

**СЕЛЕКТИВНОСТЬ СОРБЦИИ ПАЛЛАДИЯ(II)
ПОЛИ(N-2-СУЛЬФОЭТИЛАЛЛИЛАМИНОМ)
В СТАТИЧЕСКИХ И ДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ**

© Л. М. к. Алифханова¹, Ю. С. Петрова¹, К. Я. Кузнецова¹, Е. О. Землякова²,
А. В. Пестов^{1,2}, Л. К. Неудачина¹

¹ Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

² Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН,
620137, г. Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, д. 22

E-mail: alifkhanova@rambler.ru

Поступила в Редакцию 14 октября 2021 г.

После доработки 11 апреля 2022 г.

Принята к публикации 11 апреля 2022 г.

Исследован процесс сорбции Pd(II) из солянокислых растворов в интервале pH 0.5–5.0 в присутствии Pt(IV) и ряда ионов неблагородных металлов поли(N-2-сульфоэтилаллиламином) со степенями модифицирования сульфоэтильными группами 0.5 и 1.0,шитыми эихлоргидрином. Показано, что степень извлечения Pd(II) из многокомпонентных растворов, содержащих ионы переходных металлов — Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II), Cd(II), Mg(II), Pt(IV), является наибольшей. Коэффициенты селективности K_{Pd(II)/Pt(IV)} возрастают с повышением содержания сульфоэтильных групп в аминополимере и увеличением pH, что свидетельствует о протекании сорбции Pd(II) преимущественно по механизму комплексообразования. Установлено, что равновесие сорбции в системах раствор солей металлов–сорбент достигается в течение 240 и 120 мин контакта фаз для поли(N-2-сульфоэтилаллиламинов) со степенями модифицирования 0.5 и 1.0 соответственно. В динамических условиях исследуемый сорбент наряду с Pd(II) в значительной степени извлекает сопутствующие ионы металлов, что свидетельствует о значительном вкладе ионного обмена в механизм процесса сорбции.

Ключевые слова: полиаллиламин; сульфопроизводные; селективность; сорбция; Pd(II)

DOI: 10.31857/S0044461822030136, EDN: DGCNQW

Модифицированные аминополимеры представляют собой класс сорбционных материалов, применяющихся для разделения и концентрирования ионов благородных металлов. Свойства таких сорбентов в значительной степени определяются природой введенных в их структуру функциональных групп. Кроме того, определенное влияние на их свойства оказывает природа аминополимерной матрицы: ее термодинамическая гибкость, основ-

ность функциональных групп, входящих в структуру сорбента. В работах [1, 2] влияние природы матрицы сорбентов на сорбцию ионов благородных металлов продемонстрировано на примере пиридилалкилированных и имидазолметилированных аминополимеров.

В существенной степени селективные свойства сорбентов на основе аминополимеров определяются механизмом процесса сорбции. Известно [3], что

сорбция платиновых металлов такими материалами в зависимости от условий эксперимента и природы реагирующих соединений может протекать как за счет комплексообразования, так и за счет электростатического взаимодействия их анионных комплексов с протонированными аминогруппами сорбентов.

Таким образом, природа сорбента и условия проведения концентрирования являются основными инструментами варьирования селективности сорбции ионов благородных металлов модифицированными аминополимерами. Выявление основных закономерностей влияния природы полимерной матрицы, функциональных групп на селективные свойства сорбентов позволит не только выявить производные с наилучшими сорбционными характеристиками, но и получать материалы с заданными свойствами.

Настоящая работа является продолжением исследований сорбции платиновых металлов сорбентами на основе сульфоэтилированных аминополимеров [4]. Поскольку реальные объекты представляют собой сложные по составу системы, интерес представляет исследование сорбции ионов платиновых металлов из многокомпонентных растворов, содержащих ионы цветных металлов, часто им сопутствующих.

Цель работы — изучение сорбционных свойств сульфоэтилированного полиаллиламина по отношению к ионам Pd(II) в многокомпонентных солевых растворах.

Экспериментальная часть

В работе использовали полиаллиламин гидрохлорид (ММ = 160 кДа), эпихлоргидрин (99%, AlfaAesar, кат. № 043092) и 30%-ный водный раствор винилсульфоната натрия (98%, AlfaAesar, кат. № A15076) без дополнительной очистки. Степень модифицирования рассчитывали из данных C, H, N, S-анализа, который проводили на автоматическом анализаторе 2400 Series II (Perkin Elmer). Строение сульфоэтильных производных подтверждали данными ИК-Фурье-спектроскопии с помощью спектрометра Nicolet 6700 (Thermo Scientific) с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения с алмазным кристаллом и ЯМР ^1H спектроскопии — спектрометра DRX-400 (Bruker BioSpin).

Для получения сульфоэтилированного полиаллиламина и его сшитых производных использовали ранее разработанные методики [5].

Сорбция Pd(II) и Pt(IV) в присутствии Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II), Cd(II) и Mg(II) сульфоэтили-

рованным полиаллиламином исследована в статических условиях методом ограниченного объема из солянокислых растворов в интервале pH 0.5–5.0. Концентрация каждого иона металла составляла $1 \cdot 10^{-4}$ моль \cdot л $^{-1}$, объем исследуемого раствора — 50.0 мл, навеска сорбентов — 0.0200 г. Навески сорбентов взвешивали на аналитических весах BL60S (Sartorius), класс точности ± 0.7 мг. Необходимое значение кислотности создавали с использованием 0.1 моль \cdot л $^{-1}$ растворов HCl (х.ч., ООО ОРТ «Химреактивы») и NaOH, значение pH контролировали на иономере И-160МИ (ООО «Измерительная техника»). Кинетику сорбции ионов металлов исследовали при постоянном перемешивании с использованием перемешивающего устройства ПЭ-6410 М (АОЗТ «Экрос»). По истечении определенного времени (5, 10, 20, 30, 60, 120, 180, 240 и 300 мин) контакта сорбента и раствора разделяли фазы фильтрованием. При исследовании влияния концентрации сильных электролитов в растворе на сорбцию Pd(II) использовали KNO $_3$ и KCl (оба — х.ч., АО «ВЕКТОН»).

Концентрации ионов металлов в растворах до и после сорбции определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на спектрометре Thermo Scientific iCAP 6500. Значение сорбции a (ммоль \cdot г $^{-1}$) иона металла рассчитывали по разности концентраций растворов до и после взаимодействия с сорбентом. Коэффициенты селективности сорбции Pd(II) по отношению к Pt(IV) $K_{\text{Pd/Pt}}$ рассчитывали как отношение соответствующих коэффициентов распределения ионов металлов между раствором и сорбентом [3, 6].

Сорбцию Pd(II) и Pt(IV) сульфоэтилированным полиаллиламином со степенью модифицирования 1.0 из одно- и многокомпонентной систем в динамических условиях исследовали путем пропуска исследуемого раствора с pH 4.0 со скоростью 2 мл \cdot мин $^{-1}$ через концентрирующий патрон с 0.0100 г сорбента. Выходящий из патрона раствор собирали порциями по 10.0 мл. По результатам эксперимента строили динамические выходные кривые в координатах c/c_0 —объем пропускаемого раствора V (мл). Динамическую емкость q (ммоль \cdot г $^{-1}$) сорбентов рассчитывали по формуле

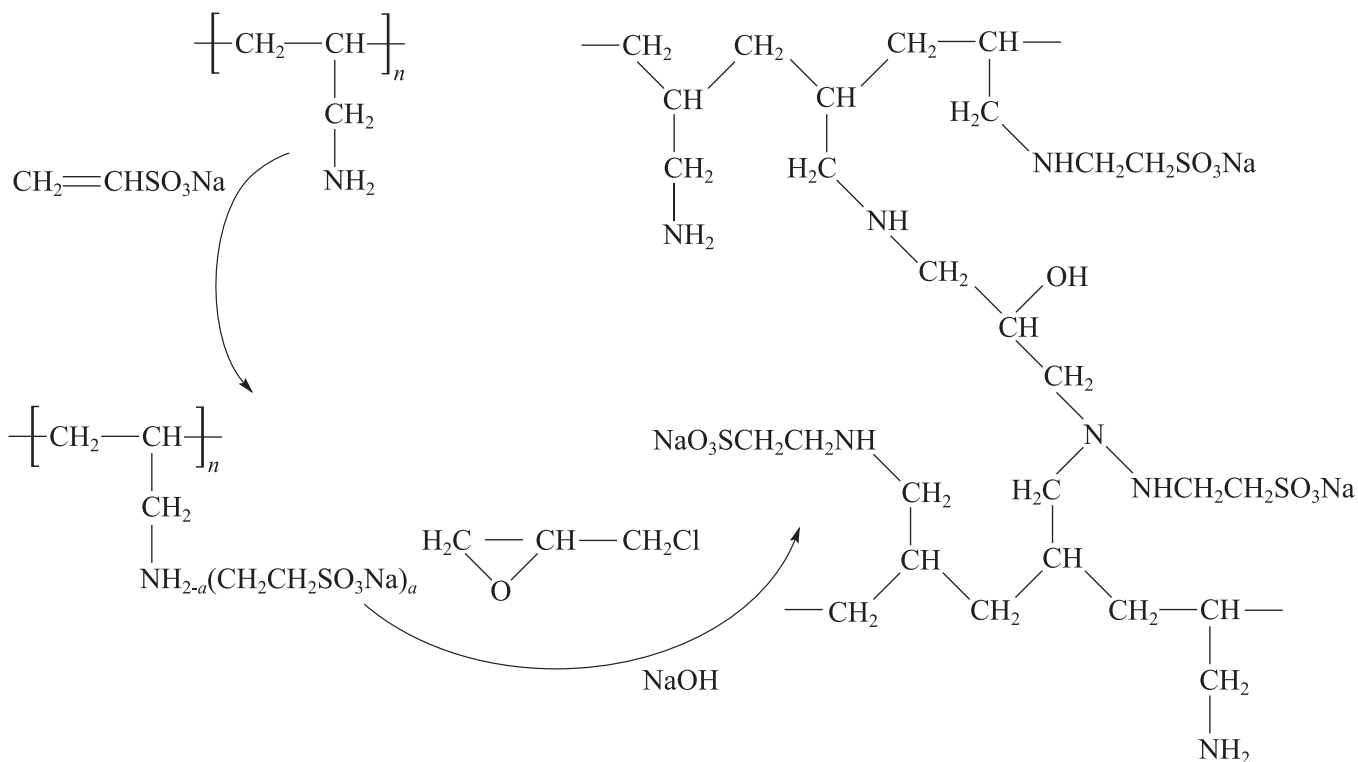
$$q = 1000 \left(\frac{V_0 c_0 - \sum(Vc)}{g} \right), \quad (1)$$

где V_0 — общий объем выходящего раствора, пропущенный через сорбент до уравнивания концентраций

выходящего и исходного раствора (мл); c_0 — концентрация исходного раствора (ммоль·мл⁻¹); V — объем порции выходящего раствора (л); c — концентрация в порции выходящего раствора (моль·л⁻¹); g — масса навески сорбента, 0.0100 г.

Обсуждение результатов

Получение сорбционных материалов осуществляли путем последовательной обработки полиаллиламина винилсульфонатом натрия и эпихлоргидрином по схеме



Реакция присоединения полиаллиламина к винилсульфонату натрия протекает количественно, что позволяет получать производные с необходимой величиной степени модифицирования аминогрупп полимера, определяемой мольным соотношением реагентов.

Установлено, что рост степени модифицирования сорбента приводит к сужению интервала pH сорбции Pd(II) и к уменьшению сорбции Pt(IV) (рис. 1). Как следствие, возрастают и коэффициенты селективности сорбции Pd(II) по сравнению с сорбцией Pt(IV)

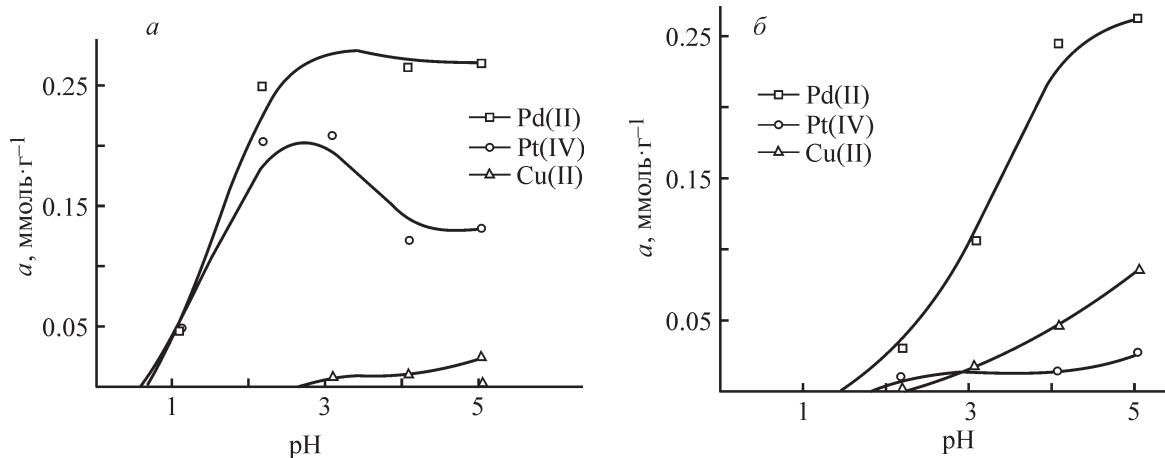


Рис. 1. Влияние pH на сорбцию ионов металлов полиаллиламиноом со степенью модифицирования сульфэтильными группами 0.5 (а) и 1.0 (б), сшитым эпихлоргидрином. Исходная концентрация ионов металлов $1 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹.

Таблица 1

Коэффициенты селективности ионов Pd(II) по отношению к ионам Pt(IV) при сорбции ионов металлов из многокомпонентных растворов

| Степень модифицирования сульфоэтилированного полиаллиламина | Коэффициент селективности $K_{Pd(II)/Pt(IV)}$ при pH | | | | |
|--|--|------|------|------|------|
| | 1.11 | 2.19 | 3.10 | 4.10 | 5.06 |
| 0.5 | 0.83 | 1.52 | 11.7 | 28.6 | 32.7 |
| 1.0 | — | 2.85 | 9.09 | 150 | 162 |

Примечание. «—» — отсутствие адсорбции.

(табл. 1). Наблюдаемые закономерности объясняются, во-первых, уменьшением основности атома азота аминогрупп в составе сорбентов с ростом содержания 2-сульфоэтильных групп, характеризующихся отрицательным индуктивным эффектом, во-вторых, возрастанием электростатического отталкивания между сульфогруппами и отрицательно заряженными хлоридными комплексами Pd(II) и Pt(IV). В целом установленные закономерности сорбции ионов платиновых металлов согласуются с закономерностями, установленными нами ранее для бинарных растворов, содержащих Pd(II) и Pt(IV) [6].

Вид зависимостей сорбции Pd(II) и Pt(IV) сульфозэтилированным полиаллиламином от кислотности раствора, а именно рост их сорбции с ростом pH, что соответствует уменьшению количества протонированных аминогрупп, позволяет предположить, что наиболее значительный вклад в механизм сорбции исследуемых ионов благородных металлов вносит их комплексообразование с сорбентом путем образования координационных связей с донорными атомами в составе их функциональных групп.

Установлено, что сопутствующие ионы Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II), Cd(II) и Mg(II) в незначительной степени извлекаются сульфозэтилированным полиаллиламином. С ростом степени модифицирования их сорбция в некоторой мере возрастает. Наибольшее мешающее влияние на сорбцию Pd(II) из многокомпонентных растворов оказывают ионы меди(II).

Ранее нами была исследована сорбция Pt(IV) и Pd(II) из бинарных растворов материалами на основе других сульфозэтилированных аминополимеров: хитозана, полиаминоэтирола, полиэтиленimina. Установлено, что все исследуемые сорбенты характеризуются общей закономерностью возрастания селективности сорбции Pd(II) в присутствии Pt(IV) [6]. Однако для сульфозэтилированного полиаминоэтирола этот эффект является наименее значительным и реализуется только в ограниченном интервале pH 1.2–2.7. При этом материалы на основе полиэтилен-

имина и полиаминоэтирола в максимальной степени извлекают Pd(II) во всем интервале кислотности от pH 0.5–5.0, а сорбенты на основе хитозана и полиаллиламина — в интервале pH 4–5. Это обстоятельство может свидетельствовать о меньшей устойчивости комплексов, образуемых последними с ионами металлов, а следовательно, потенциально о наиболее высокой селективности сорбции отдельных ионов металлов при их сорбции из многокомпонентных растворов.

В целом сульфозэтилированный полиаллиламин со степенью модифицирования 1.0 характеризуется большей селективностью сорбции Pd(II) в присутствии Pt(IV) по сравнению со многими сорбционными материалами. Известно, что сорбенты на основе полимерных материалов с функциональными аминогруппами, а также функциональными группами тиомочевины и четвертичных аммониевых оснований извлекают ионы платиновых металлов совместно [7–10], так же как и биосорбенты на основе природных материалов [11, 12], которые, однако, в большей степени сорбируют Pd(II).

Наиболее подробно по сравнению с другими модифицированными аминополимерами исследованы материалы на основе хитозана [13]. Так, известно, что сорбент на основе хитозана, сшитого карбоксиметилцеллюлозой, извлекает совместно Pt(IV) и Pd(II) в присутствии ряда ионов переходных металлов [14]. Сорбенты на основе сшитого глутаровым альдегидом хитозана, сополимера хитозана и полиэтиленimina, а также хитозана, модифицированного тиомочевинной, из бинарных растворов в большей степени извлекают Pd(II) по сравнению с Pt(IV), однако разделение этих ионов с использованием рассматриваемых сорбентов невозможно [15]. Коэффициенты селективности $K_{Pd(II)/Pt(IV)}$ для сорбентов на основе сшитого глутаровым альдегидом хитозана и хитозана, модифицированного тиомочевинной, принимают значения >4.5 , для хитозана, модифицированного рубановодородной кислотой, — >6.5 [16].

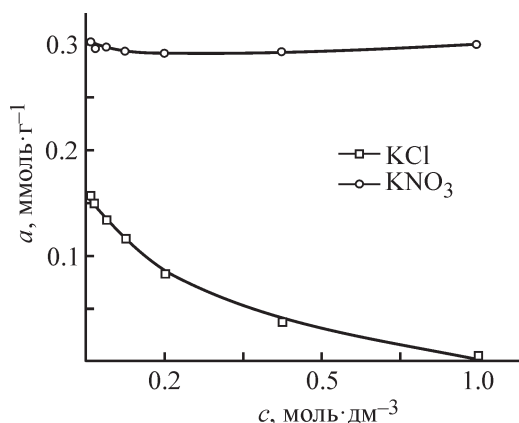


Рис. 2. Влияние содержания KCl и KNO₃ в растворе на сорбцию Pd(II) полиаллиламином, сшитым эпихлоргидрином, со степенью модифицирования сульфэтильными группами 1.0, pH 4.0.

Исходная концентрация Pd(II) 1·10⁻⁴ моль·л⁻¹.

Некоторыми сорбентами так же, как и сульфэтированным полиаллиламином со степенью модифицирования 1.0, в наибольшей степени по сравнению с остальными сопутствующими ионами металлов извлекаются ионы Cu(II) [17], а в ряде случаев — Cu(II) и Ni(II) [18, 19]. Закономерно, что степень извлечения Cu(II) при этом увеличивается с ростом pH и достигает максимальных значений при pH 3–4 [17, 20], что объясняется преобладанием комплексообразования в механизме сорбции.

Для уточнения механизма сорбции исследовано влияние концентрации сильных электролитов в растворе на сорбцию Pd(II) сульфэтированным полиаллиламином со степенью модифицирования 1.0 (рис. 2). Установлено, что присутствие KNO₃ в растворе в концентрации вплоть до 1 моль·л⁻¹ не

оказывает влияния на сорбцию Pd(II). В то же время возрастание концентрации Cl⁻ (KCl) в растворе приводит к значительному уменьшению сорбции Pd(II) сульфэтированным полиаллиламином со степенью модифицирования 1.0. Это обстоятельство объясняется образованием устойчивых хлоридных комплексов Pd(II). Соответствующая реакция является конкурирующей с реакцией комплексообразования Pd(II) с функциональными группами сорбента. Аналогичный результат получен авторами работы [21] при исследовании сорбции Pd(II) сшитым глутаровым альдегидом хитозаном.

Кинетику сорбции ионов металлов сульфэтированным полиаллиламином с различными степенями модифицирования исследовали при pH 4.0, при котором наблюдается наиболее высокая селективность сорбции Pd(II) по сравнению с Pt(IV) и относительно небольшое мешающее влияние со стороны сопутствующих ионов неблагородных металлов (рис. 3). Установлено, что исследуемые сорбенты в наибольшей степени извлекают Pd(II) во всем диапазоне времени контакта фаз от 5 до 300 мин. Равновесие в системах раствор солей металлов–сорбент устанавливается в течение 240 и 120 мин для сульфэтированного полиаллиламина со степенью модифицирования 0.5 и 1.0 соответственно. Однако значительные количества ионов металлов сорбируются сульфэтированным полиаллиламином уже в первые минуты контакта фаз. В течение первых 5–10 мин контакта фаз сорбентами в значительной степени извлекаются Cu(II) и Ni(II), но в дальнейшем наблюдается подавление их сорбции ионами благородных металлов. Ионы Cd(II), Co(II), Zn(II), Mg(II) сорбентом со степенью модифицирования 0.5, а также ионы Cd(II), Co(II), Zn(II), Mg(II), Ni(II) сорбентом

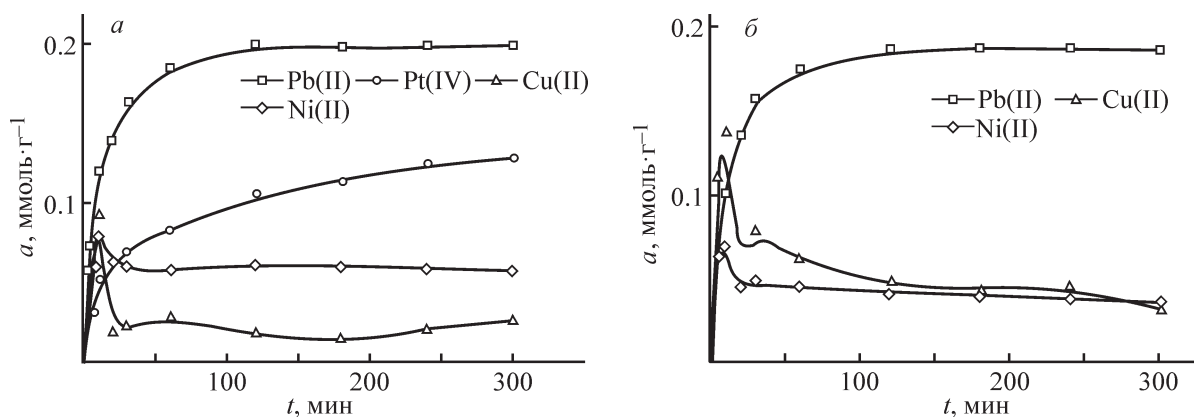


Рис. 3. Кинетические кривые сорбции Pd(II) и Pt(IV) в присутствии ионов переходных металлов полиаллиламином со степенью модифицирования сульфэтильными группами 0.5 (а) и 1.0 (б), сшитым эпихлоргидрином, pH 4.0.

Исходная концентрация ионов металлов 1·10⁻⁴ моль·л⁻¹.

со степенью модифицирования 1.0 в условиях эксперимента не извлекаются, поэтому соответствующие зависимости на рис. 3 не представлены.

Для обработки кинетических кривых сорбции Pd(II) и Pt(IV) сульфозетилованным полиаллиламином использовали кинетические модели сорбции: модели псевдопервого, псевдвторого порядка [22] и модели Еловича [23]. В результате математической обработки кинетических кривых определены следующие параметры: a_e — количество сорбированного металла на единицу массы сорбента в состоянии равновесия ($\text{ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$); k_1 — константа скорости сорбции модели псевдопервого порядка (мин^{-1}); k_2 — константа скорости сорбции модели псевдвторого порядка ($\text{г} \cdot \text{ммоль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$); α — начальная скорость сорбционного процесса ($\text{г} \cdot \text{ммоль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$); β — константа уравнения Еловича, соответствующая степени занятости поверхности сорбента и энергии активации хемосорбции ($\text{г} \cdot \text{ммоль}^{-1}$), а также значения коэффициентов детерминации r^2 (табл. 2). С использованием полученных параметров по формуле [24]

$$v = k^2 a_e^2 \quad (2)$$

рассчитаны значения начальной скорости сорбции Pt(IV) и Pd(II) v ($\text{ммоль} \cdot \text{мин}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$) сульфозетилованным полиаллиламином.

Установлено, что степень модифицирования сорбентов практически не влияет на значения равновесной сорбции, константы и начальной скорости сорбции Pd(II). Pt(IV) характеризуется существенно более низким значением начальной скорости сорбции по сравнению с Pd(II), что соотносится с общим видом соответствующих кинетических кривых сорбции (рис. 3, а). Это обстоятельство может объясняться более высокой кинетической инертностью образуемых в водных растворах комплексов Pt(IV) по сравнению с Pd(II) [25].

Сорбция Pt(IV) и Pd(II) сульфозетилованным полиаллиламином с разными величинами степени модифицирования в динамических условиях исследована как из индивидуальных, так и из многокомпонентных (рис. 4) растворов. Установлено, что в динамических условиях сохраняется закономерность уменьшения сорбции Pt(IV) с ростом степени модифицирования сорбента. При этом Pt(IV) сульфозетилованным полиаллиламином 1.0 в условиях эксперимента практически не извлекается, что является благоприятным обстоятельством с точки зрения достижения высокой селективности сорбции Pd(II). Несмотря на тот факт, что в статических условиях степень модифицирования сорбента не влияет на значения максимальной сорбции Pd(II) в условиях эксперимента, в динамических условиях емкость сульфозетилованного по-

Таблица 2

Кинетические параметры сорбции, полученные в результате обработки интегральных кинетических кривых сорбции ионов благородных металлов сульфозетилованным полиаллиламином при pH 4.0 с использованием кинетических моделей сорбции

| Используемая модель расчета | Параметр | Степень модифицирования сульфозетилованного полиаллиламина | | |
|-----------------------------|----------|--|--------------|--------------|
| | | 0.5 | | 1.0 |
| | | Pd(II) | Pt(IV) | Pd(II) |
| Псевдопервый порядок | k_1 | 0.07 | 0.04 | 0.08 |
| | a_e | 0.19 | 0.11 | 0.18 |
| | r^2 | 0.982 | 0.916 | 0.976 |
| Псевдвторой порядок | k_2 | 0.52 | 0.37 | 0.65 |
| | a_e | 0.21 | 0.13 | 0.19 |
| | v | 0.023 | 0.006 | 0.023 |
| | r^2 | 0.988 | 0.967 | 0.995 |
| Модель Еловича | α | 0.11 | 0.01 | 0.19 |
| | β | 32.6 | 40.7 | 30.2 |
| | r^2 | 0.936 | 0.994 | 0.962 |

Примечание. a_e — количество сорбированного металла на единицу массы сорбента в состоянии равновесия, $\text{ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$; k_1 — константа скорости сорбции модели псевдопервого порядка, мин^{-1} ; k_2 — константа скорости сорбции модели псевдвторого порядка, $\text{г} \cdot \text{ммоль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$; α — начальная скорость сорбционного процесса, $\text{г} \cdot \text{ммоль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$; β — константа уравнения Еловича, $\text{г} \cdot \text{ммоль}^{-1}$.

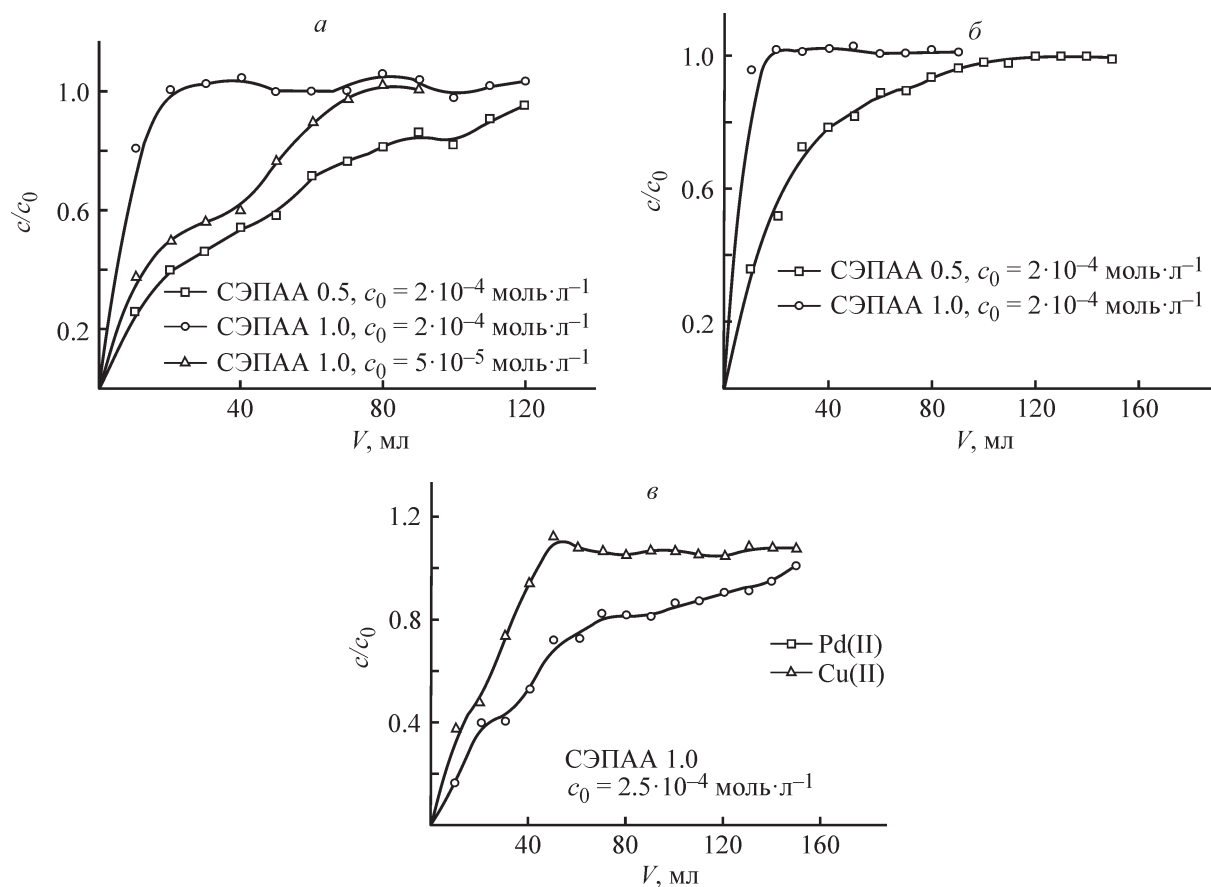


Рис. 4. Динамические выходные кривые сорбции ионов металлов Pd(II) (а), Pt(IV) (б), Pd(II), Cu(II) (в) в присутствии ионов Pt(IV), Ni(II), Co(II), Zn(II), Cd(II) и Mg(II) полиаллиламином со степенью модифицирования сульфоэтильными группами 0.5 и 1.0, сшитым эпихлоргидрином (СЭПАА 0.5 и СЭПАА 1.0 соответственно), из индивидуальных (а, б) и многокомпонентных (в) растворов.

c_0 — исходная концентрация ионов металлов (моль·л⁻¹), pH 4.0, масса сорбента 0.0100 г, скорость пропускания раствора 2 мл·мин⁻¹.

лиаллиламина по Pd(II) значительно уменьшается (табл. 3). На соответствующих выходных динамических кривых сорбции (рис. 4, а) отсутствует участок до проскока ионов металла в элюат. Показательно, что уменьшение исходной концентрации Pd(II) приводит к возрастанию значений динамической емкости

сульфоэтилированного полиаллиламина со степенью модифицирования 1.0 (табл. 3). Вышеперечисленные обстоятельства позволяют заключить, что преобладающим механизмом сорбции Pd(II) в динамическом режиме в отличие от статического является электростатическое взаимодействие хлоридных комплексов

Таблица 3

Значения динамической емкости сульфоэтилированного полиаллиламина по ионам благородных металлов, pH 4.0

| Сорбент | Исходная концентрация иона металла, моль·л ⁻¹ | Динамическая емкость, мкмоль·г ⁻¹ | |
|---------------------------------------|--|--|--------|
| | | Pd(II) | Pt(IV) |
| Сульфоэтилированный полиаллиламин 0.5 | 2·10 ⁻⁴ | 749 | — |
| | 1·10 ⁻⁴ | — | 215 |
| Сульфоэтилированный полиаллиламин 1.0 | 5·10 ⁻⁵ | 125 | — |
| | 2·10 ⁻⁴ | 36.9 | — |
| | 1·10 ⁻⁴ | — | 3.7 |

Примечание. «—» — в данных условиях сорбция рассматриваемых ионов металлов не исследовалась.

Таблица 4

Значения динамической емкости сульфозетилированного полиаллиламина со степенью модифицирования 1.0 по ионам благородных и переходных металлов при их совместном присутствии в растворе, pH 4.0

| Ион металла | Pt(IV) | Pd(II) | Cu(II) | Cd(II) | Co(II) | Mg(II) | Ni(II) | Zn(II) |
|--|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Динамическая емкость, мкмоль·г ⁻¹ | 17.8 | 84.5 | 39.3 | 32.7 | 33.7 | 27.3 | 36.1 | 38.0 |

ионов платиновых металлов с протонированными аминогруппами сорбента.

Установлено, что в динамических условиях, так же как и в статических, сульфозетилированный полиаллиламин со степенью модифицирования 1.0 в наибольшей степени извлекает Pd(II) (рис. 4, в; табл. 4). Однако ионы Pt(IV), Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II), Cd(II) и Mg(II) также в значительной степени извлекаются исследуемым сорбентом. Наименьшее мешающее влияние на сорбцию Pd(II) при этом оказывает Pt(IV). Вероятно, что в сорбцию сопутствующих ионов неблагородных металлов в данном случае вносит существенный вклад электростатическое взаимодействие с сульфогруппами в составе сорбента, которое протекает менее селективно по сравнению с комплексообразованием. Таким образом, для выбора условий, соответствующих большей селективности сорбции Pd(II) сульфозетилированным полиаллиламином со степенью модифицирования 1.0 в динамических условиях (кислотности раствора, скорости его пропускания, массы сорбента и т. д.), требуются дополнительные исследования. Тем не менее на данном этапе сорбент может быть рекомендован для селективного извлечения Pd(II) из многокомпонентных растворов в статических условиях.

Выводы

Установлено, что сорбенты на основе сульфозетилированного полиаллиламина в наибольшей степени извлекают Pd(II) из многокомпонентных растворов, содержащих Pd(II), Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II), Cd(II), Mg(II), Pt(IV), как в статических, так и в динамических условиях. Рост степени модифицирования сорбента сульфозетильными группами приводит к значительному уменьшению сорбции Pt(IV), что является благоприятным фактором с точки зрения достижения высокой селективности сорбции Pd(II). Показано, что сорбция ионов платиновых металлов в статических условиях протекает преимущественно по механизму комплексообразования, в динамических — электростатического взаимодействия их хлоридных комплексов с протонированными аминогруппами сорбента. Показана перспективность использования

сорбента с наибольшей степенью модифицирования для селективного концентрирования Pd(II) из растворов сложного состава.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (Russian Science Foundation) № 21-73-00052, <https://rscf.ru/project/21-73-00052/>

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

Л. М. к. Алифханова провела исследование селективности сорбции ионов благородных металлов сульфозетилированным полиаллиламином в статических условиях; К. Я. Кузнецова провела исследование селективности сорбции ионов благородных металлов сульфозетилированным полиаллиламином в динамических условиях; Л. К. Неудачина и Ю. С. Петрова изучили кинетику сорбции ионов металлов исследуемыми сорбентами и провели математическую обработку кинетических кривых; Е. О. Землякова и А. В. Пестов синтезировали исследуемые сорбенты.

Информация об авторах

Алифханова Латифа Махир кызы,
РИНЦ: SPIN-код: 3939-1502, AuthorID: 1080297
Петрова Юлия Сергеевна, к.х.н.,
РИНЦ: SPIN-код: 1741-6237, AuthorID: 694965
Кузнецова Ксения Ярославовна,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0857-1567>
Землякова Екатерина Олеговна,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6067-2509>
Пестов Александр Викторович, к.х.н.,
РИНЦ: AuthorID: 151888
Неудачина Людмила Константиновна, к.х.н.,
РИНЦ: SPIN-код: 9941-2874, AuthorID: 50889

Список литературы

- [1] Pestov A. V., Privar Yu. O., Mekhaev A. V., Fedorets A. N., Ezhikova M. A., Kodess M. I., Bratskaya S. Yu. A new approach to the green synthesis of imidazole-containing polymer ligands and cryogels // *Eur. Polym. J.* 2019. V. 115. P. 356–363. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.03.049>
- [2] Bratskaya S., Privar Yu., Ustinov A., Azarova Yu., Pestov A. Recovery of Au(III), Pt(IV), and Pd(II) using pyridylethyl-containing polymers: Chitosan derivatives vs synthetic polymers // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2016. V. 55. N 39. P. 10377–10385. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b01376>
- [3] Lee J., Kurniawan, Hong H., Chung K. W., Sookyoung K. Separation of platinum, palladium and rhodium from aqueous solutions using ion exchange resin: A review // *Sep. Purif. Technol.* 2020. V. 246. ID 116896. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116896>
- [4] Алифханова Л. М. к., Кузнецова К. Я., Марчук А. А., Петрова Ю. С., Пестов А. В., Неудачина Л. К. Особенности сорбционного концентрирования ионов благородных металлов сульфоэтилированными аминополимерами // *ЖНХ.* 2021. Т. 66. № 6. С. 814–821 [Alifkhanova L. M. k., Kuznetsova K. Ya., Marchuk A. A., Petrova Yu. S., Pestov A. V., Neudachina L. K. Features of sorption preconcentration of noble metal ions with sulfoethylated amino polymers // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. N 6. P. 909–915. <https://doi.org/10.31857/S0044457X21060027>]
- [5] Alifkhanova L. M. k., Lopunova K. Ya., Pestov A. V., Zemlyakova E. O., Kondratovich O. V., Petrova Yu. S., Neudachina L. K. Sulfoethylated poly(allylamine) — a new highly selective sorbent for removal of silver(I) ions in the presence of copper(II) ions // *Sep. Sci. Technol.* 2021. V. 56. N 8. P. 1303–1311. <https://doi.org/10.1080/01496395.2020.1781175>
- [6] Мархол М. Ионообменники в аналитической химии. Свойства и применение в неорганической химии. В 2 ч. Ч. 1 / Пер. с англ. под ред. к.х.н. О. П. Швоевой. М.: Мир, 1985. С. 41 [Marhol M. Ion exchangers in analytical chemistry. Prague, 1982].
- [7] Gandhi M. R., Yamada M., Kondo Y., Shibayama A., Hamada F. p-Sulfonatothiocalix[6]arene-impregnated resins for the sorption of platinum group metals and effective separation of palladium from automotive catalyst residue // *J. Ind. Eng. Chem.* 2015. V. 30. P. 20–28. <https://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2015.04.024>
- [8] Nikoloski A. N., Ang K. L., Li D. Recovery of platinum, palladium and rhodium from acidic chloride leach solution using ion exchange resins // *Hydrometallurgy.* 2015. V. 152. P. 20–32. <https://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.12.006>
- [9] Miroshnichenko A. A. Sorption recovery of platinum metals from compound solutions // *Procedia Eng.* 2016. V. 152. P. 8–12. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.07.607>
- [10] Кононова О. Н., Дуба Е. В., Шнайдер Н. И., Поздняков И. А. Ионнообменное извлечение платины(IV) и палладия(II) из солянокислых растворов // *ЖПХ.* 2017. Т. 90. № 8. С. 1007–1013 [Kononova O. N., Duba E. V., Shneider N. I., Pozdnyakov I. A. Ion exchange extraction of platinum(IV) and palladium(II) from hydrochloric acid solutions // *Russ. J. Appl. Chem.* 2017. V. 90. N 8. P. 1239–1245. <https://doi.org/10.1134/S1070427217080080>]
- [11] Pinto J., Lopes C. B., Henriques B., Couto A. F., Ferreira N., Carvalho L., Costa M., Torres J. M. P., Vale C., Pereira E. Platinum-group elements sorption by living macroalgae under different contamination scenarios // *J. Environ. Chem. Eng.* 2021. V. 9. ID 105100. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105100>
- [12] Ramakul P., Yanachawakul Y., Leepipatpiboon N., Sunsandee N. Biosorption of palladium(II) and platinum(IV) from aqueous solution using tannin from Indian almond (*Terminalia catappa* L.) leaf biomass: Kinetic and equilibrium studies // *Chem. Eng. J.* 2012. V. 193–194. P. 102–111. <https://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.04.035>
- [13] Petrova Yu. S., Pestov A. V., Usoltseva M. K., Kapitanova E. I., Neudachina L. K. Methods for correction of selectivity of N-(2-sulfoethyl) chitosan-based materials towards platinum(IV) and palladium(II) ions // *Sep. Sci. Technol.* 2019. V. 54. N 1. P. 42–50. <https://doi.org/10.1080/01496395.2018.1505912>
- [14] Asere T. G., Mincke S., Folens K., Bussche F. V., Lapeire L., Verbeken K., Voort P. V. D., Tessema D. A., Laing G. D., Stevens C. V. Dialdehyde carboxymethyl cellulose cross-linked chitosan for the recovery of palladium and platinum from aqueous solution // *React. Funct. Polym.* 2019. V. 141. P. 145–154. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2019.05.008>
- [15] Chassary P., Thierry V., Marciano J. S., Macaskie L. E., Guibal E. Palladium and platinum recovery from bicomponent mixtures using chitosan derivatives // *Hydrometallurgy.* 2005. V. 76. P. 131–147. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2004.10.004>
- [16] Guibal E., Sweeney N. V. O., Zikan M. C., Vincent T., Tobin J. M. Competitive sorption of platinum and palladium on chitosan derivatives // *Int. J. Biol. Macromol.* 2001. V. 28. P. 401–408. [https://doi.org/10.1016/s0141-8130\(01\)00130-1](https://doi.org/10.1016/s0141-8130(01)00130-1)
- [17] Ricoux Q., Bocokic V., MERICQ J. P., Bouyer D., Zutphen S. V., Faur C. Selective recovery of palladium using an innovative functional polymer containing phosphine oxide // *Chem. Eng. J.* 2015. V. 264. P. 772–779. <https://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.11.139>
- [18] Prozorova G., Kuznetsova N., Shaulina L., Bolgova Yu., Trofimova O., Emel'yanov A., Pozdnyakov A. Synthesis and sorption activity of novel cross-linked 1-vinyl-1,2,4-triazole-(trimethoxysilyl)methyl-2-methacrylate

- copolymers // *J. Organomet. Chem.* 2020. V. 916. ID 121273.
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2020.121273>
- [19] *Rasoulzadeh H., Sheikhmohammadi A., Abtah M., Roshan B., Jokar R.* Eco-friendly rapid removal of palladium from aqueous solutions using alginate-diatomite magnano composite // *J. Environ. Chem. Eng.* 2021. V. 9. ID 105954.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105954>
- [20] *Wang Z., Kang S. B., Won S. W.* Selective adsorption of palladium(II) from aqueous solution using epichlorohydrin crosslinked polyethylenimine-chitin adsorbent: Batch and column studies // *J. Environ. Chem. Eng.* 2021. V. 9. ID 105058.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105058>
- [21] *Ruiz M., Sastre A. M., Guibal E.* Palladium sorption on glutaraldehyde-crosslinked chitosan // *React. Funct. Polym.* 2000. V. 45. P. 155–173.
[https://doi.org/10.1016/S1381-5148\(00\)00019-5](https://doi.org/10.1016/S1381-5148(00)00019-5)
- [22] *Ho Y. S., McKay G.* Pseudo-second order model for sorption processes // *Process Biochem.* 1999. V. 34. N 5. P. 451–465.
[https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5)
- [23] *Ho Y. S., Ng J. C. Y., McKay G.* Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: Review // *Sep. Purific. Methods.* 2000. V. 29. N 2. P. 189–232.
<https://doi.org/10.1081/SPM-100100009>
- [24] *Ozacar M., Sengil I. A.* A kinetic study of metal complex dye sorption onto pine sawdust // *Process Biochem.* 2005. V. 40. N 2. P. 565–572.
<https://doi.org/10.1016/j.procbio.2004.01.032>
- [25] *Петрухин О. М., Мясоедова Г. В., Малофеева Г. И.* Химические методы разделения и концентрирования. М.: КомКнига, 2005. С. 176–177.
-