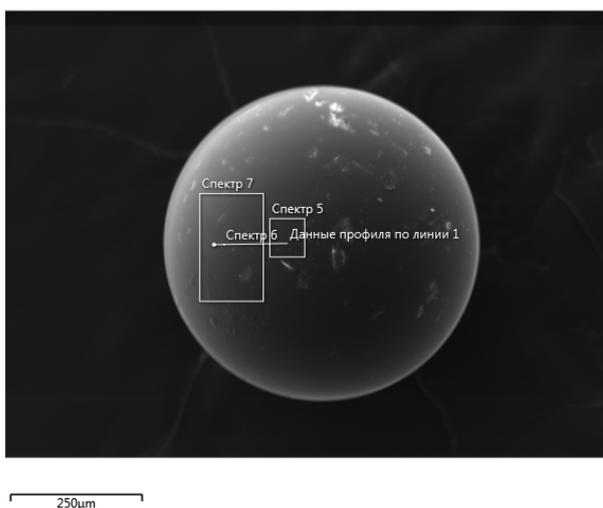
- Отличается высокой химической стойкостью к воздействию щелочей, кислот, окислителей.
- Обладает хорошей механической прочностью.
- Поверхность обладает гидрофильностью.
- Устойчив к действию температур.
- Обладает развитой пористой структурой.
- Не растворим в воде и органических растворителях.

Таблица 3.2 - Основные физические и химические свойства

Наименование показателя	ПАД400	ПАД 600
Внешний вид	Зерна матовые, сферической формы белого или желтого цвета	
Размер зерен в воздушно-сухом состоянии, мкм	1180	1200
Массовая доля рабочей фракции, %	95	95
Удельная поверхность, м ² /г	684	792
Массовая доля влаги, %	55	60
Механическая прочность, %	95	95
Кажущаяся плотность, г/см ³	0,6	0,6
Насыпная масса, кг/м ³	700	700-800
Средней диаметр пор А	362	566

В исходную полимерную матрицу вводили диалкил (этил-, изопропил-, изобутил-) дитиофосфорных кислот и 2-амино-1-метилбензимидазол (МАВ) в соотношении 1:4, в результате чего получали образцы сорбентов с заполненностью пор 25%, отличающиеся по своим адсорбционным характеристикам. Количество азота, серы и фосфора в сорбенте определено методом элементного анализа.

На рисунках 3.3-3.7 приведены микроструктуры ПАД400 и ПАД600, а также полученные на их основе импрегнированных сорбентов.

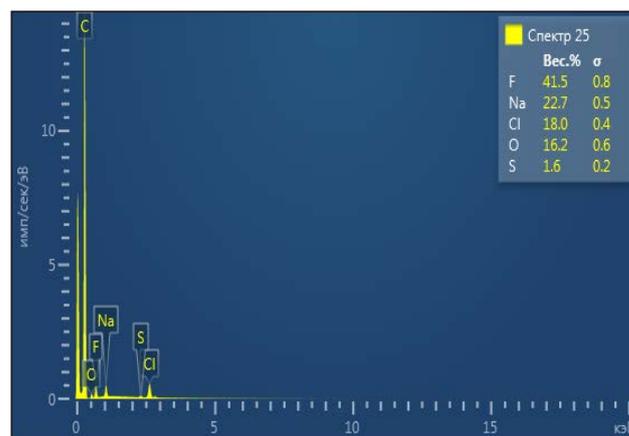
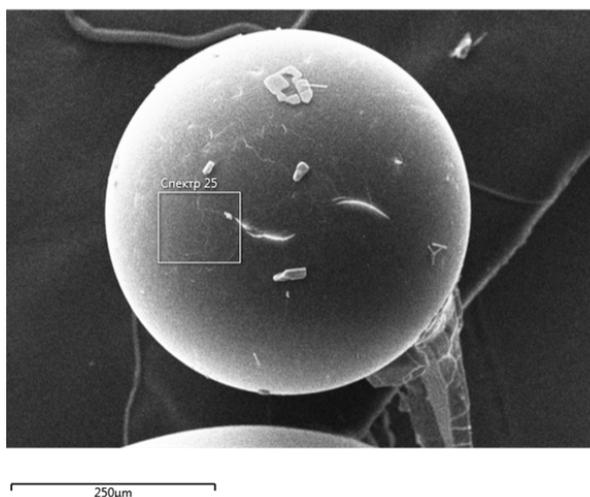


а

б

Элемент	Тип линии	Условная концентрация	Отношение k	Вес.%	Сигма Вес.%	Название эталона	Предустановленный эталон	Дата калибровки эталона
O	К серия	0.39	0.00132	22.32	1.69	SiO2	Да	
F	К серия	1.04	0.00205	77.68	1.69	CaF2	Да	
Сумма:				100.00				

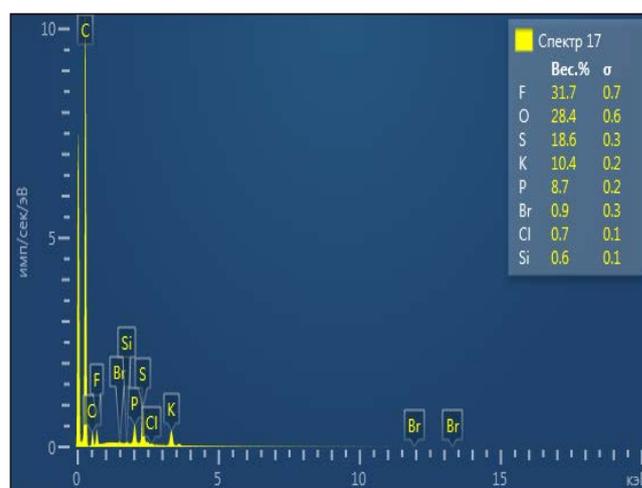
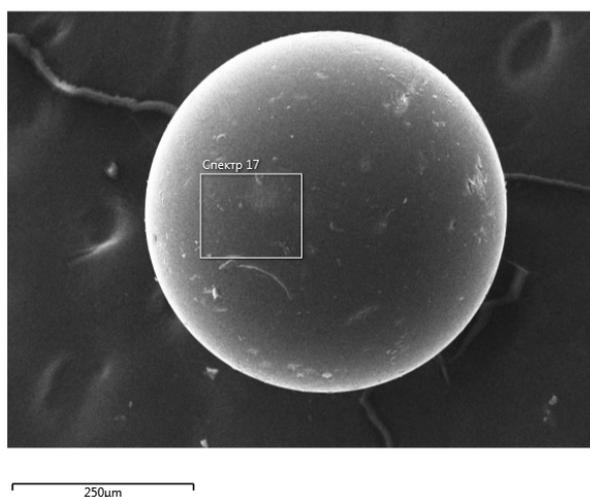
Рисунок 3.3 - Микроструктура ПАД 400 (а) и данные ЭДС (б)



Элемент	Тип линии	Условная концентрация	Отношение k	Вес.%	Сигма Вес.%	Название эталона	Предустановленный эталон	Дата калибровки эталона
O	К серия	0.21	0.00069	16.17	0.62	SiO2	Да	
F	К серия	0.72	0.00141	41.53	0.77	CaF2	Да	

Na	К серия	0.22	0.00093	22.72	0.55	Albite	Да	
S	К серия	0.02	0.00016	1.62	0.18	FeS2	Да	
Cl	К серия	0.21	0.00182	17.95	0.37	NaCl	Да	
Сумма:				100.00				

Рисунок 3.4 – Микроструктура ПАД600 (а) и данные ЭДС (б)

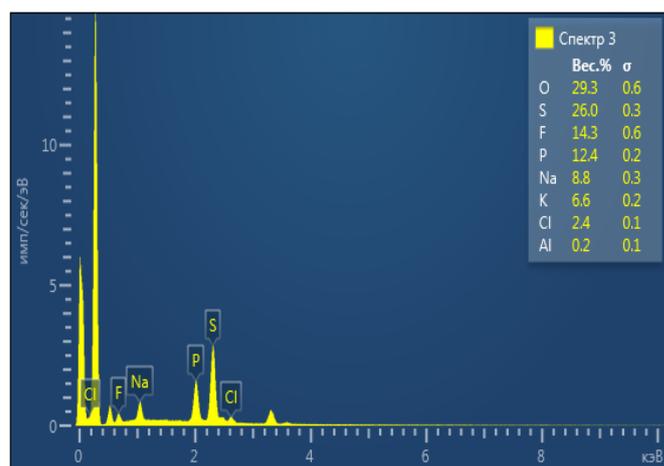
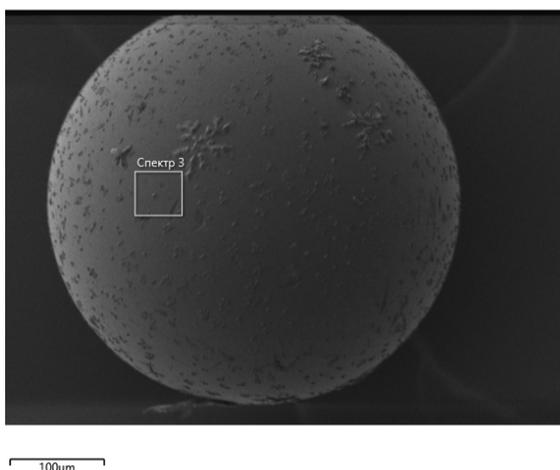


а

б

Элемент	Тип линии	Условная концентрация	Отношение k	Вес.%	Сигма Вес.%	Название эталона	Предустановленный эталон	Дата калировки эталона
O	К серия	0.39	0.00131	28.43	0.64	SiO2	Да	
F	К серия	0.58	0.00114	31.66	0.68	CaF2	Да	
Si	К серия	0.01	0.00009	0.62	0.11	SiO2	Да	
P	К серия	0.24	0.00134	8.74	0.21	GaP	Да	
S	К серия	0.34	0.00289	18.60	0.31	FeS2	Да	
Cl	К серия	0.01	0.00010	0.71	0.12	NaCl	Да	
К	К серия	0.19	0.00164	10.38	0.22	KBr	Да	
Br	L серия	0.01	0.00011	0.86	0.25	KBr	Да	
Сумма:				100.00				

Рисунок 3.5 – Микроструктура ПАД400 импрегнированный с $(C_2H_5O)_2PS_2K$ (а) и данные ЭДС (б)

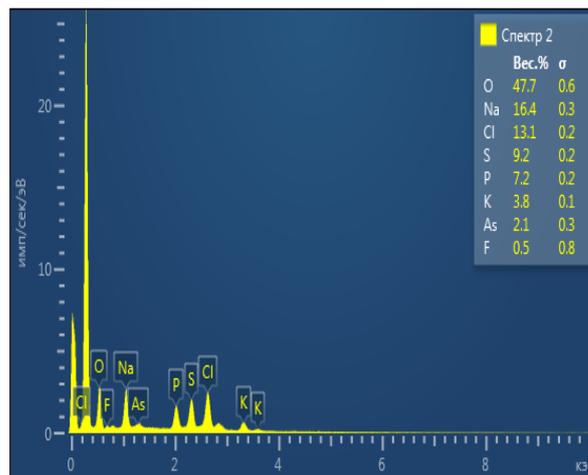
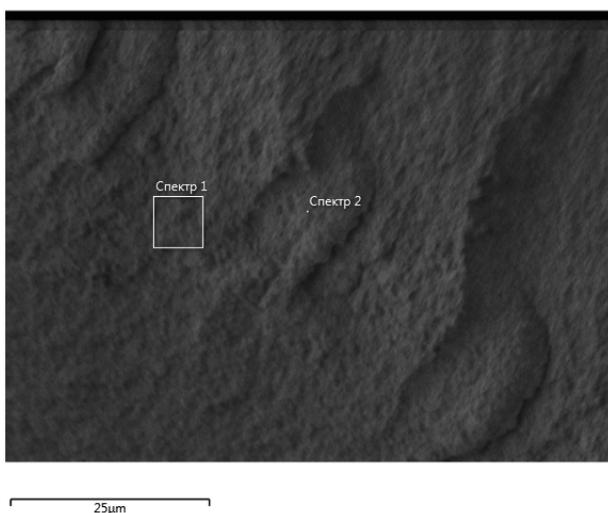


а

б

Элемент	Тип линии	Условная концентрация	Отношение k	Вес.%	Сигма Вес.%	Название эталона	Предустановленный эталон	Дата калировки эталона
O	К серия	0.81	0.00272	29.35	0.59	SiO2	Да	
F	К серия	0.56	0.00109	14.26	0.61	CaF2	Да	
Na	К серия	0.34	0.00144	8.84	0.25	Albite	Да	
Al	К серия	0.01	0.00005	0.19	0.10	Al2O3	Да	
P	К серия	0.79	0.00442	12.42	0.21	GaP	Да	
S	К серия	1.04	0.00897	25.96	0.34	FeS2	Да	
Cl	К серия	0.08	0.00070	2.42	0.14	NaCl	Да	
K	К серия	0.26	0.00224	6.57	0.16	KBr	Да	
Сумма:				100.00				

Рисунок 3.6 – Микроструктура ПАД600 импрегнированный с $(i-C_3H_7O)_2PS_2K$ (а) и данные ЭДС (б)



а

б

Элемент	Тип линии	Условная концентрация	Отношение k	Вес.%	Сигма Вес.%	Название эталона	Предустановленный эталон	Дата калировки эталона
O	К серия	2.96	0.00996	47.67	0.63	SiO2	Да	
F	К серия	0.03	0.00005	0.49	0.78	CaF2	Да	
Na	К серия	1.22	0.00514	16.37	0.31	Albite	Да	
P	К серия	0.78	0.00435	7.18	0.17	GaP	Да	
S	К серия	0.68	0.00588	9.24	0.19	FeS2	Да	
Cl	К серия	0.91	0.00794	13.11	0.24	NaCl	Да	
K	К серия	0.29	0.00243	3.81	0.13	KBr	Да	
As	L серия	0.16	0.00085	2.14	0.28	InAs	Да	
Сумма:				100.00				

Рисунок 3.7 – Внутринная часть микроструктур ПАД600 импрегнированный с $(i-C_3H_7O)_2PS_2K$ (а) и данные ЭДС (б)

3.2 Исследование процесса концентрирования и разделения неблагородных металлов с помощью сверхшитых полистирольных сорбентов ПАД400 и ПАД600

Концентрация водородных ионов в растворе является одним из наиболее важных факторов, определяющих равновесие реакции образования комплекса. Это обусловлено тем, что большинство органических реагентов и хелатообразующих сорбентов, применяемых для концентрирования, разделения и определения элементов, относятся к слабым кислотам [104-109].

Оптимальную величину рН сорбции элементов экспериментальным путем по графикам зависимости степени сорбции от концентрации ионов водорода в интервале рН 1,00-12,00.

Для этого в серию бюксов емкостью 50 мл помещали 0.1г сорбента, 2 мл раствора элемента с концентрацией 10 мкг/мл, добавляли необходимый объем растворов NaOH, HCl, HNO₃, доводя общий объем раствора до 30 мл, закрывали крышкой и перемешивали магнитной мешалкой в течение 2 часа при температуре 20±2⁰С. Сорбенты отфильтровывали через фильтр «синяя лента». В фильтрате содержание элементов определяли атомно-абсорбционным методом.

Содержание элемента в фильтрате выясняли до исследования процесса десорбции, по этому количество сорбированного элемента находили как разницу между количеством введенного в пробу элемента и количеством несорбированного элемента в фильтрате: $q_c = q_n - q_f$. Степень сорбции элементов при установленных значениях рН вычисляли по формуле:

$$R_{\%} = \frac{C_i - C_e}{C_i} \cdot 100\%$$

Где q_c , q_n и q_f – количества микроэлемента в концентрате (сорбенте), пробе и фильтрате соответственно;

R – степень сорбции, %

По полученным данным строили кривые зависимости степени извлечения элементов (R) от pH раствора, из которых определяли интервал значений pH (pH_{opt}) с максимальной степенью сорбции.

Исследованные диалкилдитиофосфаты являются слабыми кислотами, поэтому определенное значение pH раствора является одним из наиболее важных условий практически полного связывания элемента в комплекс [104-106].

Оптимальную величину pH сорбции ионов металлов выбирали экспериментальным путем в интервале pH 1-12. Результаты исследования влияние pH растворов на степень сорбции элементов (R) представлены на рис. 3.8-3.9 и на таблицу 3.3.

Исследование зависимости величины сорбции от pH раствора показало, что увеличение pH раствора после определенного оптимального его значения приводит к некоторому уменьшению сорбции элементов, что может быть объяснено появлением в растворе гидролизированных форм $Zn(OH)^+$, $Cu(OH)^+$, $Ni(OH)^+$. Насыщение свободной координационной емкости иона металла происходит за счет молекул воды или анионов, находящихся в растворе.

Из полученных данных видно, что в ряду сорбентов ПАД400 импрегнированных дитиофосфорными кислотами величина pH сорбции меди, никеля, цинка смещается в более кислую область.

Сорбенты ПАД400 импрегнированный различными функциональными группами способны извлекать цинка, меди и никеля в соответствующих оптимальных диапазонах pH со степенью сорбции $\geq 95\%$. Однако для групповой сорбции всех трех элементов пригодны сорбенты ПАД400-С₂ и ПАД400-іС₃, которые характеризуются перекрывающимися оптимальными интервалами значений pH .

Таблица 3.3 – Характеристика процесса $Zn(II)$, $Cu(II)$ и $Ni(II)$ полимерными сорбентами ($t=20^0C$)

Сорбент	Ион металла	pH _{опт}	Время сорбции, мин	Q _e , мг/г	R, %
ПАВ400	Zn ²⁺	7,3-10,2	45	9	100
ПАВ400-МAB		9,4-10,8	90	12	92
ПАВ400-С ₂		8,6-11,4	30	11	100
ПАВ400-іС ₃		6,6-9,9	30	11	100
ПАВ400-іС ₄		6,9-9,4	15	6	100
ПАВ400	Ni ²⁺	4,5-8,6	30	10	93
ПАВ400-МAB		4,2-8,4	45	11	94
ПАВ400-С ₂		3,9-8,5	15	15	99
ПАВ400-іС ₃		3,9-8,5	10	7	100
ПАВ400-іС ₄		3,8-7,7	60	10	93
ПАВ400	Cu ²⁺	7,6-9,0	30	10	94
ПАВ400-МAB		6,5-9,1	45	12	83
ПАВ400-С ₂		6,6-8,7	5	16	99
ПАВ400-іС ₃		6,4-9,3	5	9	100
ПАВ400-іС ₄		6,8-8,0	30	14	89

Коэффициент распределения Q_e является удобной характеристикой процесса сорбции, позволяющей сравнивать между собой различные сорбенты. При больших значениях коэффициента распределения достигается практически полное извлечение элемента за одну операцию [109]. Значение величины Q_e необходимо учитывать в расчете степени извлечения элементов при варьировании объема раствора и массы сорбента.

Значения величины Q_e для каждой из сорбционных систем находили из изотерм сорбции, представляющих собой зависимость содержания сорбируемого иона элемента в фазе сорбента при постоянной температуре от равновесной концентрации данного иона в растворе.

Для исследования изотерм сорбции в химические стаканы емкостью 30 мл (V) помещали по 0,1 г (m) сорбента, вводили аликвоты рабочего раствора элемента с возрастающим содержанием элемента (от C_i 5 до 100 ммоль/л) доводили рН до определенного значения при оптимальном времени (24 часа) и температуре $25 \pm 2^\circ\text{C}$. Затем определяли концентрацию сорбированного элемента в элюате до и после сорбции (в фильтрате), в каждом опыте и по полученным данным строили графическую зависимость - изотерму в координатах q_e (ммоль/л) от C_e - равновесная концентрация введенного элемента в растворе, ммоль /л.

$$q_e = \frac{(C_i - C_e) \cdot V}{C_i \cdot m}$$

Константа распределения (K_d) рассчитывалась по формуле

$$K_d = \frac{(C_i - C_e) \cdot V}{C_f \cdot m}$$

Изотермы сорбции позволяют определить несколько важнейших количественных характеристик сорбента и процесса сорбции: сорбционную емкость по ионам элемента, коэффициенты распределения и химии сорбции.

При соприкосновении фаз концентрация элементов в фазе сорбента (q_c) увеличивается, а в растворе (q_p) уменьшается до тех пор, пока при некотором соотношении q_c/q_p не наступает равновесие. Зависимость содержание сорбируемого иона элемента в фазе сорбента при постоянной температуре от равновесной концентрации данного иона в растворе графически представляют в виде изотерм сорбции. Эта зависимость равновесной концентрации q_c может быть при постоянной температуре прямо линейной или более сложной

формы: выпуклой, вогнутой, иметь несколько перегибов и т.п. [95]. Можно предположить, что при некоторой концентрации элемента в растворе q_p^* происходит насыщение им фазы сорбента. Содержание этого элемента в последней остается постоянной при любых значениях q_p , превышающих q_p^* . Исходя из выше сказанного, можно заключить, что в системе преобладает процесс хемосорбции. После насыщения функционально аналитических групп элементом процесс сорбции заканчивается.

3.3 Концентрирование и разделение благородных металлов с помощью N, O, P, S- содержащими хелатообразующими лигандами и наноструктурированными твердыми экстрагентами

Нами была определена сорбционная емкость сорбентов по серебру для полученных образцов сорбентов. Сорбционная емкость сорбента q_e характеризует максимальное количество ионов металла, извлекаемого навеской данного сорбента из определенного объема модельного раствора в оптимальных условиях. q_e определяли экспериментально для каждой системы «элемент-сорбент» по приведенной выше методике. По полученным данным строили графическую зависимость (изотерму) в координатах количество меди, поглощенное 100 мг сорбента от равновесной концентрации серебра. По точке выхода кривой на плато находили количество серебра, которое является предельной емкостью для 1 г данного сорбента, т.е. q_0 . Также параметры сорбции рассчитывали из моделей Лэнгмюра и Фрейндлиха (таблица 3.4.).

Таблица 3.4 - Параметры процессов сорбции ионов металлов на импрегнированных [(RO)₂PSS K] сорбентах при использовании моделей по Лэнгмюру и Фрейндлиху

R	Параметры Лангмюра			$\Delta G = -RT \ln K$	Параметры Фрейндлиха		
	q_0	B	R^2		K_f	N	R^2

	mmol/g	mg/g	l/mmol		kJ/mol			
Ag								
P400	17.24	1862.07	0.28	0.9070	-20.46	3.85	1.09	0.974
P400C2	13.33	1440.00	0.95	0.8670	-21.47	5.79	1.93	0.9770
P400C3	5.03	542.71	19.90	0.5370	-21.19	5.18	1.36	0.9300
P400C4	2.78	300.00	36.00	0.8010	-20.90	4.60	1.31	0.9983
P400 MAB	7.52	812.03	13.30	0.8560	-21.41	5.65	1.92	0.9510
P600C2	12.82	1384.62	1.39	0.9420	-22.04	7.31	1.57	0.9490
P600MAB	23.81	2571.43	0.58	0.3710	-23.09	11.14	4.29	0.7890
Au								
P600C	18.52	2000	9.00	0.8050	-25.31	27.29	1.79	0.9480
P600 MAB	6.49	701	1540000	0.9190	-33.91	877	1.39	0.9390
P600C3	17.24	1862	2900	0.9690	-46.70	153109	0.88	0.9840
P600C	7.32	1427.4	0.22	0.9100	-20.86	5.75	1.15	0.924
P600 C2	11.17	2178.15	0.46	0.9670	-20.95	3.79	1.98	0.960
P600C3	6.23	1214.85	21.10	0.6500	-22.36	5.18	1.46	0.9980
P600C3	1.78	347.1	25.50	0.7500	-21.90	4.65	1.51	0.9770

Характерная форма кривых сорбции имеет плато и S-образную форму, что свидетельствует о ступенчатом процессе полимолекулярной сорбции на импрегнированных сорбентах. Действительно, процесс сорбции лучше описывается с помощью уравнения Фрейндлиха, что позволяет судить о значительном вкладе химического взаимодействия по сравнению с физической адсорбцией в процесс сорбции. Механизм сорбции включает в себя как физическую адсорбцию ионов металлов на поверхности адсорбента, так и сильное химическое взаимодействие благодаря присутствию импрегнированных лигандов в структуре сорбентов, что способствует увеличению сорбции металла с помощью синтезированных сорбентов. В целом сорбция

увеличивается при переходе от исходной матрицы Р 400 к импрегнированным сорбентам (табл.3.5). Наиболее лучшими сорбционными характеристиками для Р-400 и Р-600 обладают лиганды на основе диэтилдитиофосфата и 1–метил-2-аминобензимидазола. Очевидно влияние стерических факторов, обуславливает лучшую сорбции для Р-600 матрицы, которая имеет больший размер пор (566 А), чем для Р-400 (362 А). С увеличением размера алкильного радикала лиганда дитиофосфорной кислоты происходит снижение сорбции. По сравнению с матрицей Пороласа значительно более отрицательное значение энергии Гиббса свидетельствует о большей степени самопроизвольности процесса сорбции для импрегнированных сорбентов.

В целом для сорбции серебра можно рекомендовать сорбент импрегнированный диэтилдитиофосфатом и 1-метил-аминобензимидазолом.

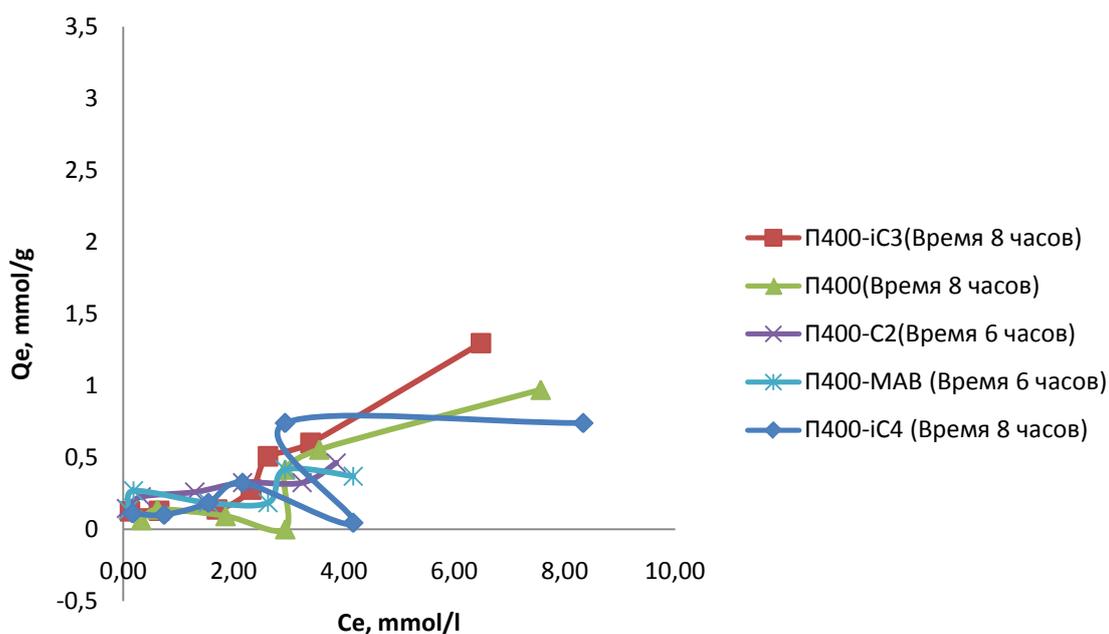


Рисунок 3.8 – Сорбция ионов Ag^+ на импрегнированных сорбентах PAD-400

Кинетические данные свидетельствуют о быстром наступлении равновесия как для сорбента импрегнированный диэтилдитиофосфатом и 1-метил-аминобензимидазолом (рис. 3.9). Равновесие для импрегнированного

сорбента диэтилдифосфорной кислотой на PAD-600 настраивает медленнее, чем в случае с сорбентом импрегнированным диэтилдифосфатом.

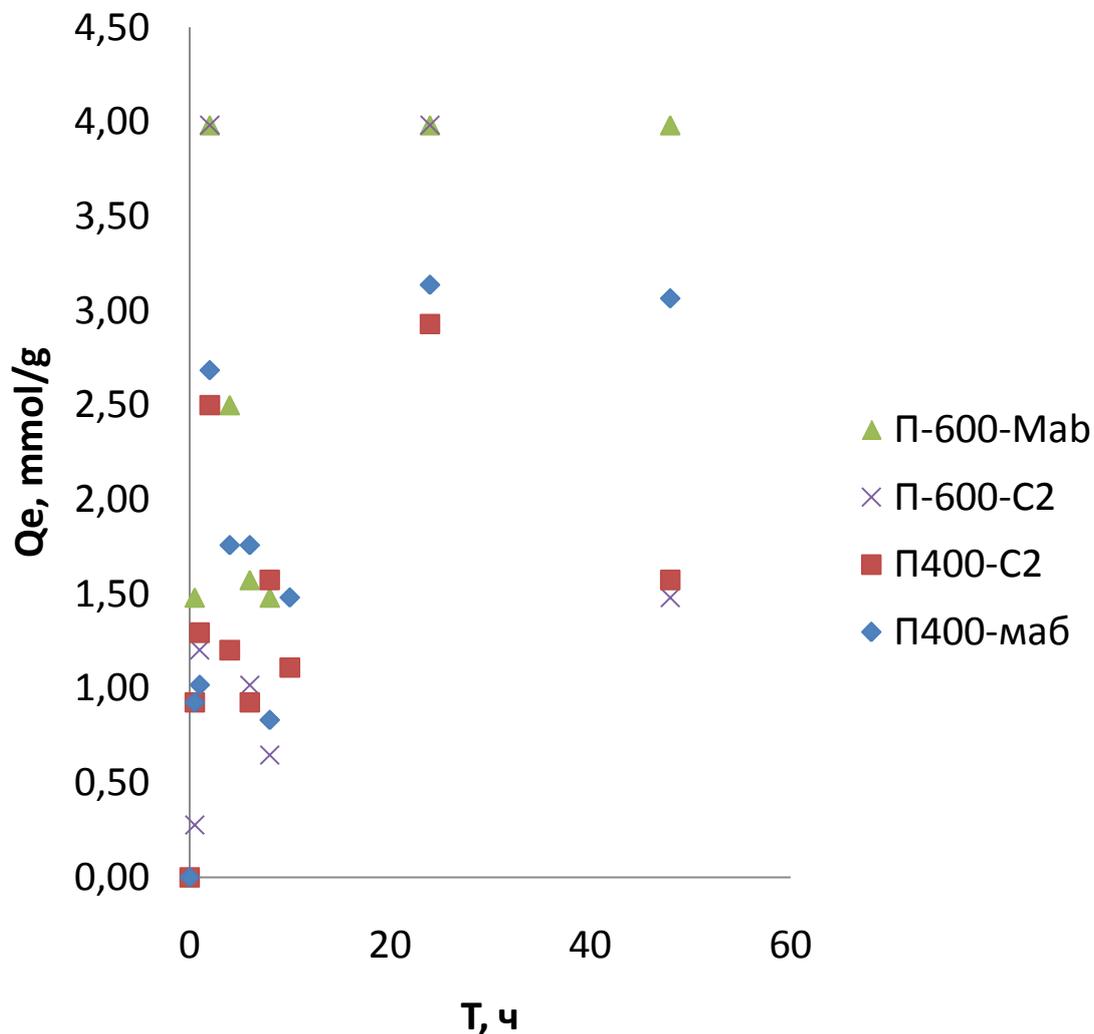


Рисунок 3.9– Зависимость сорбции иона Ag^+ от времени

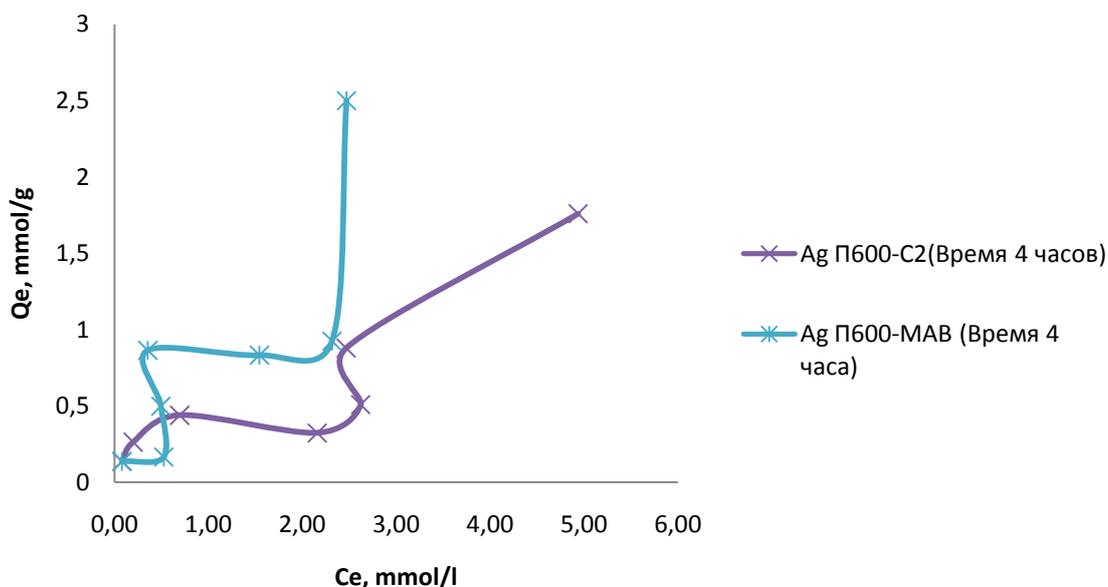


Рисунок 3.10 – Сорбция ионов серебра на импрегнированных сорбентах PAD-600

Для сорбции золота характерна улучшенная сорбционная активность также для сорбента РАД-600 импрегнированного МАВ и диизопропилдитиофосфорной кислотой (табл.3.5).

Исследование сорбции металлов показало, что благородные металлы хорошо извлекаются из слабых растворов соляной кислоты. С повышением концентрации кислоты до 10 н. приводит к снижению сорбции.

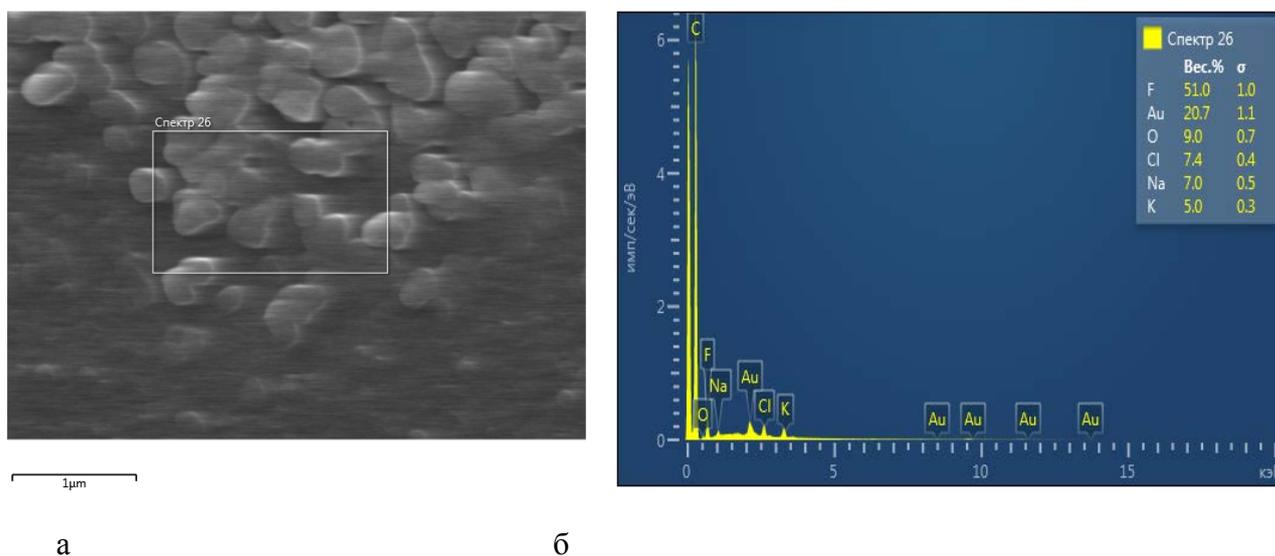
Таблица 3.5 – Данные количеств ионов Au^{+3} до и после сорбции полученные методом ICP ($m=0,1$ г, $V=20$ мл, $t=20^0C$, $\tau=8$ ч)

№	Сорбенты	Концентрация Au^{+3} до сорбции, ммоль/л	Содержание Au^{+3} после сорбции, мкг/л
П600-МАВ			
1	П600-МАВ	0.005	5.495
2	П600-МАВ	0.01	20.077

3	П600-МАВ	0.02	33.215
4	П600-МАВ	0.03	8.001
5	П600-МАВ	0.04	23.603
6	П600-МАВ	0.05	10.884
7	П600-МАВ	0.1	296292.936
П600-іС ₃			
1	П600-іС ₃	0.005	1.531
2	П600-іС ₃	0.01	4.156
3	П600-іС ₃	0.02	4.731
4	П600-іС ₃	0.03	8.312
5	П600-іС ₃	0.04	8.632
6	П600-іС ₃	0.05	85.064
7	П600-іС ₃	0.1	22.993
П600			
1	П600	0.005	173.311
2	П600	0.01	1520.075
3	П600	0.02	1598.979
4	П600	0.03	7487.726
5	П600	0.04	7949.707
6	П600	0.05	14246.427
7	П600	0.1	33677.071

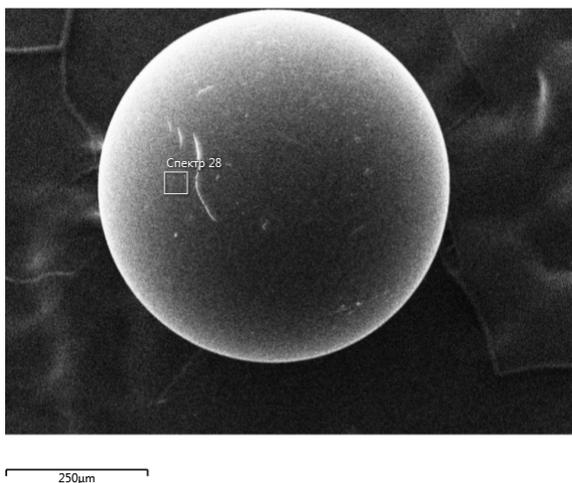
На основании данных SEM и энергодисперсионного анализа можно заключить, что сорбция золота на сорбентах PAD-600, импрегнированных диизопропилдитиофосфорной кислотой приводит к изменению микроструктуры сорбента, в частности, на поверхности сорбента и внутри гранулы до сорбции зафиксированы многочисленные PSS группы, что подтверждено ЭДХ (рис. 3.11 – 3.13). Концентрации фосфора и серы на

поверхности гранулы несколько уменьшается после сорбции, чем в случае внутренней части гранулы сорбента, что очевидно связано с большей десорбцией с поверхности гранулы в процессе сорбции. Также на поверхности гранулы появляется отчетливый пик золота, что подтверждает сорбцию на поверхности импрегнированного сорбента.



Элемент	Тип линии	Условная концентрация	Отношение k	Вес. %	Сигма Вес. %	Название эталона	Предустановленный эталон	Дата калибровки эталона
O	К серия	0.06	0.00021	8.98	0.68	SiO2	Да	
F	К серия	0.61	0.00120	50.98	0.99	CaF2	Да	
Na	К серия	0.04	0.00016	7.00	0.52	Albite	Да	
Cl	К серия	0.05	0.00041	7.36	0.36	NaCl	Да	
K	К серия	0.04	0.00030	4.99	0.33	KBr	Да	
Au	М серия	0.13	0.00127	20.69	1.06	Au	Да	
Сумма:				100.00				

Рисунок 3.11 – Микропоры ПАД600 после сорбции раствором Au^{3+} и данные ЭДС (б)

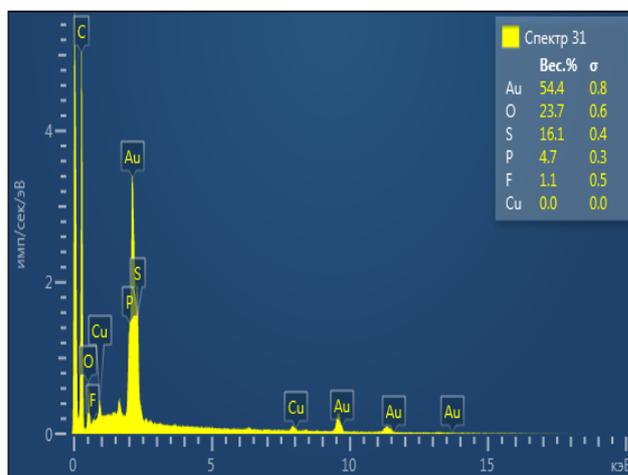
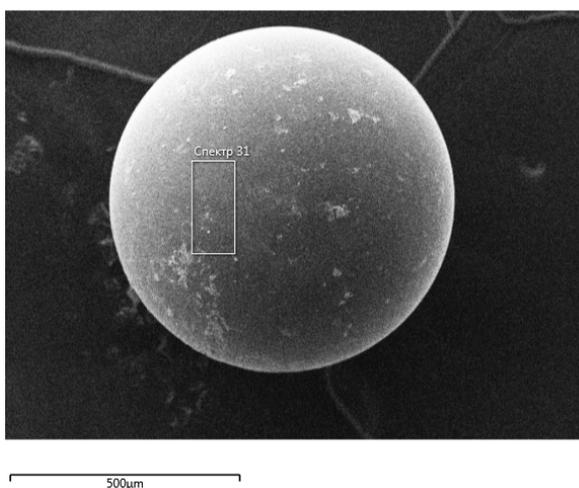


а

б

Элемент	Тип линии	Условная концентрация	Отношение k	Вес.%	Сигма Вес.%	Название эталона	Предустановленный эталон	Дата калибровки эталона
O	К серия	0.28	0.00096	25.48	0.99	SiO ₂	Да	
F	К серия	0.56	0.00110	52.03	1.36	CaF ₂	Да	
Cl	К серия	0.02	0.00021	3.35	0.36	NaCl	Да	
Au	М серия	0.13	0.00132	19.14	1.31	Au	Да	
Сумма:				100.00				

Рисунок 3.12 – Микроструктура ПАД600 после сорбции раствором Au³⁺ (а) и данные ЭДС (б)



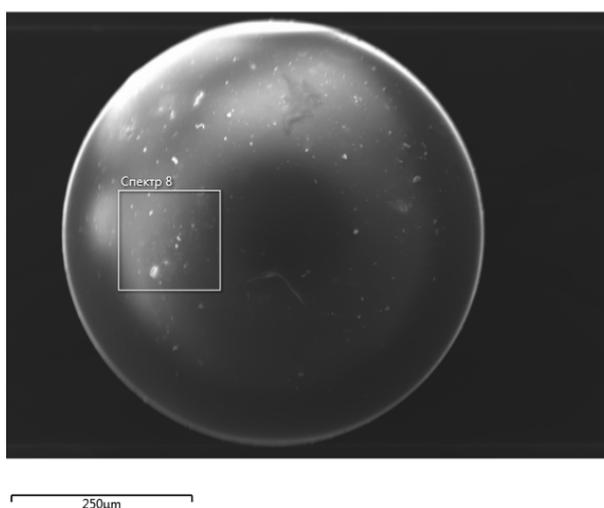
а

б

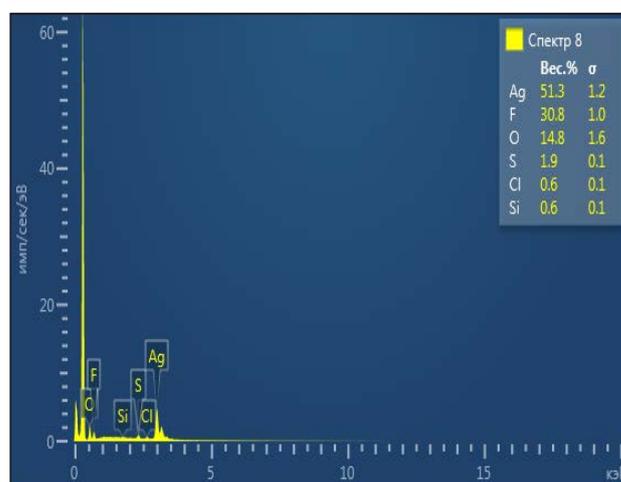
Элемент	Тип линии	Условная концентрация	Отношение k	Вес.%	Сигма Вес.%	Название эталона	Предустановленный эталон	Дата калибровки эталона
O	К серия	0.79	0.00266	23.66	0.60	SiO2	Да	
F	К серия	0.05	0.00011	1.13	0.48	CaF2	Да	
P	К серия	0.36	0.00201	4.67	0.27	GaP	Да	
S	К серия	0.52	0.00450	16.13	0.41	FeS2	Да	
Cu	К серия	0.00	0.00000	0.00	0.00	Cu	Да	
Au	М серия	2.49	0.02487	54.42	0.78	Au	Да	
Сумма:				100.00				

Рисунок 3.13 – Микроструктура ПАД600 импрегнированный с $(i-C_3H_7O)_2PS_2K$ после сорбции раствором Au^{3+} (а) и данные ЭДС (б)

Поскольку размер пор в сорбенте ПАД-400 меньше, чем у ПАД-600, то сорбция серебра на сорбенте импрегнированном диэтилдитиофосфорной кислотой происходит в большей степени на поверхности гранулы. Поверхность гранулы характеризуется наличием P,S и A, а также NaCl. А также появлением пика серебра после сорбции. Внутри гранулы ионы серебра не обнаружены, хотя наличие PSS внутри гранулы подтверждено EDX (рис.3.14-3.15).



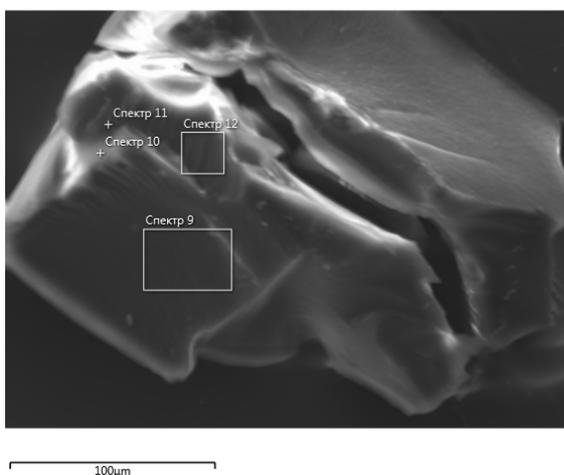
а



б

Элемент	Тип линии	Условная концентрация	Отношение k	Вес.%	Сигма Вес.%	Название эталона	Предустановленный эталон	Дата калибровки эталона
O	К серия	0.69	0.00233	14.82	1.60	SiO2	Да	
F	К серия	2.45	0.00482	30.78	0.99	CaF2	Да	
Si	К серия	0.05	0.00036	0.55	0.14	SiO2	Да	
S	К серия	0.20	0.00170	1.93	0.14	FeS2	Да	
Cl	К серия	0.06	0.00054	0.59	0.13	NaCl	Да	
Ag	L серия	4.67	0.04672	51.32	1.18	Ag	Да	
Сумма:				100.0				

Рисунок 3.14 - Микроструктура гранулы ПАД 400 после сорбции Ag^+ (а) и данные ЭДС (б)



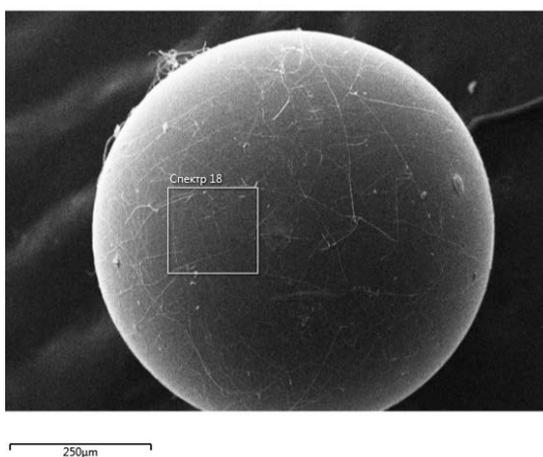
а



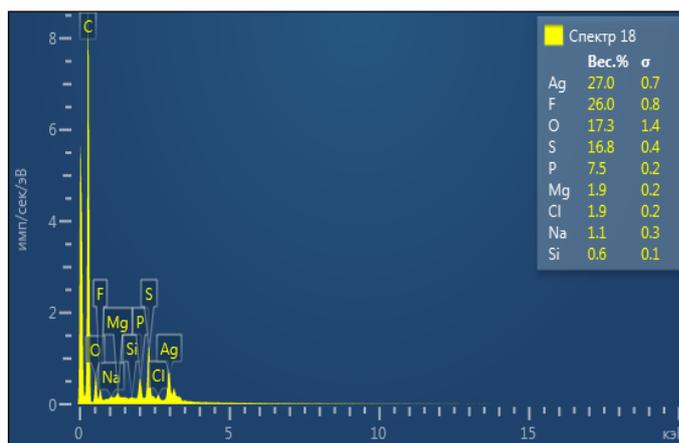
б

Элемент	Тип линии	Условная концентрация	Отношение k	Вес.%	Сигма Вес.%	Название эталона	Предустановленный эталон	Дата калибровки эталона
O	К серия	0.56	0.00188	28.85	1.68	SiO2	Да	
F	К серия	0.96	0.00189	61.79	1.95	CaF2	Да	
Si	К серия	0.03	0.00021	2.94	0.87	SiO2	Да	
S	К серия	0.04	0.00038	4.29	0.84	FeS2	Да	
Cl	К серия	0.02	0.00019	2.14	0.79	NaCl	Да	
Сумма:				100.00				

Рисунок 3.15 - Микроструктура внутренней части гранул ПАД400 после сорбции Ag^+ (а) и данные ЭДС (б)



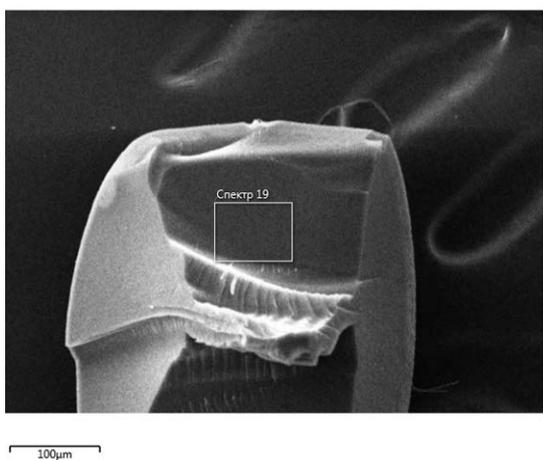
а



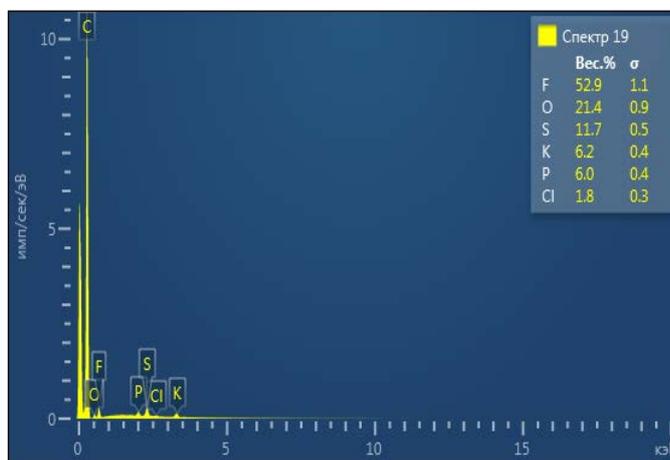
б

Элемент	Тип линии	Условная концентрация	Отношение k	Вес.%	Сигма Вес.%	Название эталона	Предустановленный эталон	Дата калибровки эталона
O	К серия	0.22	0.00073	17.30	1.39	SiO2	Да	
F	К серия	0.57	0.00112	25.97	0.84	CaF2	Да	
Na	К серия	0.02	0.00008	1.08	0.27	Albite	Да	
Mg	К серия	0.03	0.00021	1.90	0.20	MgO	Да	
Si	К серия	0.01	0.00010	0.55	0.12	SiO2	Да	
P	К серия	0.26	0.00148	7.53	0.23	GaP	Да	
S	К серия	0.40	0.00349	16.81	0.40	FeS2	Да	
Cl	К серия	0.04	0.00035	1.86	0.15	NaCl	Да	
Ag	L серия	0.53	0.00527	27.01	0.72	Ag	Да	
Сумма:				100.00				

Рисунок 3.16 - Микроструктура ПАД400 импрегнированный с $(C_2H_5O)_2PS_2K$ после сорбции Ag^+ (а) и данные ЭДС (б)



а

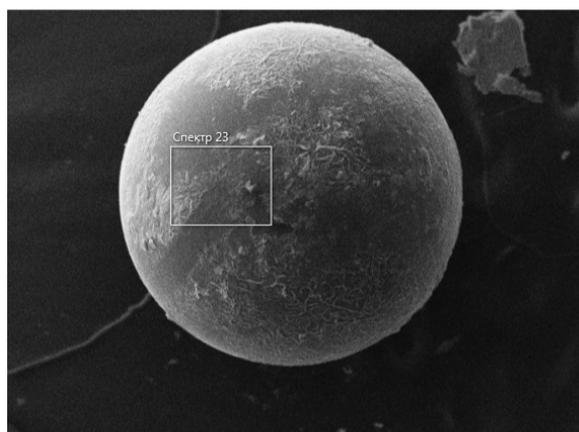


б

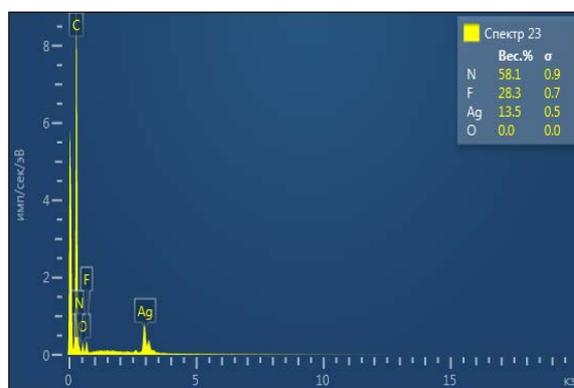
Элемент	Тип линии	Условная концентрация	Отношение k	Вес.%	Сигма Вес.%	Название эталона	Предустановленный эталон	Дата калибровки эталона
O	К серия	0.14	0.00047	21.41	0.93	SiO2	Да	
F	К серия	0.45	0.00088	52.92	1.08	CaF2	Да	
P	К серия	0.06	0.00033	5.95	0.37	GaP	Да	
S	К серия	0.08	0.00068	11.70	0.46	FeS2	Да	
Cl	К серия	0.01	0.00010	1.79	0.32	NaCl	Да	
K	К серия	0.04	0.00037	6.23	0.37	KBr	Да	
Сумма:				100.00				

Рисунок 3.17– Микроструктура внутренней части сорбента ПАД400 импрегнированного с $(C_2H_5O)_2PS_2K$ после сорбции Ag^+

Аналогично происходит сорбция серебра на сорбенте PAD-400, импрегнированном МАБ, наличие азота на поверхности гранулы отчетливо зафиксировано, но во внутренней части гранулы отсутствуют не только ионы серебра, но и атомы азота (рисунок 3.17-3.18).



а

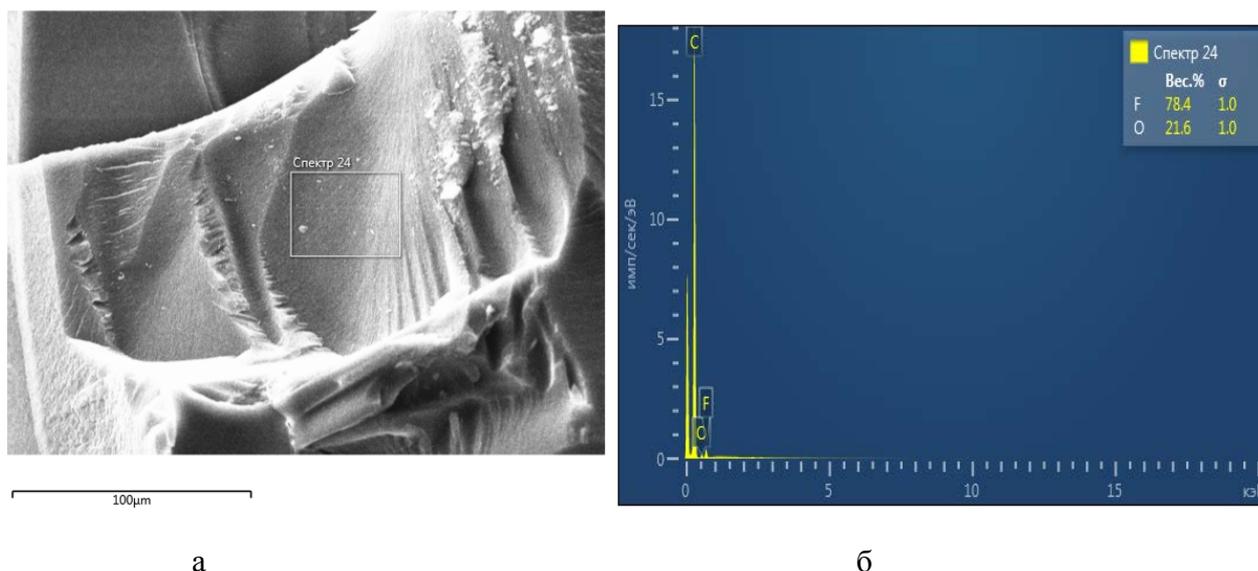


б

Элемент	Тип линии	Условная концентрация	Отношение k	Вес.%	Сигма Вес.%	Название эталона	Предустановленный эталон	Дата калибровки эталона
N	К серия	3.61	0.00643	58.15	0.87	BN	Да	
O	К серия	0.00	0.00000	0.00	0.00	SiO2	Да	
F	К серия	0.75	0.00147	28.33	0.70	CaF2	Да	
Ag	L серия	0.36	0.00364	13.52	0.47	Ag	Да	

Сумма:				100.00				
--------	--	--	--	--------	--	--	--	--

Рисунок 3.17 – Микроструктура сорбента ПАД400 импрегнированный МАВ после сорбции Ag^+



Элемент	Тип линии	Условная концентрация	Отношение k	Вес.%	Сигма Вес.%	Название эталона	Предустановленный эталон	Дата калибровки эталона
O	К серия	0.21	0.00070	21.60	0.96	SiO2	Да	
F	К серия	0.59	0.00116	78.40	0.96	CaF2	Да	
Сумма:				100.00				

Рисунок 3.18 – Микроструктура внутренней части сорбента ПАД400 импрегнированной МАВ после сорбции Ag^+

Исследование сорбции металлов сорбентами, импрегнированными сорбентами на основе диалкилдитиофосфатов калия показало (табл. 3.5), что Au и Ag хорошо извлекаются из слабокислых растворов HCl. С повышением концентрации HCl коэффициенты распределения этих металлов снижаются, так как увеличение кислотности среды приводит к понижению коэффициента распределения в соответствии с реакцией ионного обмена. Известно, что в хлоридных растворах платина может существовать к виде устойчивых комплексов $[PtCl_4]^{2-}$, $[PtCl_6]^{2-}$ и платина в сильноокислых растворах сорбируется в виде кислоты.

Уменьшение сорбции серебра с ростом кислотности среды связано, очевидно, с тем, что образующиеся при повышенной концентрации хлорид ионов многозарядные комплексы $[AgCl_3]^{2-}$, $[AgCl_4]^{3-}$, сорбируются хуже однозарядного $[AgCl_2]^-$, в то время как дитиофосфатные комплексы сорбируются хорошо как при высоких, так и при низких концентрациях HCl.

Таблица 3.5 - Сорбция серебра, золота и платины сорбентами на основе диалкилдитиофосфатами

pH	Элемент	Соединение					
		Этил		Изопропил		бутил	
		K _D	q, %	K _D	q, %	K _D	q, %
3,0	Pt	26,1	95,9	34,0	97,1	58	98,3
2,0		8,4	89,3	32,0	96,9	53	98,1
1,5		0,6	37,5	0,6	37,5	117	92,1
1,0		0,17	14,5	0,3	23,0	51	83,6
0,5		0,12	10,7	0,28	21,8	27	72,9
3,0	Ag	8957	96,76	4329	93,64	3750	92,59
2,5		5671	92,45	3540	90,6	2180	88,12
2,0		2390	69,7	4503	80,1	905	98,9
1,5		256	16,6	635	56,4	393	97,5
1,0		65	4,7	250	26,6	26	20,6
0,5		-		60	15,6	12	10,7
2,0	Au	2229	69,6	5887034	99,99	416	99,7
1,5		4540	81,4	773,3	98,6	193	99,4
1,0		606	90,5	1152	99,3	210	99,5
0,5		1100	91,6	456	94,2	110	74,3

В отличие от серебра золото лучше извлекается и образует, прочные анионные комплексы в широком интервале концентраций хлорид ионов.

Видимо, при увеличении кислотности среды увеличивается концентрация водородных ионов, которые в отличие от органических растворителей способны разрушать первичную гидратную оболочку реагента, вследствие чего образующийся комплекс прочно сорбируется на полимерной матрице. С другой стороны известно, что из хлоридных растворов золото(III) извлекается реагентами в виде $H[AuCl_4]$. Главные особенности поведения Au при сорбции из хлоридных растворов заключается в том, что уже при незначительных концентрациях HCl очень устойчивый плоский квадратный ацидокомплекс $[AuCl_4]^-$ должен быть практически единственной формой существования Au (III) в водных растворах. Поэтому при сорбции из таких растворов лимитирующим полноту извлечения Au не может быть процесс образования комплекса $[AuCl_4]$.

Кроме кислотности среды на сорбцию металлов оказывает влияние и строение лигандов. Все диалкилдитиофосфаты калия оказались эффективными импрегнантами для золота. Во всех случаях с повышением кислотности среды степень извлечения металла неуклонно возрастает. При экстракции серебра с повышением кислотности среды эффективность извлечения снижается. При pH 2-3 металл извлекает почти количественно (98-99%). Самыми эффективными импрегнирующими сорбентами являются этилдитиофосфорная кислота. Удлинение алкильного радикала в молекуле дитиофосфатов приводит к стерическим затруднениям в полимерной матрице и снижению сорбции. Все лиганды экстрагируют платину в широком диапазоне кислотности среды почти количественно (96-98%) с оптимумом при pH 3-4 но в меньшей степени, чем в случае золота..

Таким образом, испытание дитиофосфатов калия в качестве импрегнирующих агентов для благородных металлов показало, что:

а) диалкилтиофосфорные кислоты можно использовать как групповой реагент в отношении Au, Ag и Pt (в широком диапазоне pH-97-99%) в следующей последовательности Pt>Ag>Au;

б) уменьшение алкильной цепочки соли приводит к повышению сорбции (0.1 н HCl, 95,9-98,7), а повышение кислотности - к понижению эффективности сорбции серебра;

в) Au сорбируется диизопропилдитиофосфатами с высоким значением коэффициента распределения;

3.4 ИК-спектроскопическое исследование с импрегнированных сорбентов переходных металлов на основе ПАД400 и ПАД600

С целью получения дополнительных данных о структуре и механизме комплексообразования в импрегнированных сорбентах были изучены ИК-спектры поглощения новых полученных сорбентов до и после адсорбции ионов металлов из раствора. Используемый в качестве исходной полимерной матрицы при получении импрегнированных сорбентов коммерчески доступный гидрофобный химически инертный сорбент ПАД400 и ПАД600 имеет развитую сшитую макропористую структуру, что делает его пригодным для использования в качестве матрицы импрегнированного сорбента практически любыми импрегнирующими органическими лигандами, как кислотного, так и основного характера [110]. Нами получены полимерные сорбенты, импрегнированные различными дитиофосфорными (диэтил- (I), диизопропил- (II), диизобутил- (III)) кислотами, а также МАВ и изучены их строения методами ИК-спектроскопии до и после сорбция растворами Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Ag^+ , Au^{3+} , Pt^{2+} .

Спектры сорбентов и их комплексов представлены на рисунок 3.19-3.25. Отнесение основных колебательных частот приведены в таблице 3.6-3.7.

Как видно из рисунка 3.21 в интервале частот $400\text{-}4000\text{ см}^{-1}$ у обеих исходных веществ ПАД400 и ПАД600 наблюдаются частоты, характерные для полистирола. Полоса поглощения в области $1600\text{-}1700\text{ см}^{-1}$, $705\text{-}795\text{ см}^{-1}$

идентифицированы как частоты валентных и деформационных колебаний монозамещенного ароматического углеводорода. Присутствие полос поглощений при 2925-3081 см^{-1} , а также при 1350-1512 см^{-1} относятся к ν_s и ν_{as} колебаниям связей С-С, С-Н, CH_2 -, CH_3 - алифатических углеводородов. Четко видны полосы поглощения стирола при 708, 795, 1605 и 1631 см^{-1} . Кроме того, имеются так называемые полосы «пяти пальцев» в области 1700-2000 см^{-1} .

При переходе к сорбенте содержащие в своей структуре PSS-функциональные группы, кроме указанных полос, наблюдаются также новые интенсивные полосы в области 1376-1350 см^{-1} , 990-850 см^{-1} . Эти полосы относятся к колебаниям группы Р-О-Р. Кроме этого в области 745-760 см^{-1} наблюдается валентные колебания $\nu\text{P-O}$ группы. Колебаниям Р=S для ПАД400 импрегнированного с $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PS}_2\text{K}$ (I) приписывали полосы при 687 и 618 см^{-1} , для ПАД600 импрегнированного с $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PS}_2\text{K}$ (II) 686-659. Для ПАД400 (III) и ПАД600 импрегнированных с $(i\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{PS}_2\text{K}$ (IV) эта полоса наблюдается в области 676, 641 см^{-1} . Наличие асимметричной полосы с максимумом 570 см^{-1} (для I), 577 см^{-1} (для II), 587 см^{-1} (для III) и 557 см^{-1} (для IV) связано с колебаниями Р-S- группы. Для сорбента V и VI полосы Р=S групп находится в области 686, 620 и 677 см^{-1} , а полосы связанные с колебаниям Р-S- групп находятся при 568, 529 см^{-1} .

Спектры сорбентов после сорбции растворами металлами значительно отличаются от спектров сорбентов, что указывает на коренное отличие в природе связи с дитиофосфорным фрагментом. Кроме того, при переходе от сорбентов к полихелатам (комплексам) наблюдается низкочастотный сдвиг полос $\nu\text{P=S}$ групп, обусловленный уменьшением кратности связи Р-S и свидетельствующий об образовании связи металл-сера. Существенным образом меняется также полоса в области колебаний связи $\nu\text{P-S}$ -. Частоты валентных колебаний связи $\nu\text{P-S}$ - смещены в сорбентах содержащий ионы металлов на 10-30 см^{-1} .

В ИК-спектре полихелатов содержащий золота полоса $\nu(\text{P=S})$ смещена по сравнению с полосой $\nu(\text{P=S})$ для сорбентов на 18-40 см^{-1} . Так, например, в

спектрах сорбента содержащий диэтил- и диизопропилдитиофосфатную группы после сорбции золото полоса $\nu(\text{P}=\text{S})$ находится при 660 (I) и 643 (IV) см^{-1} , а сорбент содержащий диизобутилдитиофосфатную группы полоса $\nu(\text{P}=\text{S})$ имеет максимум при 655 (V) см^{-1} . В области $\nu(\text{P}-\text{S}-)$ тоже наблюдается изменение. Так смещение частот валентных колебаний $\nu(\text{P}-\text{S}-)$ (вызванное эффектом координации) лежит в интервале 544-562 см^{-1} и является наибольшим в сорбенте III (562 см^{-1}), и наименьшим в сорбенте V (560 см^{-1}). Это указывает на то, что при сорбции ион золота взаимодействует с дитиофосфорными группами сорбента.

Таблица 3.6 - Смещение характеристических полос в ИК-спектре при сорбции из растворов

Вещество	$\nu\text{P}=\text{S}$	Δ	$\nu\text{P}-\text{S}-$	Δ
(i- EtO)₂PS₂ K	687		577, 547	
<i>(i- EtO)₂PS₂ K –ПАД400 (I)</i>	687, 618	0	570, 550	7
Ag((i- EtO) ₂ PS ₂) –ПАД400	653	34	551	26
Au((i- EtO) ₂ PS ₂) ₂ –ПАД400	660	27	553	24
<i>(i- EtO)₂PS₂ K –ПАД600 (II)</i>	686, 659	1	577, 547	0
Ag((i- EtO) ₂ PS ₂) –ПАД600	655	32	578, 532	10
Au((i- EtO) ₂ PS ₂) ₂ –ПАД600	657	30	559	18
Pt((i- EtO) ₂ PS ₂) ₂ –ПАД600	654	33	556	21
(i- PrO)₂PS₂ K	679		587, 560	
<i>(i- PrO)₂PS₂ K –ПАД400 (III)</i>	676, 641	3	557	3
Ag(i- PrO) ₂ PS ₂ –ПАД400	640	39	540	17
Au(i- PrO) ₂ PS ₂) ₃ –ПАД400	648	31	562	25
<i>(i- PrO)₂PS₂ K –ПАД600 (IV)</i>	675, 642	4	557	20
Ag(i- PrO) ₂ PS ₂ –ПАД600	648	31	565	22
Au(i- PrO) ₂ PS ₂) ₃ –ПАД600	643	33	544	43

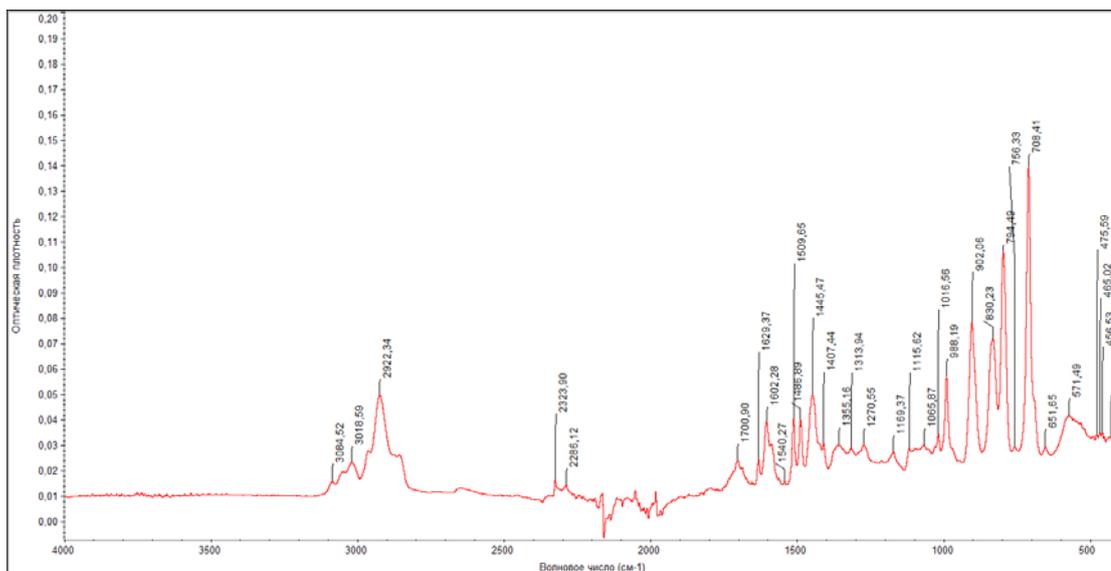
Pt(i- PrO) ₂ PS) ₂ –ПАД600	652	37	560	20
(i- BuO) ₂ PS ₂ K	687		571	
(i-BuO) ₂ PS ₂ K –ПАД400 (V)	686, 620	1	568, 529	3
Ag(i-BuO) ₂ PS ₂) –ПАД400	669	18	554	17
Au(i-BuO) ₂ PS) ₃ –ПАД400	655	32	560	11
(i-BuO) ₂ PS ₂ K –ПАД600 (VI)	682	4	568	3
Ag(i-BuO) ₂ PS ₂) –ПАД600	675, 639	12	562	9
Au(i-BuO) ₂ PS) ₃ –ПАД600	668	19	554	12
Pt(i-BuO) ₂ PS) ₂ –ПАД600	662	25	553	18

При сорбции платины (II) импрегнированными сорбентами (II, IV, VI) полосы группы P=S смещаются в сторону меньших частот на 33, 37, 25 см⁻¹ соответственно, и находится при 654 см⁻¹, 652 см⁻¹ и 662 см⁻¹. Также наблюдается смешение полос валентных колебаний связи ν(P-S-) в низкочастотную область на 18-30 см⁻¹.

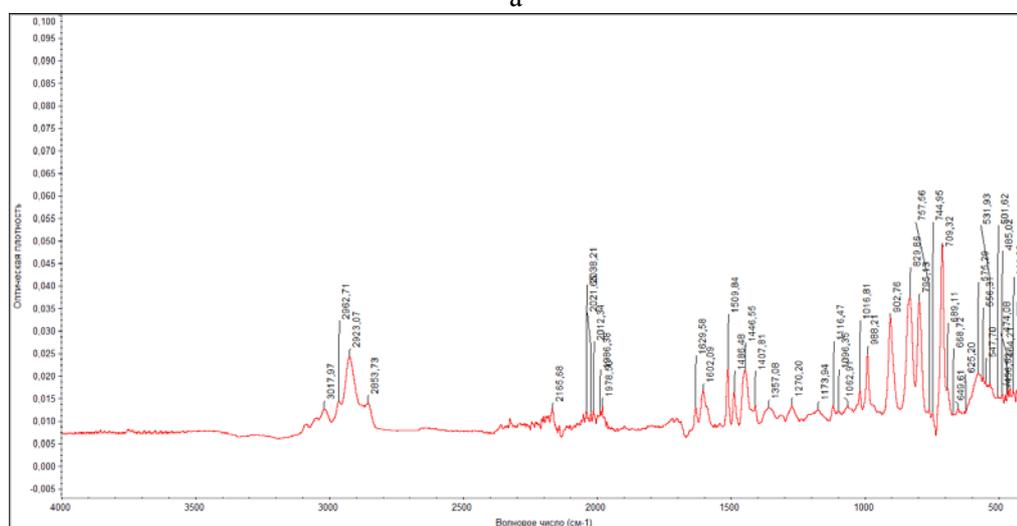
Можно сделать вывод, что дитиофосфорные кислоты связываются с матрицей ПАД400 – ПАД600, о чем свидетельствует смещение (Δ) характеристических частот в ИК спектре на 1-2 см⁻¹. В то же время в ИК-спектрах сорбентов после сорбции Ag⁺ также наблюдается смещение характеристических полос (Δ), но в гораздо большей степени, что свидетельствует о химическом взаимодействии на поверхности сорбента при сорбции из растворов. По величине смещения можно судить о прочности связывания металла на поверхность импрегнированного сорбента в ряду диизопропил > диэтил > диизобутил. Наименее сильный сдвиг наблюдается для диизопропил замещенной кислоты, что может быть объяснено лучшей корреляцией размера молекулы лиганда с матрицей ПАД400 и ПАД600.

Для подтверждения предложенной модели и расчетных данных нами были получены ИК-спектры сорбентов, импрегнированных диэтил-,

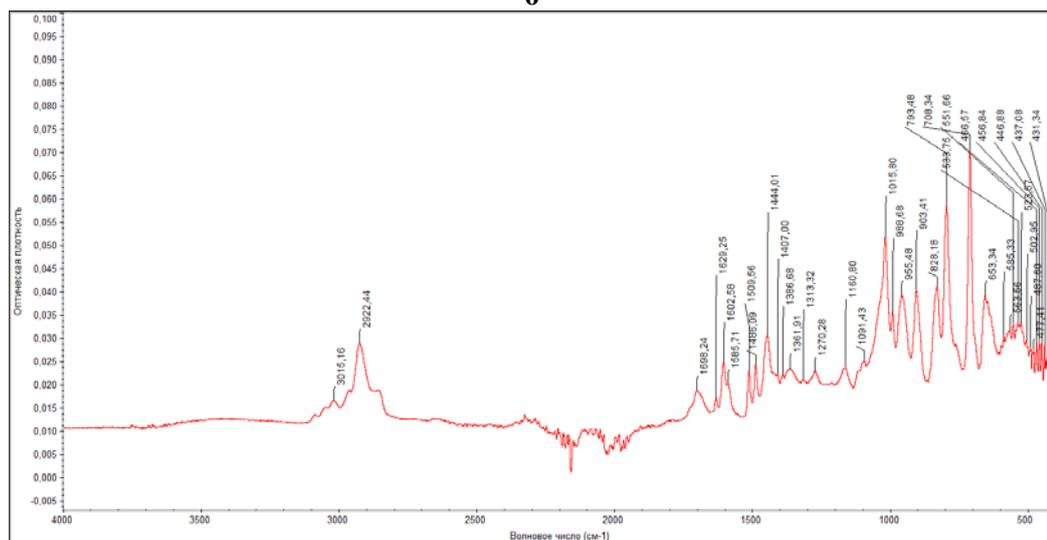
диизопропил-, диизобутилдитиофосфорными кислотами, использованных в сорбции серебра из растворов. Можно сделать вывод, что дитиофосфорные кислоты слабее связываются с матрицей сорбента, о чем свидетельствует смещение (Δ) характеристических частот в ИК спектре на $1-2 \text{ см}^{-1}$. В то же время в ИК-спектрах сорбентов после сорбции Ag^+ также наблюдается смещение характеристических полос (Δ), но в гораздо большей степени, что свидетельствует о химическом взаимодействии на поверхности сорбента при сорбции из растворов (таблица 3.6). По величине смещения можно судить о прочности связывания металла на поверхности импрегнированного сорбента в ряду диизопропил > диэтил > диизобутил. Как следовало ожидать, учитывая электронодонорные свойства изопропильной группы к атомам серы, способствующие образованию более прочных комплексов с металлами. Наименьший сдвиг наблюдается для диизобутил замещенной кислоты, что может быть объяснено плохой корреляцией размера молекулы лиганда с матрицей сорбента. Такая же закономерность была выявлена и для сорбции ионов Cd^{2+} , Zn^{2+} следовательно, основной вклад в эффективность сорбции вносит размер алкильного радикала, вне зависимости от размера иона металла.



а

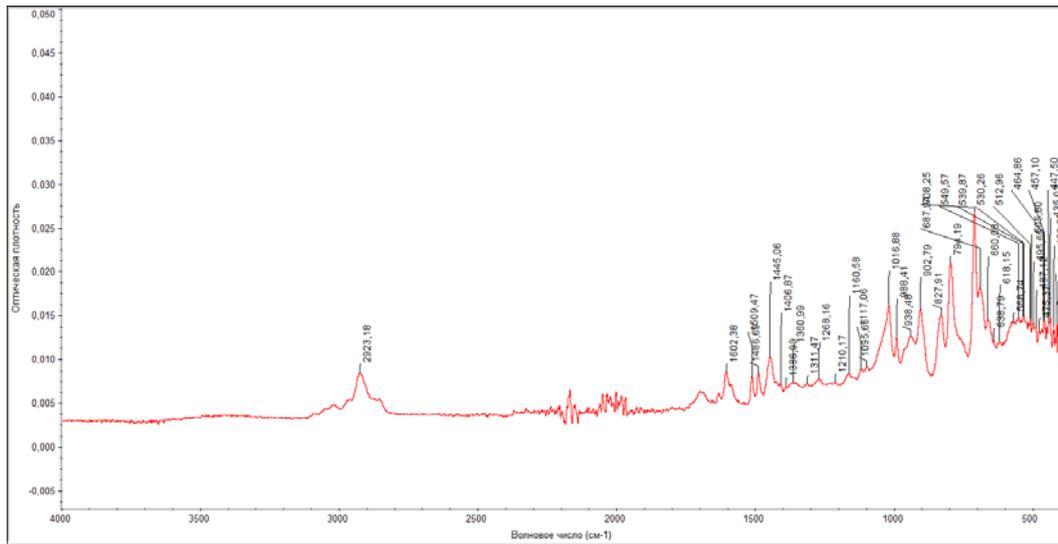


б

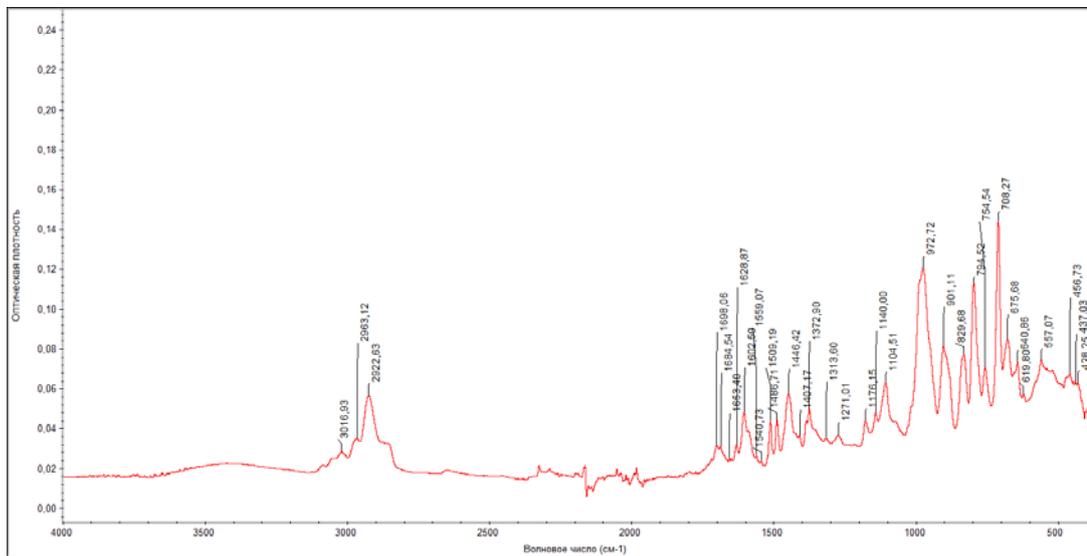


в)

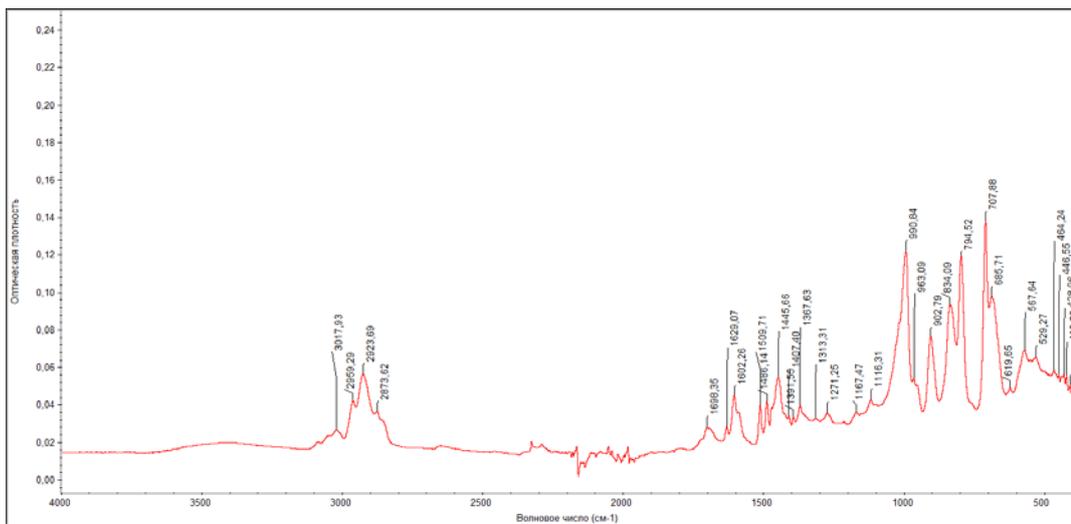
Рисунок 3.19 - ИК-спектры сорбента ПАД400 (а); ПАД600 (б);
ПАД400 после сорбции раствором Ag^+



а

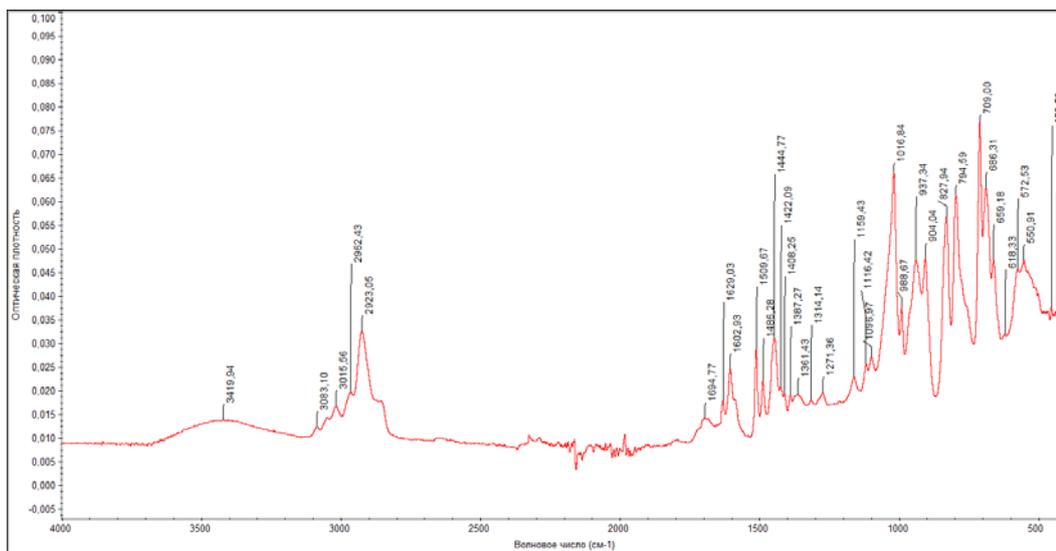


б

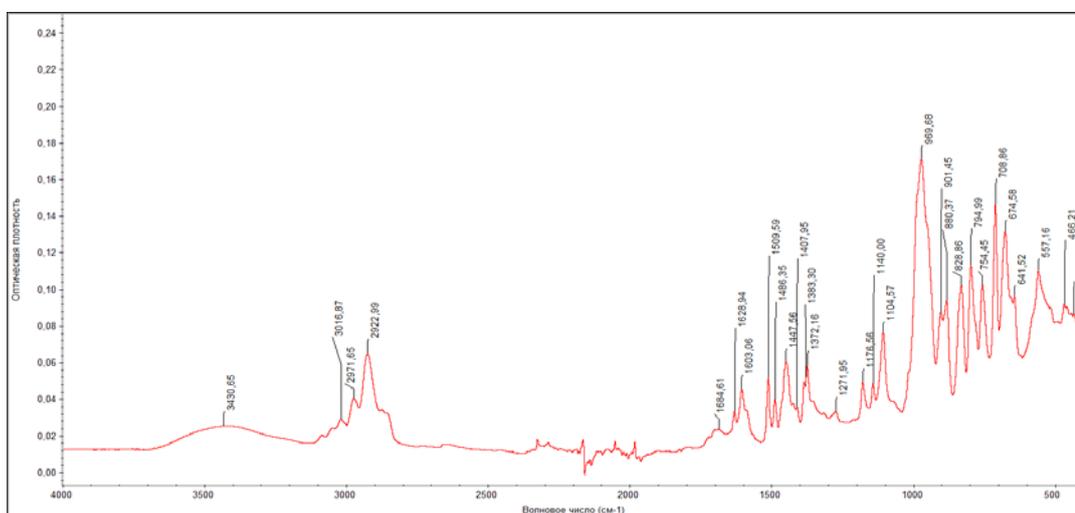


в

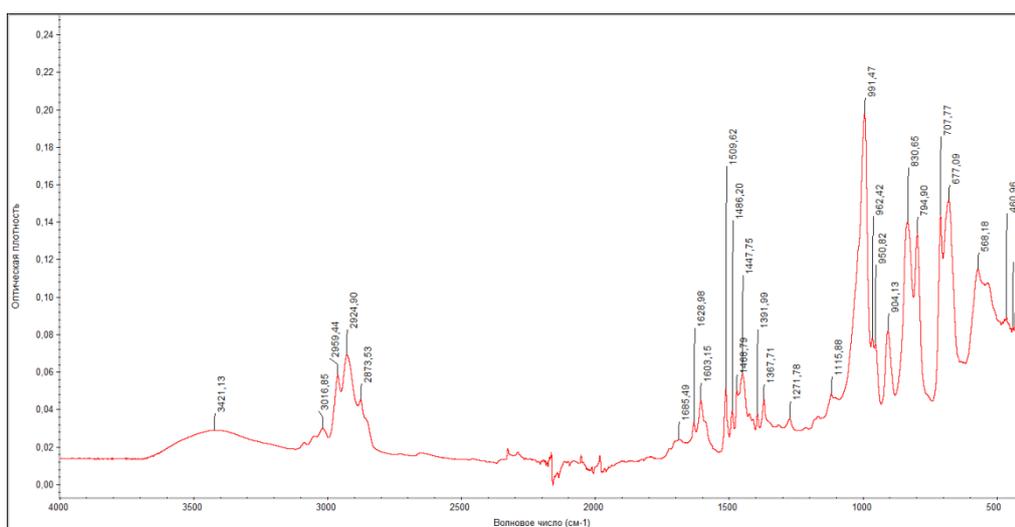
Рисунок 3.20 – ИК-спектры ПАД400 импрегнированного диэтил- (а); диизопропил- (б); диизобутилдитиофосфорной кислотой (в)



a)

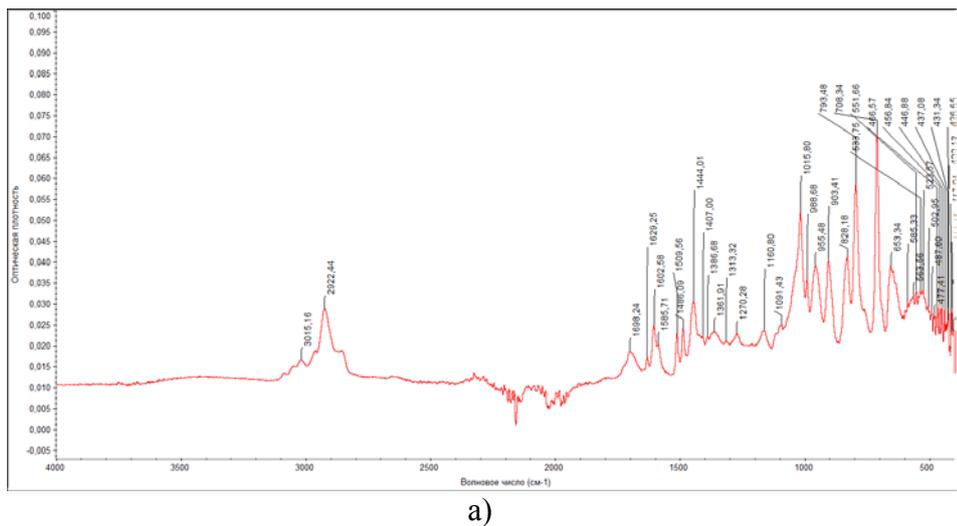


б)

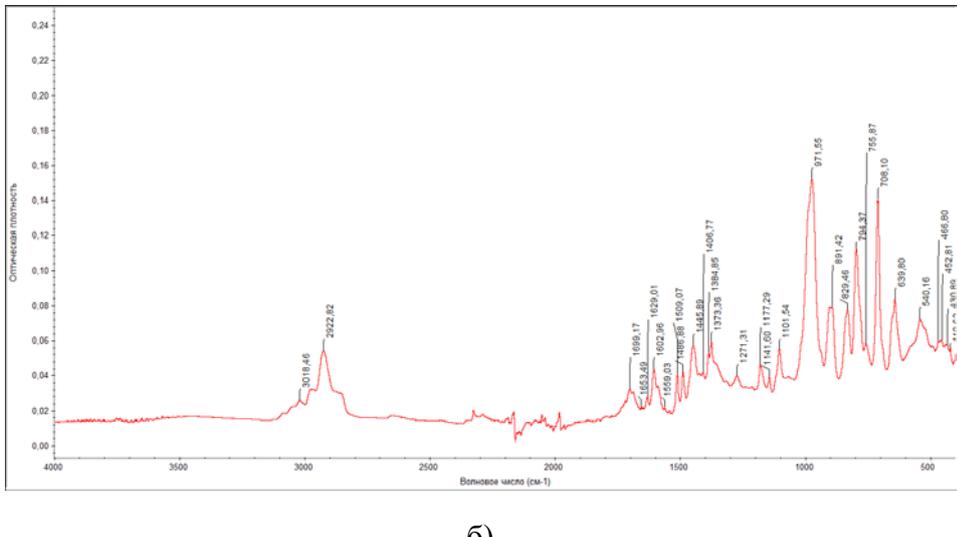


в)

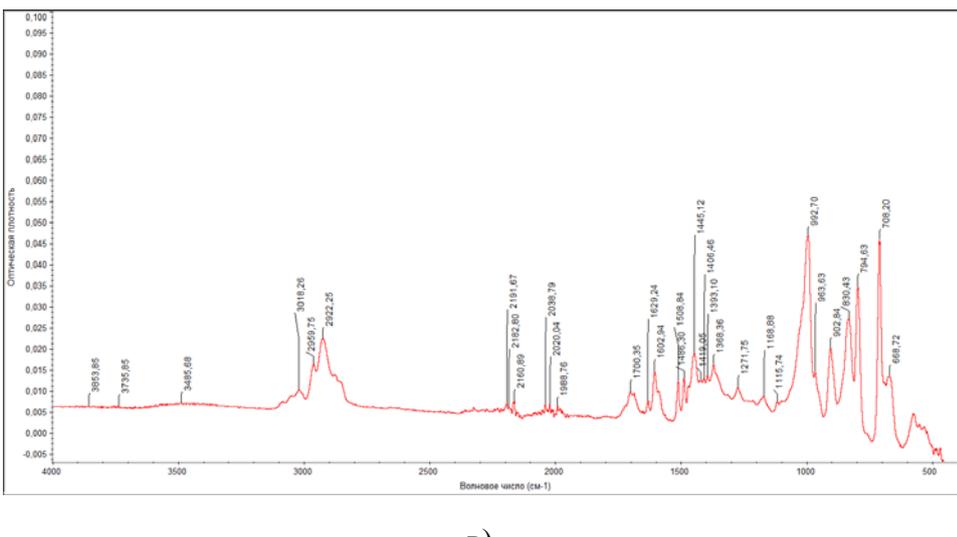
Рисунок 3.21 – ИК-спектры ПАД600 импрегнированного диэтил- (а); диизопропил- (б); диизобутилдитиофосфорной кислотой (в)



а)

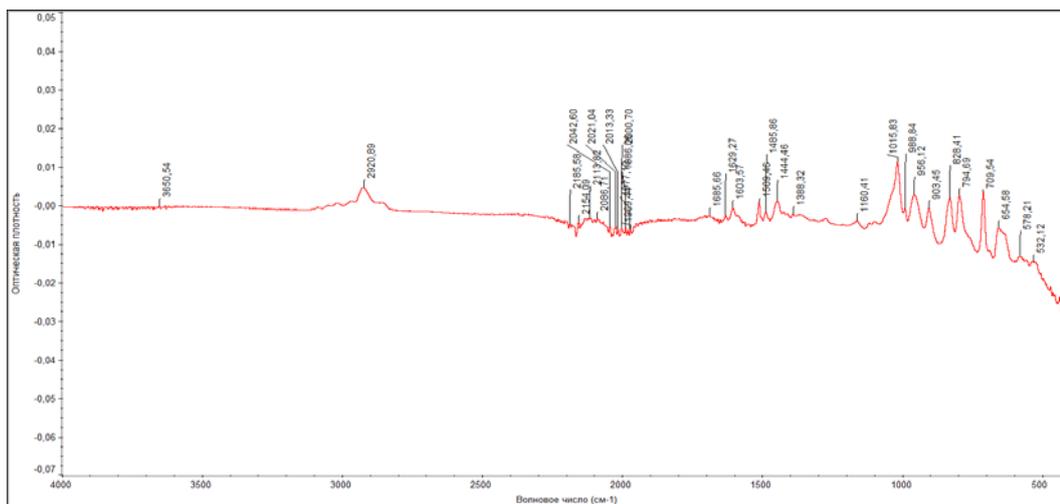


б)

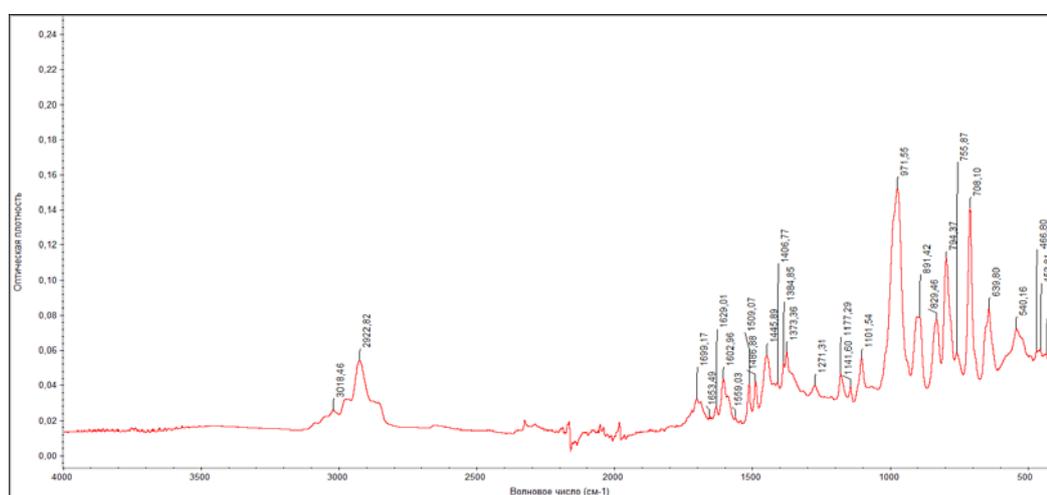


в)

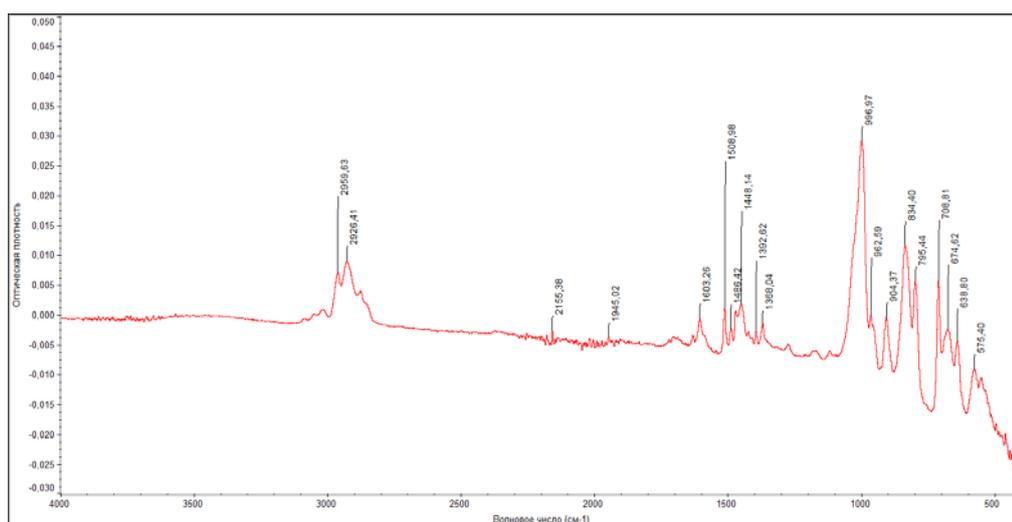
Рисунок 3.22 – ИК-спектры ПАД400 импрегнированного $(EtO)_2PS_2K$ (а); $(i-ProO)_2PS_2$ (б); $(i-BuO)_2PS_2$ (в) после сорбции растворами Ag^+



а)

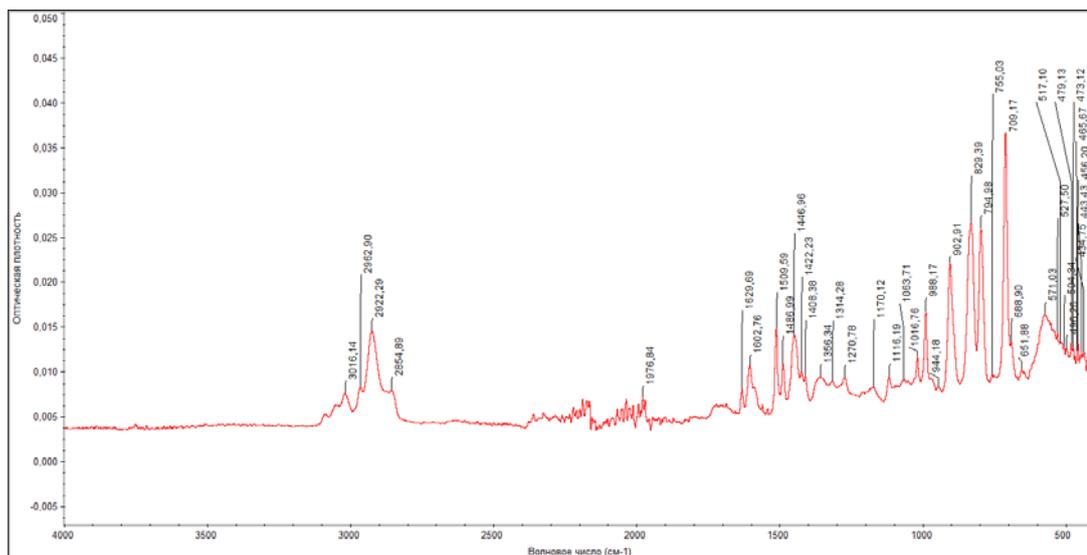


б)

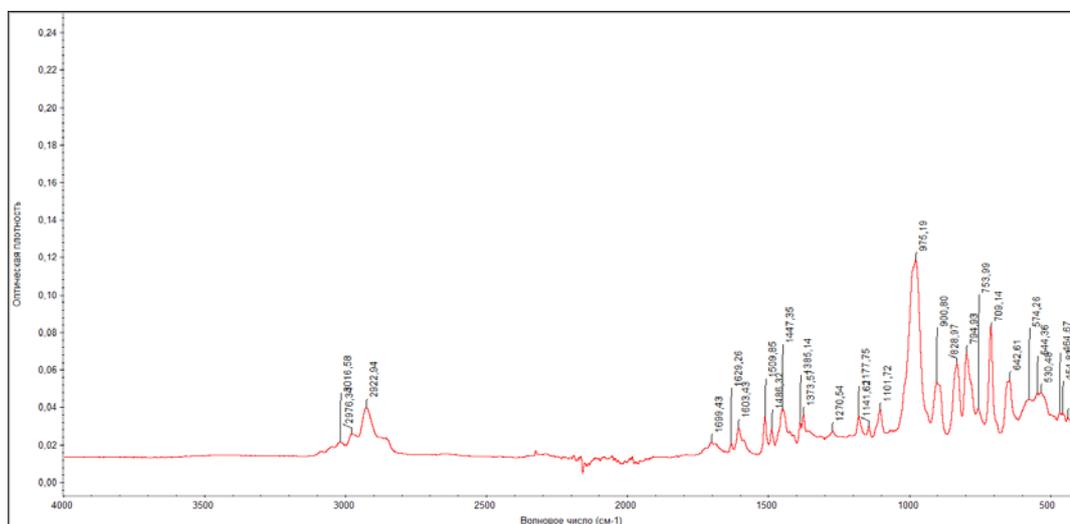


в)

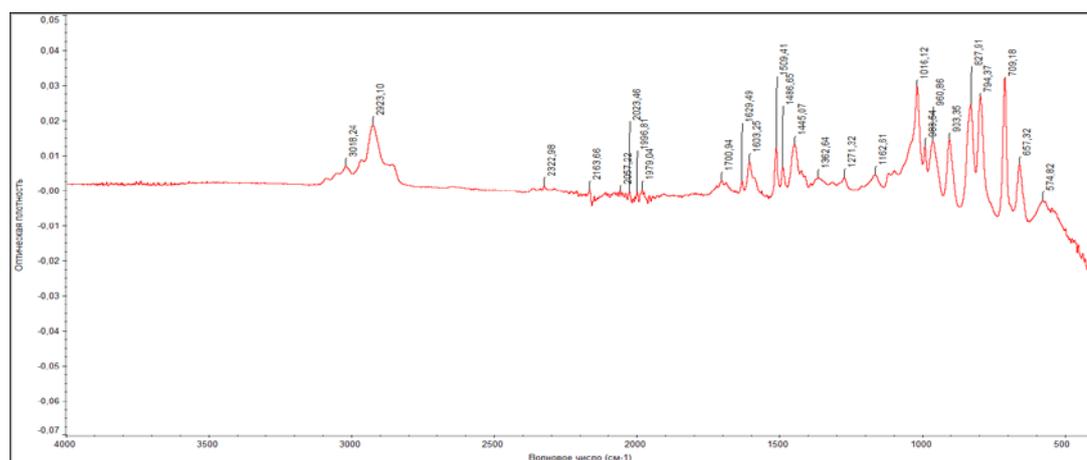
Рисунок 3.23 – ИК-спектры ПАД600 импрегнированного $(EtO)_2PS_2K$ (а); $(i-ProO)_2PS_2K$ (б); $(i-BuO)_2PS_2K$ (в) после сорбции растворами Ag^+



а)

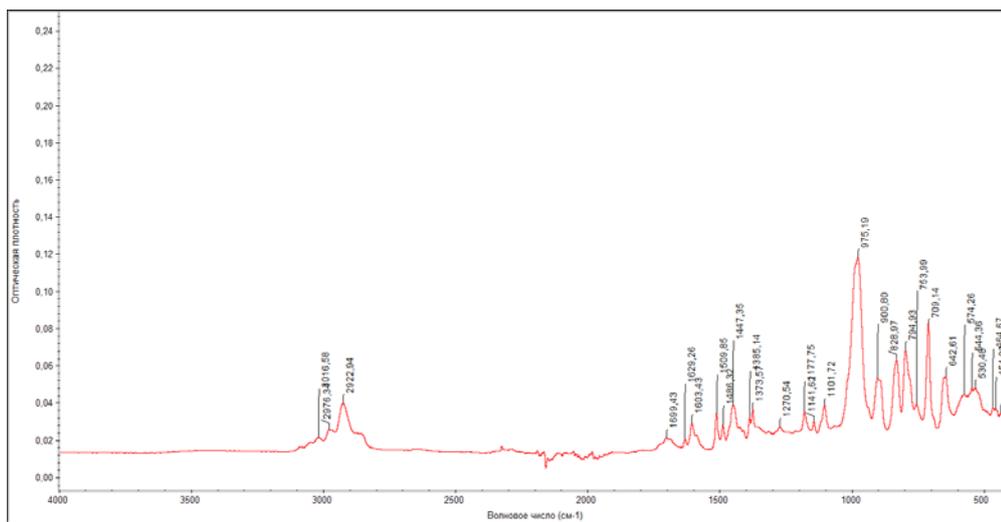


б)

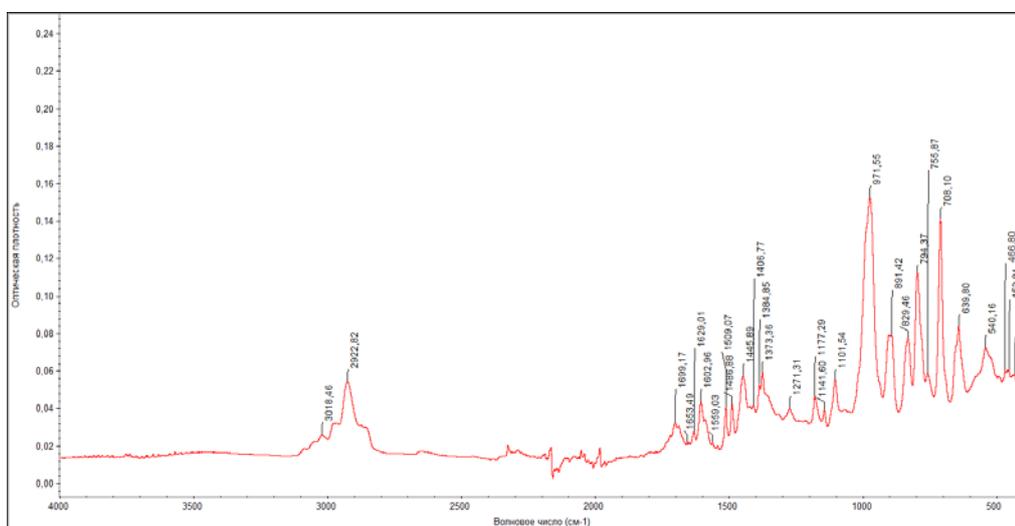


в)

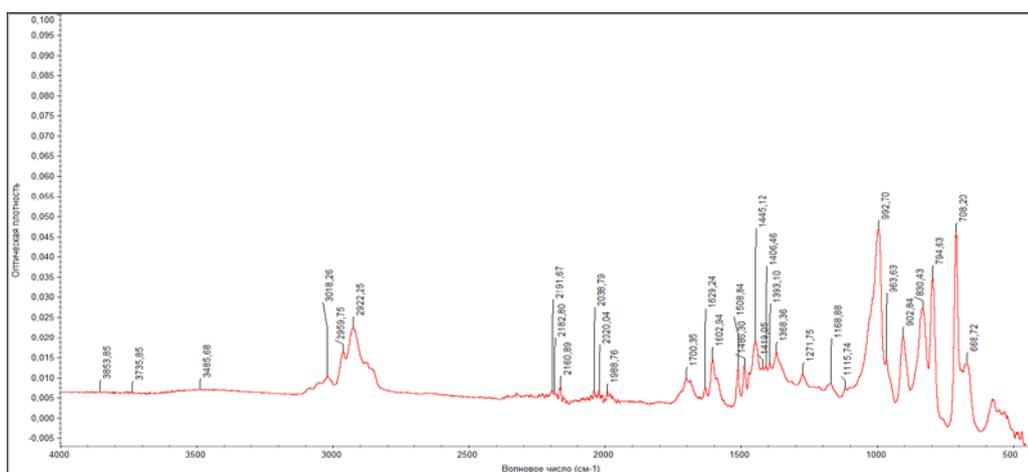
Рисунок 3.24– ИК-спектры ПАД600 после сорбции раствора Au^{3+} (а); импрегнированного (i- ProO₂PS)₂ - (б); (i- Vu₂PS)₂ после сорбции раствора Au^{3+} (в)



а)



б)



в)

Рисунок 3.25 – ИК-спектры ПАД600 импрегнированного $(EtO)_2PS_2K$ (а); $(i-PrO)_2PS_2K$ (б); $(i-BuO)_2PS_2K$ (в) после сорбции растворами Pt^{2+}

При переходе к сорбенту, содержащий в своей структуре МАВ, кроме полос, относящихся к полимерной матрице наблюдаются также новые полосы в области 3325, 3082 см^{-1} которые относятся к валентным симметричным ν_s и асимметричным ν_{as} колебаниям $\nu(\text{NH}_2)$. Деформационные колебания $\delta(\text{NH}_2)$ дают характеристические полосы умеренной интенсивности в области 1615-1655 см^{-1} для первичной аминогруппы и 1546 см^{-1} – для вторичной. Наблюдаются широкие полосы $\nu(\text{NH})$ (3087 см^{-1}) и $\nu(\text{CH})$ (3034 см^{-1}), а полоса $\nu(\text{C}=\text{N})$ гетероароматической системы находится 1654 см^{-1} . Можно сделать вывод, что МАВ связывается с матрицей Пороласа, о чем свидетельствует смещение (Δ) характеристических частот в ИК спектре на 6-9 см^{-1} . Можно сделать вывод, что МАВ связывается с матрицей сорбента, о чем свидетельствует смещение (Δ) характеристических частот в ИК спектре на 6-9 см^{-1} . В то же время в ИК-спектрах сорбентов на основе ПАД400, ПАД600 и МАВ после сорбции ионов Ag^+ из раствора наблюдается смещение характеристических полос (Δ), но в гораздо большей степени, что свидетельствует о химическом взаимодействии на поверхности сорбента при сорбции из растворов. Несмотря на то, что наличие межмолекулярных взаимодействий осложняет интерпретацию спектра, в первом приближении по величине смещения можно судить о прочности связывания металла на поверхности импрегнированного сорбента. По величине смещения можно судить о прочности связывания металла на поверхности импрегнированного сорбента в ряду $\text{Au} > \text{Ag} > \text{Zn}$. Наименее сильный сдвиг наблюдается для Au, что может быть объяснено стерическими затруднениями, которые наблюдаются в случае достаточно большого иона Au, по сравнению с ионами Ag и Zn.

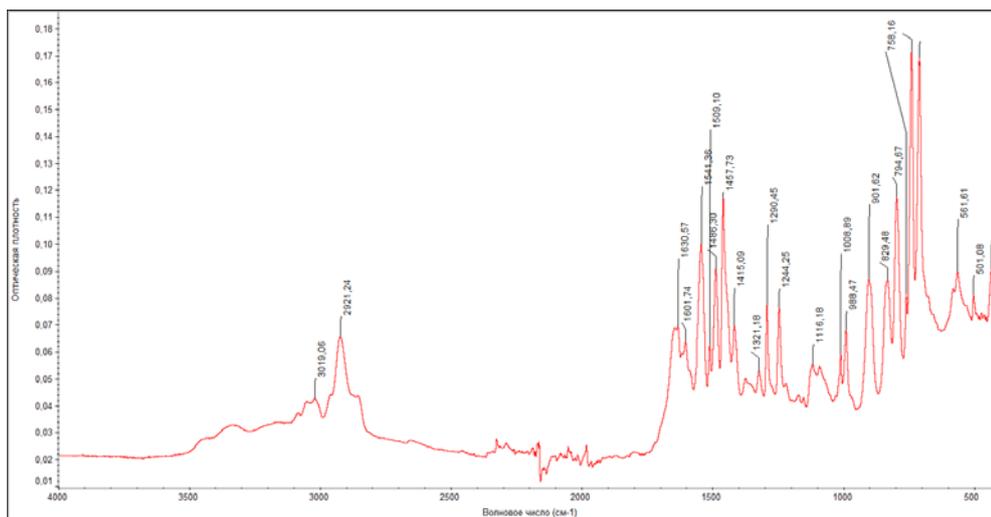
Для дитиофосфорных кислот наблюдалось участие диалкилдитиофосфорных групп в комплексообразовании, в частности, было показано, что диалкилдитиофосфорная группа сорбента выступает как бидентатный лиганд: координируется к металлу через два атома серы с

образованием четырехчленного хелатного цикла, в отличие от азотсодержащего гетероциклического амина МАВ, который образует металлокомплексы в импрегнированном сорбенте через атом гетероциклического азота (табл. 3.7, рис.3.26-3.27)

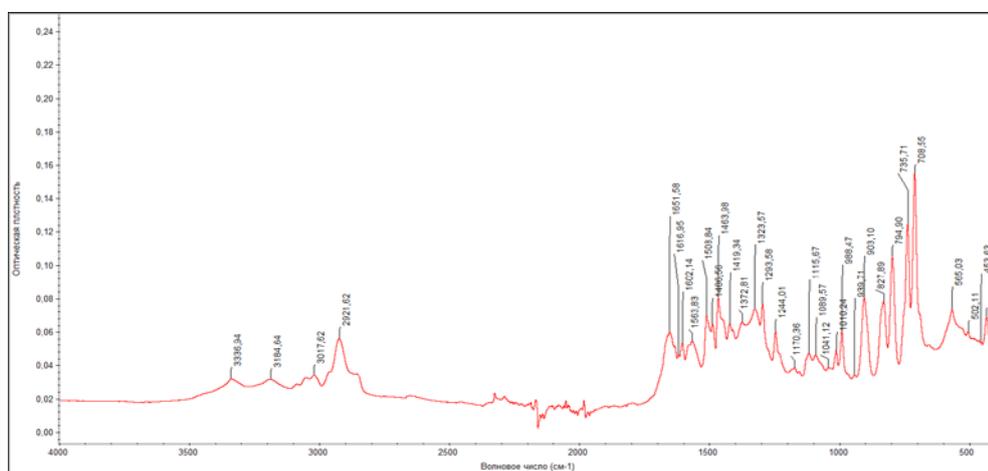
Таблица 3.7 - Смещение характеристических полос в ИК-спектре при сорбции из растворов

Вещество	$\nu_{as} NH_{as,s}$	Δ	$\nu(C=N)_{гетероцикл}$	Δ
МАВ	3451, 3309		1654, 1546	
МАВ-ПАД400	*	*	1635, 1541	19, 5
Ag-МАВ- ПАД400	3337	28	1650, 1564	4, 18
Au-МАВ- ПАД400	3319	10	1652, 1569	2, 23
МАВ-ПАД600	3325	16	1644, 1541	10, 5
Ag-МАВ- ПАД600	*		1682, 1564	28, 1
Au-МАВ- ПАД600	3316	7	1624, 1569	30, 23

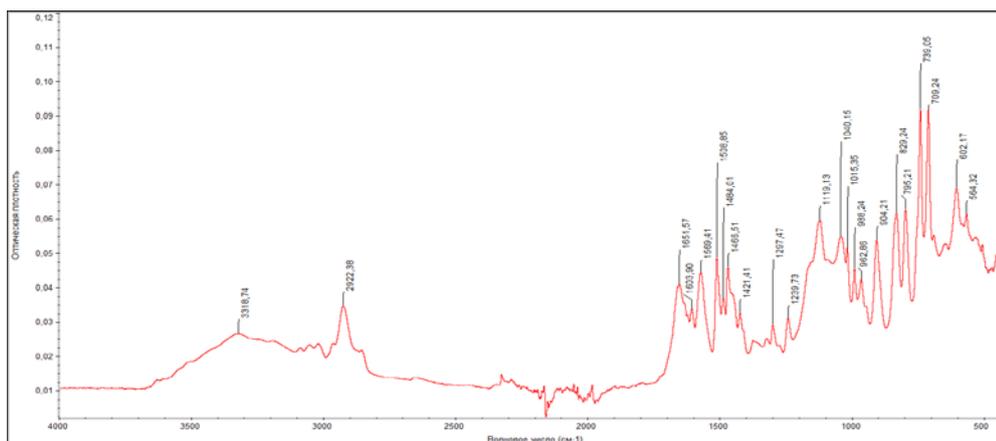
*- полоса замаскирована полосой колебаний ПАД 400 и ПАД 600



а)

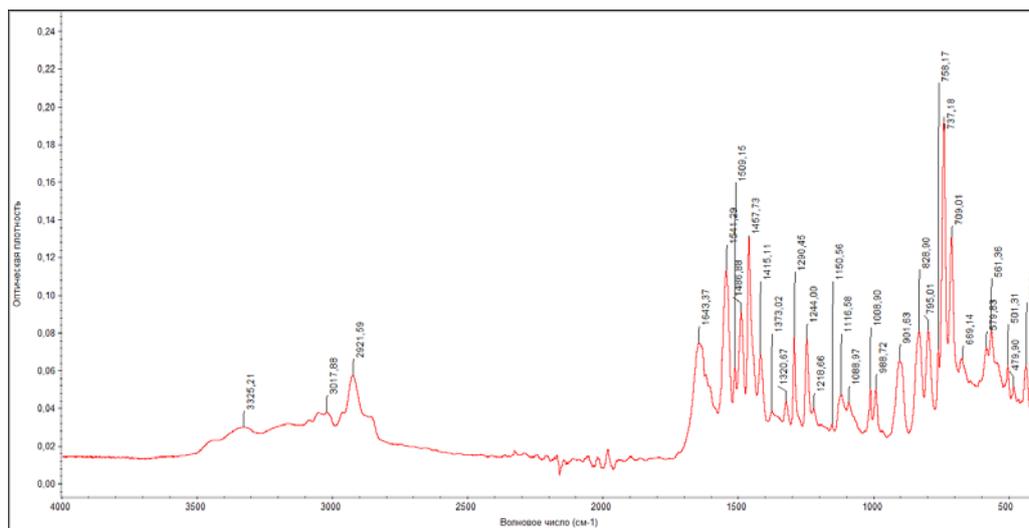


б)

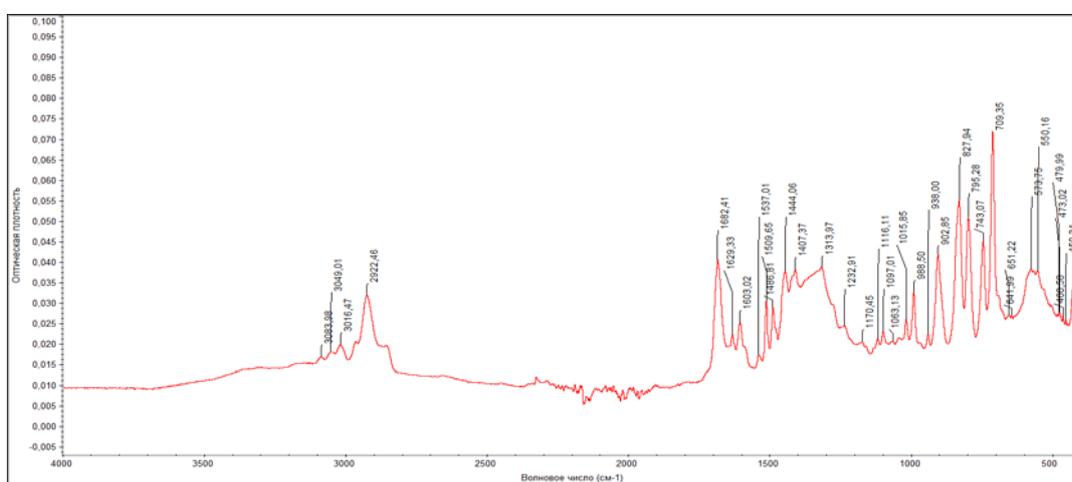


в)

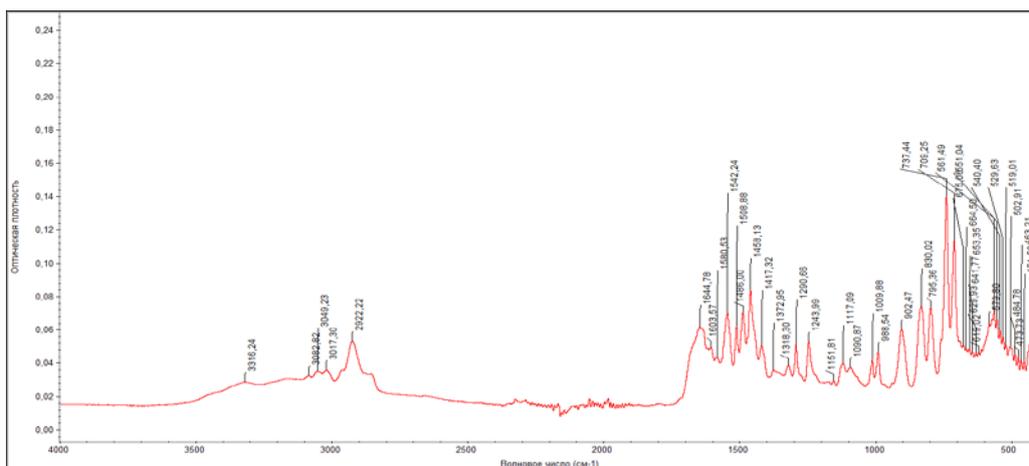
Рисунок 3.26– ИК спектры ПАД400, импрегнированного МАВ до сорбции (а); МАВ импрегнированных сорбентов после сорбции из растворов Ag^+ (б) и Au^{3+} (в)



а)



б)



в)

Рисунок 3.27 – ИК спектры ПАД600, импрегнированного МАВ до сорбции (а); и после сорбции из растворов Ag^+ (б) и Au^{3+} (в)

По данным ИК-спектроскопии установлено, что сорбция ионов металлов из растворов импрегнированными сорбентами происходит посредством образования поверхностных комплексов металлов с импрегнатами:

- Вначале на поверхности зерен неимпрегнированного полимерного матриц, адсорбируются полифункциональные лиганды. Затем эти же лиганды взаимодействуют со структурной решеткой полимеров, закрепляясь в больших полостях либо на поверхности полимера.

- При сорбции ионов металла функциональные группы лигандов образуют связи с ионом металла.

3.5 Дериватографическое исследование полученных твердых экстрагентов

Дериватограммы синтезированных соединений приведены в рис. 3.28.

На кривых нагревания сорбента ПАД400 обнаружены два эндотермических эффекта при 103, 175 и четыре экзотермических эффекта при 290, 430, 600 и 810⁰С. Общая убыль массы по кривой термогравиметрии составляет 98,24%.

Кривая нагревания сорбента ПАД400 импрегнированной с (C₂H₅O)₂PS₂K характеризуется двумя эндотермическими эффектами при 85, 240⁰С и четырьмя экзотермическими эффектами при 280, 520, 735 и 800⁰С. Общая потеря массы в интервале температур 80-900⁰С по кривой термогравиметрии составляет 98,65%

На кривой нагревание дериватограммы сорбента ПАД400 импрегнированного с (C₂H₅O)₂PS₂K после сорбции раствором Ag⁺ обнаружены три эндотермических эффекта при 130, 210, 258⁰С и три экзотермических эффекта при 526, 740, 800⁰С. Общая потеря массы в диапазоне температур 80-900⁰С по кривой нагревание составляет 98,65%.

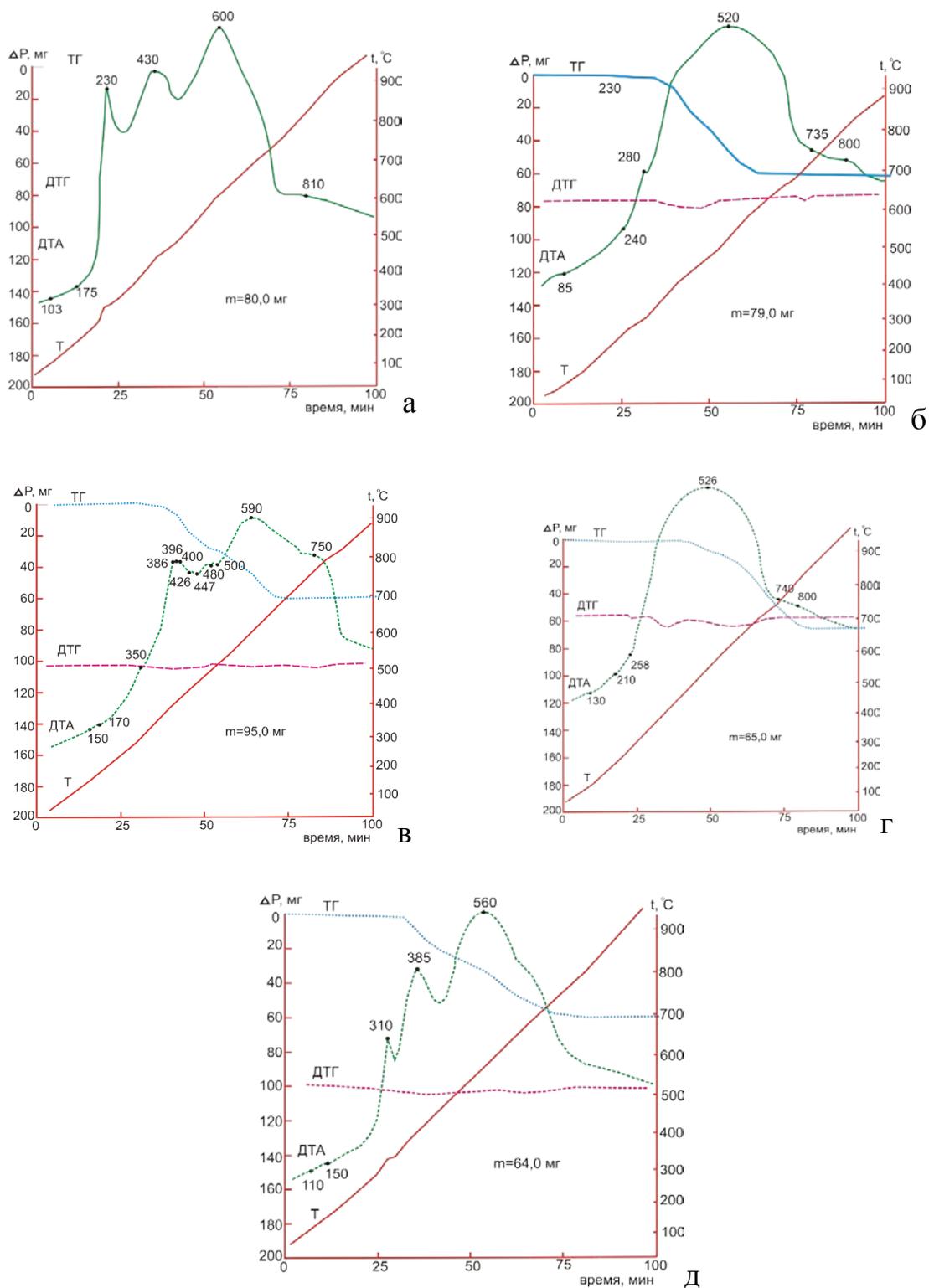


Рисунок 3.28 – Дериватограммы: а. ПАД400; б. ПАД400 импрегнированный с $(C_2H_5O)_2PS_2K$, в. ПАД400 импрегнированный с МАВ; г. ПАД400 импрегнированный с $(C_2H_5O)_2PS_2K$ после сорбции Ag^+ ; д. ПАД400 импрегнированный с МАВ после сорбции Ag^+

На кривой нагревания сорбента ПАД 400 импрегнированной МАВ отмечено шесть эндотермических эффектов при 150, 170, 426, 447, 480, 500⁰С и шесть экзотермических эффектов при 280, 380, 396, 400, 590, 750⁰С. Общая убыль массы в диапазоне температур 80-900⁰С по кривой термогравиметрии составляет 98,59%.

Кривая нагревания сорбента ПАД 400 импрегнированной МАВ после сорбции раствором Ag^+ характеризуется двумя эндотермическими эффектами при 110, 150⁰С и тремя экзотермическими эффектами при 310, 385, и 560⁰С. Общая потеря массы в интервале температур 60-900⁰С по кривой термогравиметрии составляет 97,66%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование сорбции металлов сорбентами, импрегнированными сорбентами на основе диалкилдитиофосфатов калия показало, что Au и Ag хорошо извлекаются из слабокислых растворов HCl. С повышением концентрации HCl коэффициенты распределения этих металлов снижаются, так как увеличение кислотности среды приводит к понижению коэффициента распределения в соответствии с реакцией ионного обмена.

Испытание дитиофосфатов калия в качестве импрегнирующих агентов для благородных металлов показало, что: а) диалкилдитиофосфорные кислоты можно использовать как групповой реагент в отношении Au, Ag и Pt (в широком диапазоне pH-97-99%) в следующей последовательности Pt>Ag>Au; б) уменьшение алкильной цепочки соли приводит к повышению сорбции (0.1 н HCl, 95,9-98,7), а повышение кислотности - к понижению эффективности сорбции серебра; в) Au сорбируется диизопропилдитиофосфатами с высоким значением коэффициента распределения.

На основании данных SEM и энергодисперсионного анализа можно заключить, что сорбция золота на сорбентах PAD-600, импрегнированных диизопропилдитиофосфорной кислотой приводит к изменению микроструктуры сорбента, в частности, на поверхности сорбента и внутри гранулы до сорбции зафиксированы многочисленные PSS группы, что подтверждено ЭДХ Концентрации фосфора и серы на поверхности гранулы несколько уменьшается после сорбции, чем в случае внутренней части гранулы сорбента, что очевидно связано с большей десорбцией с поверхности гранулы в процессе сорбции. Также на поверхности гранулы появляется отчетливый пик золота, что подтверждает сорбцию на поверхности импрегнированного сорбента.

Механическая прочность импрегнированных сорбентов обуславливается механическими свойствами пороласа, ПАД400 и ПАД600. Регенерация достаточно легко проводится острым паром или экстракцией органическими растворителями и повторной импрегнацией. Поролас отличается также высокой химической стойкостью к воздействию щелочей, кислот, окислителей. Химическая стойкость импрегнированных сорбентов лимитируется устойчивостью органического лиганда.

На основании квантово-химических расчетов была проведена корреляция между пористой глобулярной микроструктурой полимерной матрицы пороласа и размерами образующихся комплексов. Показано, что комплексообразование может происходить в мезо и макропорах.

На основании исследований сорбционных свойств различных твердых экстрагентов можно сделать практически важный вывод сорбционные свойства сорбентов и селективность сорбционного процесса с их участием определяются не только наличием в нем функциональных групп с электронодонорными атомами. На количество сорбированных ионов металлов и селективность сорбции оказывают существенное влияние многие факторы, из которых особое значение имеют стерическая доступность электронодонорного атома, дентатность функциональных групп, микро- или макроструктура трехмерной сетки. Зная влияние перечисленных факторов на селективность сорбционного процесса, учитывая корреляцию сорбционных свойств сорбентов со способностью к комплексообразованию низкомолекулярных лигандов, можно проводить направленный синтез твердых экстрагентов, изменять их эксплуатационные характеристики в широком интервале.

Полученные результаты направлены на создание теоретических основ направленного синтеза твердых экстрагентов, оптимизацию процессов выделения редких и благородных металлов. Результаты исследований по синтезу и анализу физико-химических характеристик твердых экстрагентов

позволяют проводить достоверную интерпретацию спектральных характеристик, могут быть использованы для объяснения сорбционной активности этого класса соединений, способствовать развитию физико-химических основ экстракционных и ионообменных процессов, могут быть использованы в аналитической химии и при получении новых модифицированных видов сорбентов и экстрагентов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kabay N., Cortina J. L., Trochimczuk A., Streat M., Solvent-impregnated resins (SIRs) – Methods of preparation and their applications// *Reactive & Functional Polymers* 201070 () 484–496.
2. Warshawsky A., Marinsky J.A., Marcus Y. (Eds.), *Ion Exchange and Solvent Extraction*, V. 8, Marcel Dekker, NY, 1981.- 229 p.
3. Золотов Ю.А. Экстракция в неорганическом анализе. - М.: Изд-во МГУ, 1988.-82 с.
4. Золотов Ю.А. Экстракция внутрикомплексных соединений. - М.: Наука, 1968.-313 с.
5. Золотов Ю.А., Кузьмин Н.М. Экстракционное концентрирование. - Л.:Химия, 1971. - 272 с.
6. Коренман И.М. Экстракция в анализе органических веществ. - М.: Химия, 1977. - 199 с.
7. Коренман Я.И. Экстракция органических соединений: общие закономерности и применение в анализе// *Журн. аналит. химии.* – 2002.- Т.57.-С. 1064-1071.
8. Розен А.М., Сафиуллина А.М. Стадии экстракционного процесса. Нетрадиционный подход. // *Жур. неорг. химии.* – 2000. – Т. 45.- С. 1086-1089.
9. Данилин Л.Д., Жмайло В.В., Морозов А.П., Назаров В.В. Ионообменные тонкопленочные сорбенты для концентрирования элементов в рентгенофлуоресцентном анализе// *Рос. хим. ж.*-2001.-Т. XLV.-С. 64-72.
10. Мелихов И.В., Бердоносова Д.Г., Сигейкин Г.И. Механизм сорбции и прогнозирование поведения сорбентов в физико-химических системах// *Успехи химии.*– 2002. – Т. 71.- С. 159-175.

11. Аширов А. Ионообменная очистка сточных вод, растворов и газов. – Л.: Химия, 1983.- 292 с.
12. Аналитическая химия. Физические и физико-химические методы анализа/ под ред. О.М. Петрухина. – М.:Химия, 2001.- 496 с.
13. Кокотов Ю.А. Иониты и ионный обмен.- Л.:Химия, 1980. – 148 с.
14. Wakui Y. , Matsunaga H., Suzuki T.M. Selective Recovery of Trace Scandium from Acid Solution with (2-Ethylhexyl Hydrogen 2-Ethylhexyl Phosphonate)-Impregnated Resin//Anal. Sci.-1989.-V.5.-P.189-193.
15. Solvent Impregnated Resins Incorporating Phosphoric Acid Compounds//Trans. Inst. Metall. C.-1979.-V.88.-P.31-35.
16. Villaescusa I., Salvado V., De Pablo J., Valiente M., Aguilar M. Liquid-Solid Extraction of Gold(III) from Chloride Solutions by Macroporous Resins Impregnated with Triisobutyl Phosphine Sulphide (Cyanex 471)//React.Polym.-1992.-V.17.-P. 69-73.
17. Villaescusa I., Aguilar M., De Pablo J., Valiente M., Salvado V. Comparison Between Liquid-Liquid Extraction and Impregnated Resin Systems. The Extraction of Au(III) From Chloride Media By Tri-n-Dodecylammonium Chloride//Proc. Int. Solvent Extraction Conf.-1990.-P. 171-176.
18. Edwards R.I., Haines A.K., Te Riele W.A.M. The Separation of Gold from Acidic Leach Liquors with Amberlite XAD 7// The Theory and Practice of Ion Exchange, 1976, London.
19. Cortina J.L., Miralles N., Aguilar M., Sastre A. Preparation and Characterization of Macroporous Resins Impregnated with Organophosphorus Compounds// Solvent Extraction.-1990.-
20. Cortina J.L., Miralles N., Aguilar M., Sastre A. Solvent Impregnated Resins Containing Di-(2-Ethylhexyl)Phosphonic Acid. I. Preparation and Study of

the Retention and Distribution of the Extractant on the Resin//Solvent Extraction and Ion Exchange.-1994.-V. 12.-P.349-369.

21. Warshawsky A., Patchernik A. Recent Development in Metal Extraction by Solvent Impregnated Resins. The Theory and Practice of Ion Exchange .-1976, Sci, London.

23. Основы аналитической химии /Под ред. Золотова Ю.А. - М.:Высшая школа, 1999, Т.2.- 297с.

24. Амелин В.Г. Химические тест-методы определения компонентов жидких сред // Журн. аналит. химии.- 2000.-Т.55.-№9,-С.902-932.

25. Запорожец А., Гавер О.М., Сухан В.Б. Иммобилизация аналитических реагентов на поверхности носителей //Успехи химии.-1997.-Т.66.-№7.- С. 702-712.

26. Саввин С.Б., Михайлова А.Б. Модифицированные и иммобилизованные органические реагенты // Журн. аналит. химии.-1996.-Т.51.-№1.-с.49-56.

27. Yoshimura K. Ion - exchanger phase absorptiometry for trace analysis / К. Yoshimura, H. Waki //Talanta. - 1985. V. 32. - P. 345-352.

28. Дедкова В.П., Швоева О.П., Саввин С.Б. Сорбционно-спектроскопические и тест-методы определения ионов металлов на твердой фазе ионообменных материалов // Успехи химии.- 2000.-Т. 1.--№3.-с.203-217.

29. Дмитриенко С.Г., Золотов Ю.А. Пенополиуретаны в химическом анализе: сорбция различных веществ и ее аналитическое применение // Успехи химии.-2002.-Т. 1.-С. 180-197.

30. Основы аналитической химии / Под ред. Золотова Ю.А. — М.; Высшая школа, 1999. —Т.1. —249с.

31. Золотов Ю.А., Цизин Г.И., Моросанова Е.И., Дмитриенко С.Г. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов для целей химического анализа //Успехи химии.-2005.-Т. 74.-С. 41-66.
32. Optical sensors, Industrial, Environmental and Diagnostic application /Editors R. Narayanaswamy, O. S. Wolfbeis / Springer, 2004. 421 p.
33. Каттралл Р.В. Химические сенсоры. М.: Научный мир, 2000. - 144с.
34. Newcombe D.T., Cardwell T.J., Cattrall R.W., Kolev S.D. An optical redox chemical sensor based on ferriin immobilised in a Nafion© membrane // Analytica Chimica Acta. - 1999. – V. 401. – P.137-144.
35. Coo L.dlC., Belmonte C.J. Nafion-PAN optical chemical sensor: optimization by FIA //Talanta. - 2001 - V. 58. - P. 1063-1069.
36. Madden J.E., Cardwell T.J., Cattrall R.V., Deady L.W. Nafion-based optode for the detection of metal ions in flowanalysis //Analytica Chimica Acta,- 1996.-V. 319.-P. 129-134.
37. Amini M.K., Momeni-Isfahani T., Khorasani J.H., Pourhossein M. Development of an optical chemical sensor based on 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-diethylamino)phenol in Nafion for determination of nickel ion // Talanta. - 2004, - V. 63. - P. 713-720.
38. Брыкина Г.Д., Крысина Л.С., Иванов В.М. Твердофазная спектрофотометрия // Журн. аналит. химии.-1988.-Т.43.-№9.-С.1547-1560.
39. Брыкина Г.Д., Марченко Д.Ю., Шпигун О.А. Твердофазная спектрофотометрия //Журн. аналит. химии.-1995.-Т.50.-№5.-С.484-491.
40. Белявская Т.Д., Брыкина Г.Д. Определение малых концентраций элементов// Аналитическое применение модифицированных ионообменников, М.: Наука, 1990, с. 85-94.

41. Grundemann E., Graubaum H., Martin D., Schiewald E. NMR-Investigations on Benzheteroazoles. 2. NMR-Investigation of N-acylated-2-aminobenzimidazoles // Magn.Res.Chem.- Chichester, 1986. - Vol.24. - P.21-30.

42. Sposob wytwarzania kwasow O,O-dialkyldithiofosforic. Пат. №146465 ПНР, ЛЕКИ; CO7F9/17, 1990. Sledzinski Bohdar; Institut Przemystu Organicznego. -N258525; Заявл. 20.03.86; Опубл. 31.01.90.

43. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы // Отв.ред. И.И.Черняев. -Москва: Наука, 1964. -339с.

44. Ишанходжаева М.М., Левкович М.Г., Козина А.Б., Кадырова Ш.А., Парпиев Н.А. Конкурентная координация донорных атомов производных 1,3,4-тиадиазола // Журнал общей химии.- 2000.-№11.-С.1912-1914.

45. Пилипенко А.Т., Савранский Л.И. Электронное строение дитиофосфатных комплексов Fe(II), Ni(II), Cu(II) // ДАН УкрССР -1980. №3. -С.50-53

46. Пилипенко А.Т., Савранский Л.И., Зубенко А.И. Квантовохимические расчеты энергии связи и электронного строения дитиофосфатов переходных металлов // Коорд.химия. -1981. -Т.7. -В.1. - С.25-33

47. Lawton S.L., Kokotalio G.T. The crystal and molecular structures of zinc and cadmium O,O-diisopropylphosphorodithioates //Inorg.Chem. -1976. -V.8. - N.11. -P.2510-2418

48. Сурпина Л.В., Гарновский А.Д. Комплексные соединения пентахлорида ниобия с азолами// Журн.общ. химии. Ленинград, 1971. - Т.41. - С.2279.

49. Чиковани О.Н., Гарновский А.Д., Пирцхалава Н.И., Тедрия М.К. Комплексные соединения тригалогенидов бора и алюминия с амбидентными

производными пятичленных гетероциклов // Сообщ. АН Груз.ССР.-Тбилиси, 1977. - Т.86. - N1. - С.97.

50. Сурпина Л.В., Гарновский А.Д., Колодяжный Ю.В., Осипов О.А. // Коорд, химия.-Москва, 1978. - Т.4. - С.1459

51. Усова С.В., Ракитина Е.В., Гришина О.Н. ИК-спектроскопическое исследование соединений металлов с дитиокислотами фосфора //Журн.неорг.химии. -1984. –Т.29. –В.1. –С.145-149.

52. Булгакова Р.Я., Шагидулин Р.Р. О природе расщепления полос в инфракрасных спектрах дитиофосфорных кислот//Изв.АН СССР сер.хим.наук. – 1978. –Т.13. -№2. –С.672-674.

53. Иванов И.И., Радионова Т.В., Бельская Г.Ф., Макарова С.В. Комплексообразование палладия (II) со сложными эфирами диэтилдитиофосфорной кислотой//Журн.неорг.химии. -1986ю –Т.31. -№9. – С.2330-2333.

54. Бледнев Б.И., Имбрин Г.Н., Ласкорин Б.Н. Жидкостная экстракция //Тр.Ш Всесоюзн.научно-техн.совещ. –Л., «Химия», 1986. –С. 356-361.

55. Еремеева Г.П., Ворсина И.А. Спектры комбинационного рассеяния ди-2-этилгексилдитиофосфорной кислоты и некоторых ее солей//Изв.СО АНСССР. сер.хим.наук. -1976.-В.3. -№3. –С.24-27.

56. Wasson I.R., Wolterman G.M., Stoclosa H.I. Ktosition metal ditio- and diselenophosphate complexes//Forstch. Chem.Forrsh. -1973. –V.35. –P.65-129.

57. Wen-Yu Chen, Xu-Ying, Shu-Yui Song, Shou-Chen-Shen. Изучение поворотной изомерии в O,O-ВЭВТФК методами спектроскопии комбинационного рассеяния и ИК-спектроскопии//Raman Spectrosc. Int.Conf. Bordeaux: A. –Chichester, 1982. –S.615-616.

58. Даминова Ш.Ш., Шарипов Х.Т., Пардаева Н. ИК-спектроскопическое исследование соединений Pd(II), Pt(II,IV) и Rh(III) с тиокислотами фосфора // XIX Международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов. 2010 г. -С. 95-96

59. Mikolajczyk M., Omelanczuk I., Drabowicz I. Chemical shift non-equivalence of diastereotopic protons in chiral and prochiral phosphorus monothioacids//*Pol.J.Chem/* -1979. –V.53. –N1. –P.317-326
60. Нифантьева Л.В., Смирнова Э.И., Швецова-Шиловская К.Д. Получение и свойства диалкилдитиофосфорных кислот // НИИТЭХим. Москва. -1983. –С14-16.
61. Dickert J.J., Rowe C.N. The terminal decomposition of metal O,O-dialkylphosphorodithioates//*J.Org.Chem.* -1976. –V42. –P.647-658.
62. Sheldrick, G. M. (1990). *Acta Cryst.* A64, 112–122.
63. Constantinescu R., Martinas F., Haiduc I. Transition metal complexes of organothiophosphorus ligand. //*Inorg. Chim. Acta.* 1976. V. 19. №2. P.105-108.
64. Sing K. S.W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (recommendations) // *Pure Appl. Chem.* 1985. V. 57, №4. P. 603–619.
65. Карнаухов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. — Новосибирск: Наука, 1999. - 470 с.
66. Kabay N., Cortina J. L., Trochimczuk A., Streat M., Solvent-impregnated resins (SIRs) – Methods of preparation and their applications// *Reactive & Functional Polymers* 201070 () 484–496.
67. Warshawsky A., Marinsky J.A., Marcus Y. (Eds.), *Ion Exchange and Solvent Extraction*, V. 8, Marcel Dekker, NY, 1981.- 229 p.
68. Xu Ying, Zhang Fang, Experimental research on heavy metal wastewatertreatment with dipropyl dithiophosphate// *Journal of Hazardous Materials* B137 (2006) 1636–1642.
69. Kadirova Z.C., Katsumata K., Hojamberdiev M., Isobe T., Matsushita N., Nakajima A., Okada K. Granular activated carbons impregnated by iron

oxide (Fe-GACs) for simultaneous adsorption and photodecomposition of methylene blue in an oxalate solution//Advanced Materials Research.- 2013.- V.795.- P.153-157.

70. Kadirova Z.C., Katsumata K., Isobe T., Matsushita N., Nakajima A., Okada K. Adsorption and photodegradation of methylene blue by iron oxide impregnated on granular activated carbons in an oxalate solution//Appl.Surf. Sci.- 2013.- V.284.- P.72– 79.

71. Kadirova Z.C., Hojamberdiev M., Katsumata K., Isobe T., Matsushita N., Nakajima A., Sharipov K., Okada K. Preparation- of iron oxide-impregnated spherical granular activated carbon-carbon composite and its photocatalytic removal of methylene blue in the presence of oxalic acid //J. Env. Sci. Health, A.- 2014.- V.49.- P.763–769.

72. Kadirova Z.C., Katsumata K., Hojamberdiev M., Isobe T., Matsushita N., Nakajima A., Okada K. Photodegradation of gaseous acetaldehyde and methylene blue in aqueous solution with titanium dioxide-loaded activated carbon fiber-polymer materials and aquatic plant ecotoxicity tests//Env. Sci. Poll.Res.- 2014.- V.21.- P.4309-4315.

73. Kadirova Z.C., Katsumata K., Isobe T., Matsushita N., Nakajima A., Okada K. Adsorption and photodegradation of methylene blue with Fe₂O₃-activated carbons under UV- illumination in oxalate solution//J. Env. Chem. Eng.-2014. .- V.2.- P.2026-2036.

74. Даминова Ш.Ш., Шарипов Х.Т., Назарбекова С.М., Якубова Ш.М, Сафаров Ё.Т., Пардаев О.Т Комплексообразование никеля(II) при сорбции хелатообразующим сорбентом// Тез. докл. XIV международной конференции «Наукоёмкие химические технологии – 2012», Тула, 2с.

75. Даминова Ш.Ш., Шарипов Х.Т., Кадырова З.Ч., Пардаев О.Т., Сафаров Ё.Т., Рузиева Б.Ю. Сорбция золота серофосфорсодержащими хелатообразующими сорбентами//Тез докл XX Международной Черняевской

конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов, 2013, Красноярск, 2 с.

76. Даминова Ш.Ш., Кадырова З.Ч., Сафаров Ё.Т., Пардаев О.Т., Шарипов Х.Т. Комплексообразование Cu(II) в процессе сорбции фосфор- и серосодержащими сорбентами // Узб.химич.журн. - 2013.-№4.-6 с. 4-10

77. Даминова Ш.Ш., Кадырова З.Ч., Сафаров Ё.Т., Пардаев О.Т., Шарипов Х.Т. ИК-спектроскопическое исследование хелатообразующих сорбентов на основе сополимера стирола и дивинилбензола и их комплексов с Ag(I), Cu(II), Ni(II), Fe(III) // Узб.химич.журн.- 2013.-№6.-6 с.6-11

78. Даминова Ш.Ш., Шарипов Х.Т., Якубова Ш.М., Сафаров Ё.Т., Пардаев О. Фосфор- и серосодержащие сорбенты на основе сополимера стирола с дивинилбензолом//Материалы международной конф. по химической технологии ХТ12. Ташкент, 27-28 марта 2012. –2 с.

79. Kh. T. Sharipov, Sh. Sh. Daminova and L. L. Talipova. Crystal and Molecular Structure of Rhodium(III) Diisopropyldithiophosphate//J. Struct. Chem.-Volume 43, Number 2, 369-372.

80. Даминова Ш. Ш. Синтез и исследование координационных соединений золота(III) с диалкилтиофосфорными кислотами. XIX Международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов 2010 г. -С. 93-94.

81. Даминова Ш.Ш., Х.Т. Шарипов, Ш. М. Якубова, О.Т. Пардаев, Ё.Т. Сафаров Координационные соединения Rh(III) с диалкилтиофосфорными кислотами//Тез. докл. II Межд. Конф. по химии и химич. техн., Караганда, 2012, 2 с

82. Даминова Ш.Ш., Шарипов Х.Т., Якубова Ш.М., Пардаев О.Т., Сафаров Ё.Т., Рузиева Б.Ю. Исследование координационных соединений ряд d-металлов с тиокислотами фосфора//Навои, 2012, 2с.

83. Даминова Ш.Ш., Якубова Ш.М., Кадырова З.Ч., Шарипов Х.Т., Пардаев О.Т., Сафаров Ё.Т. Синтез и свойства комплексных соединений диизопропилдитиофосфата меди(II) с производными бензимидазола // Тез. Конф. ТашХТИ «Актуальные проблемы инновационных технологий химической, нефтегазовой и пищевой промышленности», 2012, 2 с.

84. Даминова Ш.Ш., Талипова Л.Л., Шарипов Х.Т. Термическое исследование комплексов металлов с диизопропилдитиофосфорной кислотой. Аналит. хим. долзарб. муам. II Респ. илмий-амалий конф. Термиз, 2005 й. С. 93-94.

85. Ш.Ш. Даминова, Х.Т. Шарипов, Л.Л. Талипова, Н.Б. Чориева. Изучение пространственного строения координационных соединений диалкилдитиофосфатов в растворах. Узб. химич. журнал. – 2010. № 4 -С.9-11

86. Ш.Ш. Даминова, Х.Т. Шарипов, Л.Л. Талипова, Б.Ю. Рузиева. Химическая связь в диалкилдитиофосфатах по данным квантовохимических расчетов. Узб. химич. журнал. – 2010. № 5 -С.8-11.

87. Baldauf K., Wiesener W., Schnire W. // J. radioanalyt. Chem. – 1980. –V. 58. –P. 312-316

88. Даминова Ш.Ш., Кадырова З.Ч., Шарипов Х.Т. Пористые свойства и микроструктура импрегнированных сорбентов // Республиканская научно-техническая конф. «Актуальные проблемы инновационных технологий химической, нефте-газовой и пищевой промышленности» 18-20 ноября 2015г. Ташкент.

89. Даминова Ш.Ш., Кадырова З.Ч. Наноструктурированные твердые экстрагенты на основе пороласа и диизопропилдитиофосфорной кислоты // XIX международная научно-практическая конференция «Металлургия: технологии, инновации, качество», 5-6 октябрь 2015г. Новокузнецк.

90. Даминова Ш.Ш., Кадырова З.Ч., Шарипов Х.Т. Сорбция никеля на твердых экстрагентах на основе пороласа и диалкилдитиофосфорных кислот // Узбекский химический журн. - 2015г. - №5. –С.6-12

91. Даминова Ш.Ш., Кадырова З.Ч., Талипов С., Шарипов Х.Т. Кристаллическая структура пятикоординационного комплекса кобальта с О'О-диизопропилдитиофосфорной кислотой и аминобензимидазолом // III международной конференции по химии и химической технологии 14-18 сентября 2015 г, г. Ереван

92. Даминова Ш.Ш., Тураев Х.Х., Алимназаров Б.Х., Абдурахмонов Ш. ИК-спектроскопическое изучение строения комплексов металлов с дитиокислотами фосфора// XXIV Межд. Чугаевская конф. по координационной химии. Тез. докл. Санкт-Петербург, 15-19 июня 2009 г. - С.177

93. ИК-спектроскопия полимеров / Под ред. Э.Ф.Олейника. –М.: Химия, 1976. -471с.

94. Nakavota K., McCarthy P.J. Spectroscopy and structure of metal chelate compounds. –N.Y.-Sydney-London: John Wiley&Sons, 1990. –P.216-285.

95. Басаргин Н.Н. Корреляция и прогнозирование аналитических свойств органических реагентов и хелатных сорбентов. –М.: Наука, 1986. - 200с.

96. Басаргин Н.Н., Розовский Ю.Г. Жарова В.М. и др. Органические хелатные сорбенты в неорганическом анализе. – В кн.: Органические реагенты и хелатные сорбенты в анализе минеральных объектов. –М.: Наука, 1980. –С.82-116

97. Амелин В.Г. Химические тест-методы определения компонентов жидких сред // Журн. аналит. химии.- 2000.-Т.55.-№9,-С.902-932.

98. Запорожец А., Гавер О.М., Сухан В.Б. Имобилизация аналитических реагентов на поверхности носителей //Успехи химии.-1997.-Т.66.-№7.- С. 702-712.

99. Саввин С.Б., Михайлова А.Б. Модифицированные и иммобилизованные органические реагенты // Журн. аналит. химии.-1996.-Т.51.-№1.-с.49-56.
100. Кузьмин Н.М., Золотов Ю.А. Концентрирование следов элементов. –М.: Наука, 1988. -268с.
101. Золотов Ю.А., Цизин Г.И., Моросанова Е.И., Дмитриенко С.Г. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов для целей химического анализа //Успехи химии.-2005.-Т. 74.-С. 41-66.
102. Ласкорин Б.Н., Якшин В.В., Вилкова О.М. Сорбция металлов хелатообразующими сорбентами из растворов хлороводородной кислоты//Журн. прик. Химии. -1998. Т.71.В1. –С.54-59
103. Симанова С.А., Кукушкин Ю.Н. Комплексообразование благородных металлов при сорбции гранулированными ионитами и хелатообразующими сорбентами//Изв.вузов. Химия и хим.техн. -1995. –Т.38. -№8. –С. 3-15
- 104.Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д. Комплексообразующие иониты. – М.: Химия, 1980. -335 с.
105. Басаргин Н.Н., Розовский Ю.Г., Жарова В.М. Органические хелатные сорбенты в неорганическом анализе. – В кн.: Органические реагенты и хелатные сорбенты в анализе минеральных объектов. –М.: Наука, 1980. –С.82-116.
106. Мясоедова Г.В., Саввин С.Б. Хелатообразующие сорбенты. –М.: Наука, 1984. – 173с.
107. Мясоедова Г.В., Щербинина Н.И., Саввин С.Б.// Журн.аналит.химии. – 1983. –Т.38. -№8. –С.1503-1514.
108. Мясоедова Г.В., Елисеева О.П., Саввин С.Б.// Журн.аналит.химии. – 1971. –Т.26. -№11. –С.2172-2185.

109. Гельферих Ф. Иониты. Основы ионного обмена. –М.: Мир, 1962. – С.208.

110. Adhikari C. R., Sato Y., Tanaka M. Improved Durability of Solvent Impregnated Resin Using Acidic Organophosphorus Extractant //Resources Processing 環境資源工学. – 2014. – Т. 61. – №. 1. – С. 21-25.