Журнал прикладной химии. 2021. Т. 94. Вып. 4 УДК 54.057:543.054

ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ АМИНОАЛКИЛЬНОЙ ГРУППЫ ПОЛИСИЛОКСАНА НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ ЕГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С ИОНАМИ МЕТАЛЛОВ

© А. С. Холмогорова[1], Е. А. Федосеева[1], Л. К. Неудачина[1], В. А. Осипова[2], А. В. Пестов[1,2]**

[1] Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, 620026, г. Екатеринбург, ул. Куйбышева, д. 48а
[2] Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН, 620990, г. Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, д. 22,
E-mail: *kholmoghorovaa@mail.ru; **pestov@ios.uran.ru

Поступила в Редакцию 23 декабря 2019 г.
После доработки 13 января 2021 г.
Принята к публикации 9 февраля 2021 г.

Методом золь-гель синтеза получены полисилоксаны, содержащие нехелатирующие 3-аминопропильные и хелатирующие N-(2-аминоэтил)-3-аминопропильные группы со степенью функционализации 28 и 24% соответственно. Полученные полисилоксаны продемонстрировали сравнимую активность при сорбции ионов Pd(II), Pt(IV), Fe(III), Cd(II), Zn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Mn(II), Pb(II), Ca(II) и Mg(II) из модельных многокомпонентных растворов. Показано, что при pH < 3 3-аминопропилполисилоксан селективно извлекает ионы платиноидов. Хелатирующий характер N-(2-аминоэтил)-3-аминопропильных групп приводит к уменьшению селективности взаимодействия с ионами Pd(II), но увеличивает аффинность к ионам Fe(III), Ni(II) и Cu(II). Динамический вариант концентрирования позволяет добиться количественного извлечения Pd(II) и Pt(IV) и практически полного элюирования ионов металлов с поверхности сорбента.

Ключевые слова: *модифицированные полисилоксаны; благородные металлы; селективная сорбция*
DOI: 10.31857/S0044461821040071

Металлы платиновой группы широко применяются в различных отраслях промышленности. Бушвельдский комплекс и Норильский рудный район являются двумя основными месторождениями платиноидов, содержание ценных компонентов в добываемых рудах невелико и достигает в среднем величины 3 г·т$^{-1}$. Особенностью такого рода сырья является не только низкое количество платиновых металлов, но и высокая доля сопутствующих компонентов, таких как сульфиды меди, свинца, цинка, железа, никеля и ряда других металлов.

В процессе анализа рудных конгломератов и выделения платиновых металлов необходимо проводить удаление матричных компонентов пробы, поскольку существующие методы определения в ряде случаев обладают недостаточной чувствительностью и селективностью. Для этой цели описано применение таких методов, как экстракция, осаждение, отгонка и др., однако наиболее перспективным является сорбционный метод концентрирования, преимуществами которого являются возможность многократного применения сорбционного материала, легкость разделения фаз и многообразие используемых сорбентов.

Особую группу сорбентов составляют так называемые гибридные материалы, к которым относятся сорбенты с кремнийорганической матрицей, на поверхности которой ковалентно закреплены донорные группы селективных органических реагентов. Такие сорбенты обладают химической стойкостью, механической прочностью, термостабильностью и высокой скоростью массообмена [1]. Возможность закрепления различных по составу и структуре функциональных групп позволяет контролировать селективные свойства сорбционных материалов. Для синтеза гибридных материалов применим современный золь-гель метод, который позволяет получать

мезопористые сорбенты с высокопористой поверхностью и концентрацией функциональных групп до 3.0 ммоль·г$^{-1}$ [2, 3]. Данным методом получены полисилоксаны с концентрациями привитых 3-аминопропильных, тиомочевинных и дитиооксамидных групп, которые более чем в 10 раз превышают содержание этих групп в аналогичных силикагелях [4–8].

Полисилоксаны, модифицированные нехелатирующими N- и N,S-содержащими группами, показали высокую эффективность в извлечении ионов свинца, висмута и ряда переходных металлов, в том числе платиноидов, из индивидуальных и многокомпонентных растворов [4, 9]. Предполагается, что закрепление на поверхности полисилоксановой матрицы хелатирующих фрагментов будет способствовать получению высокоселективных сорбентов по отношению к сорбции благородных металлов.

Цель работы — установление влияния строения пендантных групп (с хелатирующими и нехелатирующими свойствами) N-модифицированных полисилоксанов на характер взаимодействия их с ионами палладия(II) и платины(IV) в модельных многокомпонентных растворах, содержащих ионы 3d-металлов и ионы солей жесткости.

Экспериментальная часть

В работе использовали тетраэтоксисилан (98.0%), 3-аминопропилтриэтоксисилан (98.0%) и 2-аминоэтил-3-аминопропилтриэтоксисилан (98.0%) (все — AlfaAesar) без дополнительной очистки. Степень функционализации рассчитывали из данных C,H,N-анализа, который проводили на автоматическом анализаторе PE 2400 (Perkin Elmer); содержание кремния определяли гравиметрическим методом, весовая форма — SiO_2.

Синтез 3-аминопропилполисилоксана проводили путем порционного добавления к смеси 8.32 г тетраэтоксисилана и 4.42 г 3-аминопропилтриэтоксисилана при 0°C 1.98 см^3 дистиллированной воды. Полученный гель измельчали и сушили при 100°C 24 ч. Полученный продукт промывали водой и повторно сушили при 100°C до постоянной массы. Состав продукта (мас%): C — 13.14, N — 4.87, H — 3.17, Si — 34.66. Концентрация привитых групп — 3.48 ммоль·г$^{-1}$.

Для синтеза N-(2-аминоэтил)-3-аминопропилполисилоксана к смеси 8.53 г тетраэтоксисилана и 3.92 г 2-аминоэтил-3-аминопропилтриэтоксисилана при 0°C порционно добавляли смесь 1.98 см^3 воды и 4 см^3 метанола (х.ч., ООО «НПК Криохром»). Реакционную массу выдерживали при 25°C 12 ч, затем полученный гель измельчали и сушили при 100°C 24 ч, промывали дистиллированной водой и повторно сушили при 100°C до постоянной массы. Состав продукта (мас%): C — 17.00, N — 7.85, H — 4.05, Si — 32.12. Концентрация привитых групп — 2.80 ммоль·г$^{-1}$.

Для подтверждения строения синтезированных образцов использовали ИК-Фурье-спектры, полученные на спектрометре Nicolet iS10 (Thermo Scientific) с применением приставки нарушенного полного внутреннего отражения.

Растворы $Ca(NO_3)_2$, $Mg(NO_3)_2$, $Pb(NO_3)_2$, $Cd(NO_3)_2$ (АО «Химреактивснаб»), $Zn(NO_3)_2$, $Co(NO_3)_2$, $Ni(NO_3)_2$, $Cu(NO_3)_2$ (ООО «Интерхим»), $Fe(NO_3)_3$ и $Mn(NO_3)_2$ (АО «Вектон») концентрацией 10^{-2} моль·дм$^{-3}$ готовили путем растворения навесок соответствующих безводных реактивов квалификации х.ч. в деионизованной воде. Растворы Pt(IV) и Pd(II) концентрацией 10^{-2} моль·дм$^{-3}$ готовили из соответствующих стандартных образцов ГСО 8431–2003, ГСО 8432–2003 (ОАО «Иргиредмет») путем разбавления в деионизованной воде.

Аммиачно-ацетатный буферный раствор готовили путем смешивания необходимых количеств водного 0.1 моль·дм$^{-3}$ раствора NH_3 (приготовлен из концентрированного раствора аммиака, х.ч., ООО «СигмаТек») и концентрированной CH_3COOH (х.ч., ООО «СигмаТек»), при необходимости добавляли 1 моль·дм$^{-3}$ раствор HCl (приготовлен из соляной кислоты ГОСТ 14261–44, х.ч., АО «Химреактивснаб»).

Раствор тиомочевины (ПО «УфаХимПроект») концентрацией 1% в 1 моль·дм$^{-3}$ HCl готовили путем растворения навески реактива квалификации х.ч. в растворе кислоты.

Определение концентрации ионов металлов при совместном присутствии в растворах проводили методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой iCAP 6500 Duo (Thermo Scientific).

Селективные свойства синтезированных полисилоксанов изучали методом ограниченного объема. К навеске сорбента приливали сорбционный раствор с фиксированным значением кислотности среды и содержащий исследуемые ионы металлов; систему оставляли при переменном перемешивании в течение 48 ч. По прошествии указанного времени раствор фильтровали и определяли в нем концентрацию ионов металлов.

Сорбционный раствор с фиксированным значением кислотности среды и содержащий все исследуемые ионы металлов пропускали через концентрирующий патрон ДИАПАК (ЗАО «БиоХимМак»), заполненный модифицированным полисилоксаном, со скоростью

2 см^3·мин$^{-1}$. Фильтрат на выходе из патрона собирали и определяли в нем содержание ионов металлов методом атомно-эмиссионной спектроскопии.

Для элюирования ионов металлов с поверхности полисилоксана сорбент после сорбции промывали деионизованной водой. Солянокислый раствор тиомочевины нагревали до 60–70°C и пропускали 30 см^3 через патрон с сорбентом со скоростью 1 см^3·мин$^{-1}$. Элюат собирали и определяли в нем содержание ионов металлов методом атомно-эмиссионной спектроскопии.

Количество сорбированных ионов металлов на единицу массы сорбента рассчитывали по формуле

$$a = \frac{(c_0 - c)V}{Mm},$$

где a — количество сорбированного иона металла (ммоль·г$^{-1}$), c_0 и c — концентрации иона металла в водной фазе до и после сорбции соответственно (мг·дм$^{-3}$), V — объем сорбционного раствора (дм$^{-3}$), M — молярная масса металла (г·моль$^{-1}$), m — масса навески сорбента (г).

Обсуждение результатов

Аминосодержащие полисилоксаны получали гидролизом алкоксисиланов в условиях метода золь-гель синтеза (см. схему). Полученные в ходе синтеза сорбенты — 3-аминопропилполисилоксан и N-(2-аминоэтил)-3-аминопропилполисилоксан — представляют собой порошкообразные вещества, состоящие из частиц сферической формы, от белого до светло-желтого цвета. Степень функционализации составила 28 и 24% соответственно.

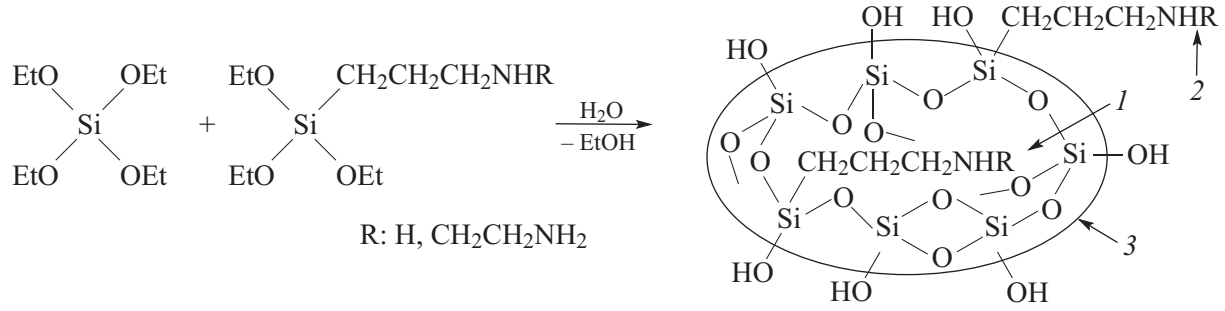
В ходе реакции совместного гидролиза тетраэтоксисилана и 3-аминопропилтриэтоксисилана получен сорбент — 3-аминопропилполисилоксан с концентрацией привитых аминопропильных групп, более чем в 10 раз превышающей данные в известных литературных источниках [8, 10]. Рассчитанное по данным элементного анализа численное значение 3.48 ммоль·г$^{-1}$ дает информацию о количестве функциональных групп, находящихся во всем объеме сорбента.

Поверхностное содержание 3-аминопропильных и N-(2-аминоэтил)-3-аминопропильных групп определено методом обратного потенциометрического титрования и составило 2.80 ± 0.88 ммоль·г$^{-1}$ для 3-аминопропилполисилоксана и 1.82 ± 0.91 ммоль·г$^{-1}$ для N-(2-аминоэтил)-3-аминопропилполисилоксана. В ходе синтеза одновременно с процессом модифицирования происходит формирование полисилоксановой матрицы, в результате чего привитые группы располагаются как внутри, так и на поверхности частиц сорбента (см. схему), и лишь часть функциональных групп от общего количества закрепленных органических фрагментов доступна для дальнейшего взаимодействия.

На ИК-спектрах 3-аминопропилполисилоксана и N-(2-аминоэтил)-3-аминопропилполисилоксана (рис. 1) присутствуют полосы поглощения при 1044–1048 см$^{-1}$, которые соответствуют валентным колебаниям мостиковых Si—O—Si (силоксановых) связей в матрице. Полосы с низкой интенсивностью при 1588–1599 см$^{-1}$ и более интенсивные при 788–793 см$^{-1}$ соответствуют деформационным колебаниям связи N—H в первичной аминогруппе. Характеристические полосы валентных асимметричных и симметричных колебаний CH_2-групп наблюдаются при 2943 и 2879 см$^{-1}$ соответственно. Полоса поглощения в спектре N-(2-аминоэтил)-3-аминопропилполисилоксана при 1454 см$^{-1}$ соответствует колебаниям связи N–H во вторичной аминогруппе. Полученные результаты подтверждают структуру синтезированных продуктов (см. схему).

Исследование сорбционных свойств модифицированных полисилоксанов проводили из многокомпо-

Схема реакции сополиконденсации тетраэтоксисилана с аминосодержащим силаном и предполагаемая структура частицы полученных продуктов



1 — аминогруппы, недоступные для взаимодействия; *2* — аминогруппы, доступные для взаимодействия; *3* — поверхность частицы.

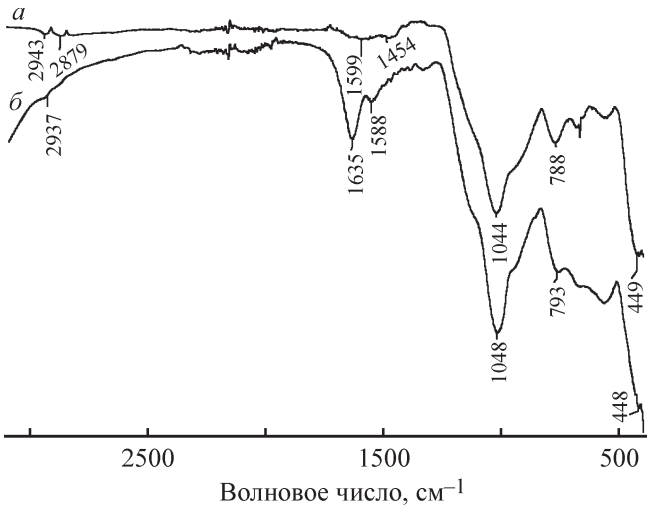


Рис. 1. ИК-спектры нарушенного полного внутреннего отражения.

а — N-(2-аминоэтил)-3-аминопропилполисилоксан, *б* — 3-аминопропилполисилоксан.

нентных растворов с концентрацией ионов металлов 10^{-4} моль·дм$^{-3}$ (рис. 2).

Наибольшая степень извлечения Pd(II) и Pt(IV) на исследуемых сорбентах наблюдается в сильнокислой среде. Необходимо отметить, что в таких условиях на аминированном полисилоксане практически полностью подавляется сорбция ионов неблагородных металлов, что свидетельствует о возможности селективного выделения платиновых металлов из сорбционной системы.

Кривая сорбции Fe(III) имеет локальный максимум при pH 6. Ион металла образует комплексные соединения с ацетат-ионом ($\lg\beta_3 = 8.7$) [11], этот факт объясняет низкую степень извлечения Fe(III) в кислой среде. Низкая степень извлечения иона металла при pH 7 обусловлена гидролизом Fe(III), о чем свидетельствуют значения концентраций металла в растворе сравнения, определенные методом атомно-эмиссионной спектроскопии. Сорбция других p- и d-металлов происходит преимущественно в интервале pH 5–8. Данные закономерности можно рассмотреть с точки зрения механизма сорбционного процесса.

В кислой среде, создаваемой с помощью соляной кислоты, происходит протонирование донорных атомов азота в функциональных группах 3-аминопропилполисилоксана и N-(2-аминоэтил)-3-аминопропилполисилоксана и последующий ионный обмен, приводящий к связыванию сорбентом анионных хлоридных комплексов Pd(II) и Pt(IV). Извлечение ионов металлов в слабокислой и слабощелочной средах происходит по механизму комплексообразования: с уменьшением кислотности раствора протонирование атомов азота аминопропильной и аминоэтиламинопропильной групп уменьшается, в результате чего координация с ионами металлов облегчается и сорбция повышается. Дальнейшее повышение pH сорбционного раствора приводит к падению степени извлечения всех ионов металлов, что может быть связано с образованием аммиачных комплексов. Значения констант устойчивости аммиачных комплексов с ионами d-металлов находятся в интервале 10^8–10^{10}, за исключением Co(II), у которого константы устойчивости несколько ниже (10^2–10^5) [12]. Для ионов металлов платиновой группы это значение может достигать 10^{30}–10^{35} [11]. Кроме вышеуказанных механизмов в кислой среде возможен двойной механизм сорбции — связывание ионов металлов функциональными группами за счет ионного обмена с последующим образованием координационных связей в фазе сорбента [13].

Эффективная сорбция ионов металлов на N-(2-аминоэтил)-3-аминопропилполисилоксане по сравнению с 3-аминопропилполисилоксаном протекает в более кислой области pH, что свидетельствует об образовании более прочных соединений на поверхности сорбента, вероятно, из-за влияния хелатного эффекта. Однако это приводит к совместному извлечению большинства исследуемых ионов металлов и отсутствию селективной сорбции Pd(II) и Pt(IV).

Для оценки возможности избирательного концентрирования ионов платиновых металлов выбраны сорбент — 3-аминопропилполисилоксан и динамический режим сорбции, который характеризуется существенно более высокими значениями коэффициента селективности сорбции и степени извлечения аналита по сравнению со статическим методом концентрирования [14, 15]. Высокая скорость концентрирования и подготовки пробы к анализу — основные преимущества сорбции в динамическом варианте, которые позволяют уменьшить расход реагентов, материальные и временные затраты [16].

При pH 1 на кривых сорбции платиноидов (рис. 3) наблюдается проскок сорбируемых ионов только после пропускания 50 см^3 исследуемого раствора, что говорит о количественном извлечении платиновых металлов и о возможности рассчитать значение динамической обменной емкости до проскока, которое определяет возможность применения сорбционного материала для аналитических целей. Значения динамической емкости для 3-аминопропилполисилоксана по ионам Pd(II) и Pt(IV) достигают величины 0.124 и 0.099 ммоль·г$^{-1}$ соответственно при исходных концентрациях $c_{m(\mathrm{Pd})} = 10.5$ мг·дм$^{-3}$, $c_{m(\mathrm{Pt})} = 15.5$ мг·дм$^{-3}$.

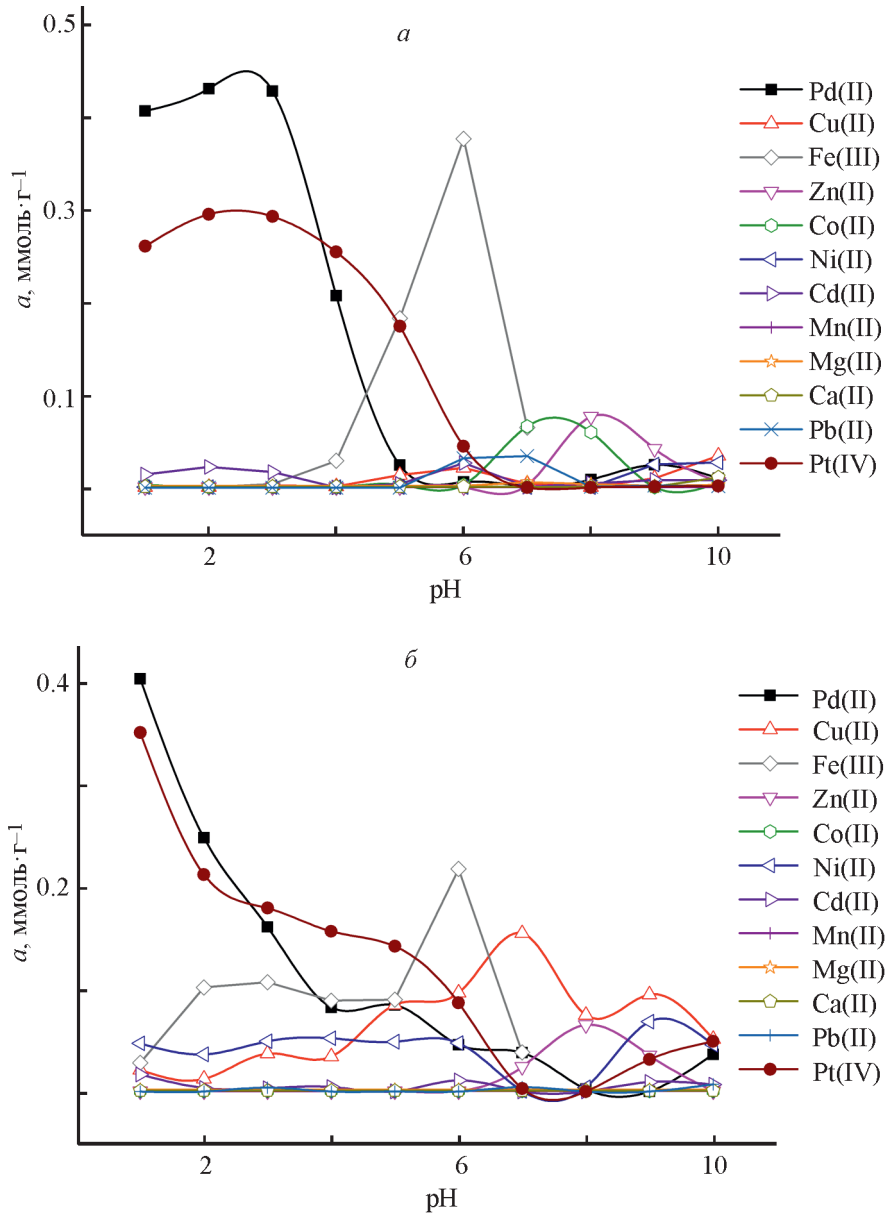


Рис. 2. Влияние кислотности среды на сорбцию ионов металлов из многокомпонентной системы. Аммиачно-ацетатный буферный раствор, концентрация ионов металлов 10^{-4} моль·дм$^{-3}$, масса сорбента 0.01 г. *а* — 3-аминопропилполисилоксан, *б* — N-(2-аминоэтил)-3-аминопропилполисилоксан.

Авторами работ [17, 18] установлено, что силикагели, модифицированные производными тиомочевины, характеризуются значениями обменной емкости по ионам Pd(II) и Pt(IV) 0.141 и 0.07 ммоль·г$^{-1}$ ($c_{m(\mathrm{Pd})}$ = 10.0 мг·дм$^{-3}$, $c_{m(\mathrm{Pt})}$ = 200.0 мг·дм$^{-3}$) соответственно. Величина динамической обменной емкости до проскока модифицированного силикагеля по ионам Pd(II) несколько выше, чем у 3-аминопропилполисилоксана, однако необходимо учитывать, что авторы [18] осуществляли сорбцию из раствора индивидуального иона металла, а не из многокомпонентной системы.

Степень извлечения платиновых металлов изменяется в зависимости от кислотности среды (рис. 4). В интервале pH 1–3 происходит групповое извлечение ионов платиноидов (рис. 3, 4), однако при варьировании кислотности среды изменяется степень извлечения и характер сорбции, происходит частичное разделение Pd(II) и Pt(IV). Степень извлечения Pt(IV) остается практически неизменной, в то время как сорбция Pd(II) возрастает с уменьшением значения pH. Сорбция этого металла из раствора в ряде случаев выше, чем Pt(IV), это может быть связано с взаимодействием ионов платиновых металлов с хлорид-ио-

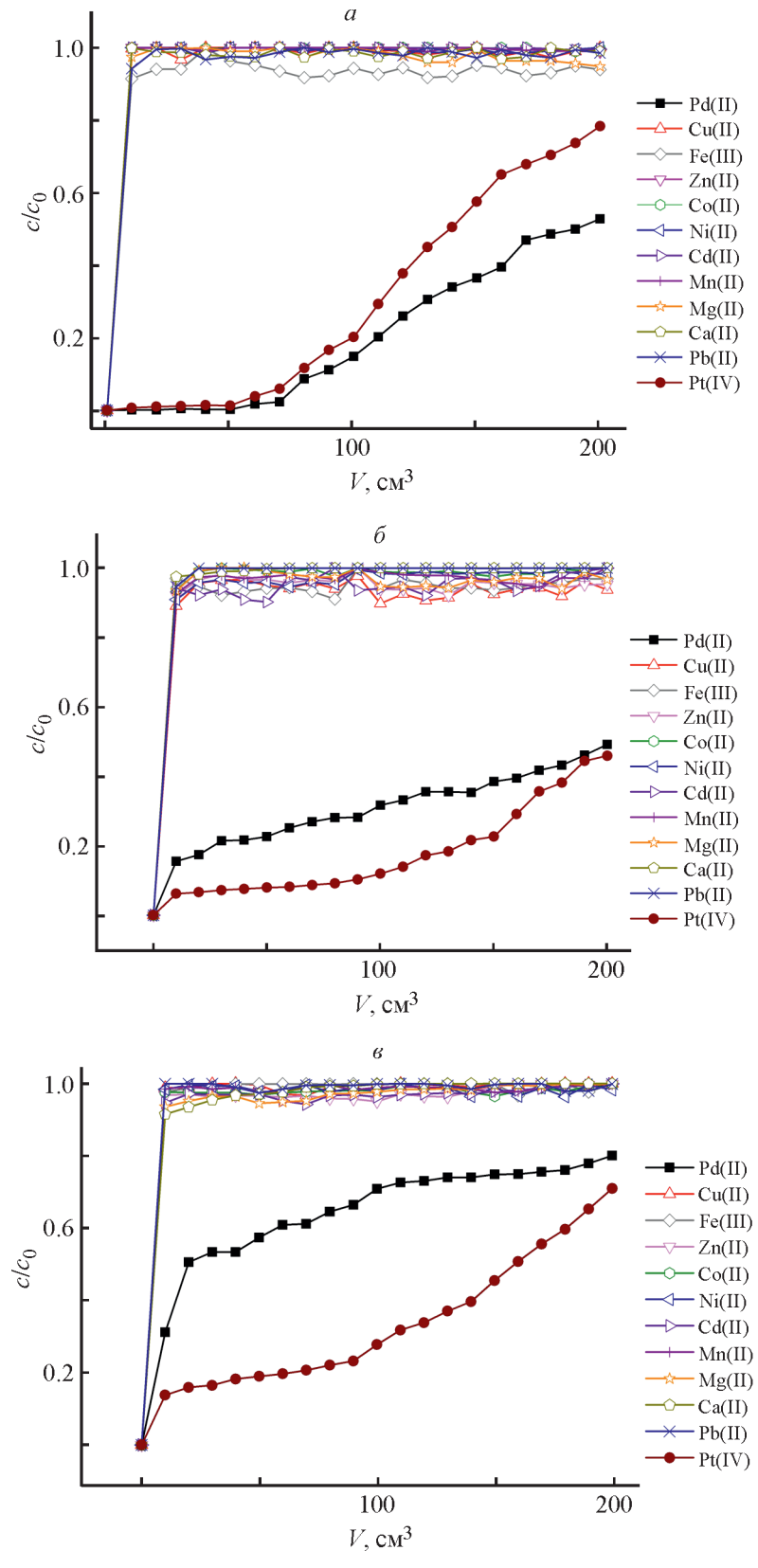


Рис. 3. Динамические выходные кривые сорбции ионов металлов из многокомпонентного раствора при pH 1.0 (*а*), pH 2.0 (*б*), pH 3.0 (*в*).

Скорость пропускания 2 см^3·мин$^{-1}$, концентрация ионов металлов 10^{-4} моль·дм$^{-3}$, масса сорбента 0.01 г.

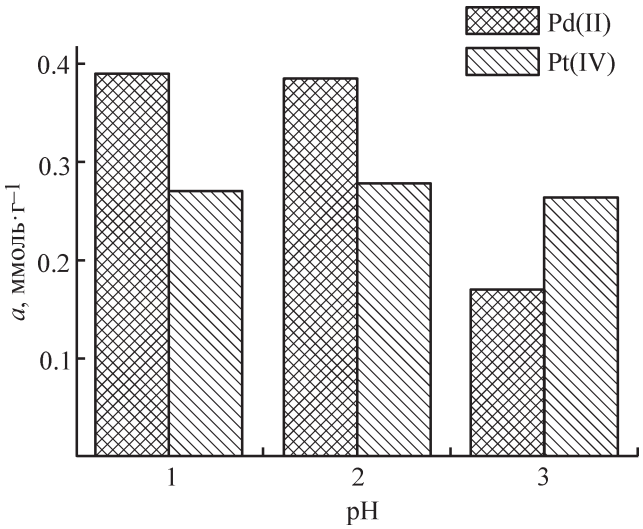


Рис. 4. Диаграмма зависимости сорбционной емкости 3-аминопропилполисилоксана по ионам Pd(II) и Pt(IV) от кислотности среды.

нами в сорбционном растворе. В хлоридных системах Pt(IV) образует кинетически инертные и устойчивые комплексы состава $[PtCl_{6-n}(H_2O)_n]_{n-2}$, комплексные ионы Pd(II) характеризуются лабильностью и более низкими значениями констант равновесия [6, 19]. Общая константа устойчивости $[PtCl_6]^{2-}$ достигает $7.9 \cdot 10^{33}$ ($c_{Cl^-} > 1.0$ моль·дм$^{-3}$), данное значение для $[PdCl_4]^{2-}$ — $1.3 \cdot 10^{11}$ [6, 19]. Удерживание Pt(IV) в растворе в виде хлоридных комплексов приводит к ее более низкой сорбции по сравнению с Pd(II) на поверхности полисилоксана, модифицированного аминопропильными группами. Степень извлечения ионов платиноидов уменьшается при pH 3, что связано с введением в исследуемую систему аммиака. Следовательно, для наиболее полного и селективного извлечения платиновых металлов необходимо осуществлять сорбцию в динамическом варианте при pH 1–2.

Необходимо отметить, что динамические выходные кривые сорбции платиновых металлов не выходят на область насыщения (рис. 3). Тем не менее рассчитаны значения динамической обменной емкости 3-аминопропилполисилоксана при pH 1 в условиях максимального поглощения: 0.392 ммоль·г$^{-1}$ по ионам Pd(II) и 0.271 ммоль·г$^{-1}$ по ионам Pt(IV), по ионам неблагородных металлов значение емкости не превышает 0.010 ммоль·г$^{-1}$.

Удаление сорбированного вещества с поверхности сорбционного материала является определяющим фактором экономической и практической эффективности всего сорбционно-десорбционного цикла. Выбор метода регенерации зависит от свойств сорбента и сорбированного вещества, глубины очистки и технико-экономических показателей. Для элюирования ионов платиноидов зачастую используют растворы низкомолекулярных лигандов [20, 21]. В настоящей работе в качестве элюента выбран горячий 1%-ный раствор тиомочевины в 1 моль·дм$^{-3}$ соляной кислоте.

Степени элюирования Pd(II) и Pt(IV) с поверхности сорбентов достаточно велики (более 80%), что объясняется образованием высокоустойчивых тиомочевинных комплексов. Для того чтобы добиться более высокой степени десорбции ионов металлов с поверхности 3-аминопропилполисилоксана, возможно проведение повторного цикла десорбции, а также увеличение температуры и концентрации элюента.

Выводы

В статических условиях совместное извлечение Pd(II) и Pt(IV) на 3-аминопропилполисилоксане и N-(2-аминоэтил)-3-аминопропилполисилоксане осуществляется при pH 1–3, при этом сорбция других d- и p-металлов незначительна. Сорбент с хелатирующими группами отличается образованием на его поверхности химически прочных соединений с ионами металлов, однако сам процесс сорбции характеризуется низкой селективностью извлечения Pd(II) и Pt(IV).

Использование динамического варианта сорбции позволило добиться избирательного извлечения ионов платиноидов на аминированном полисилоксане из многокомпонентной системы и отделения их от сопутствующих неблагородных металлов. Однократное воздействие солянокислого раствора тиомочевины на свежие слои сорбированного металла приводит к элюированию Pd(II) и Pt(IV) более чем на 80%, что свидетельствует о возможности повторного использования сорбента.

Благодарности

Авторы выражают благодарность к. х. н., доценту кафедры аналитической химии и химии окружающей среды УрФУ М. В. Морозовой за проведение анализа сорбционных растворов на атомно-эмиссионном спектрометре iCAP 6500 Duo.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке постановления № 211 Правительства Российской Федерации, контракт № 02.A03.21.0006. Синтез со-

рбентов осуществляли в рамках государственного задания Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органического синтеза им. И. Я. Постовского Уральского отделения РАН (темы АААА-А19-119012490006-1 и АААА-А19-119012290117-6).

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

А. В. Пестов и В. А. Осипова разработали способ синтеза исследуемых сорбентов, синтезировали образцы и провели их аттестацию; А. С. Холмогорова и Е. А. Федосеева провели ряд сорбционных экспериментов и исследовали свойства синтезированных сорбентов, совместно с Л. К. Неудачиной участвовали в обработке полученных результатов.

Информация об авторах

Пестов Александр Викторович, к.х.н., доцент, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-4270-3041

Холмогорова Анастасия Сергеевна, к.х.н., ORCID: https://orcid.org/0000-0001-6752-769X

Федосеева Елена Александровна, ORCID: https://orcid.org/0000-0001-8920-6918

Неудачина Людмила Константиновна, к.х.н., доцент, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-8745-2848

Осипова Виктория Александровна, ORCID: https://orcid.org/0000-0001-7451-9428

Список литературы

[1] *Ahmed M. A., Shaweesh A. A., El-Ashgar N. M., El-Nahhal I. M., Chehimi M. M., Babonneau F.* Synthesis and characterization of immobilized-polysiloxane monoamine-thiol triacetic acid and its diamine and triamine derivatives // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2016. V. 78. N 3. P. 620–672. https://doi.org/10.1007/s10971-016-3980-9

[2] *Слесаренко В. В., Дударко О. А., Матковский А. К., Юрченко Г. Р., Зуб Ю. Л.* Закрепление фосфорномолибденовой кислоты на поверхности мезопористого кремнезема, функционализированного алкиламмонийными группами // Коллоид. журн. 2014. Т. 76. № 3. С. 397–402 [*Sliesarenko V. V., Dudarko O. A., Matkovskii A. K.* Immobilization of phosphomolybdic acid on the surface of mesoporous silica functionalized with alkylammonium groups // Colloid J. 2014. V. 76. N 3. P. 366–371. https://doi.org/10.1134/S1061933X14020124].

[3] *Dudarko O. A., Gunathilake C., Wickramaratne N. P.* Synthesis of mesoporous silica-tethered phosphonic acid sorbents for uranium species from aqueous solutions // Colloids Surf. 2015. V. 482. P. 1–8. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.04.016

[4] *Лакиза Н. В., Неудачина Л. К.* Синтез и физико-химические характеристики полисилоксана, функционализированного группами аминоуксусной кислоты // ЖФХ. 2016. Т. 90. № 7. С. 1072–1077. https://doi.org/10.7868/S0044453716070165 [*Lakiza N. V., Neudachina L. K.* Synthesis and physicochemical properties of polysiloxane functionalized with aminoacetic acid groups // J. Phys. Chem. A. 2016. V. 90. N 7. P. 1450–1455. https://doi.org/10.1134/S0036024416070165].

[5] *Борягина И. В., Волчкова Е. В., Буслаева Т. М.* Сорбция хлоридных комплексов палладия и платины химически модифицированными кремнеземами // Цв. металлы. 2012. № 5. С. 59–64.

[6] *Liu P., Pu Q., Su Z.* On-line preconcentration and separation of platinum using thiourea modified silica gel with microwave assisted desorption for FAAS determination // Analyst. 2000. V. 125. N 6. P. 1205–1209. https://doi.org/10.1039/B000729N

[7] *Kravchenko O. V., Yatsimirskii K. B., Belyakova L. A., Kozachkova A. N., Talanova G. G.* Complexing of Pd (II) and Pt (II) by dithiooxamide immobilized on SiO_2 // Theor. Exp. Chem. 1998. V. 34. N 6. P. 338–342. https://doi.org/10.1007/BF02522658

[8] *Неудачина Л. К., Холмогорова А. С., Пузырев И. С., Галиева З. Р.* Обменная емкость ионитов на основе полисилоксанов, модифицированных дитиооксамидными группами, по отношению к серебру(I), платине(IV) и палладию(II) // ЖФХ. 2018. Т. 92. № 11. С. 1779–1785. https://doi.org/10.1134/S0044453718110304 [*Neudachina L. K., Kholmogorova A. S., Puzyrev I. S., Galieva Z. R.* Exchange capacity of polysiloxane ion exchangers modified with dithiooxamide groups with respect to silver(I), platinum(IV), and palladium(II) // J. Phys. Chem. 2018. V. 92. N 11. P. 2309–2314. https://doi.org/10.1134/S0036024418110304].

[9] *Неудачина Л. К., Голуб А. Я., Ятлук Ю. Г., Осипова В. А., Бердюгина Ю. А., Горбунова Е. М., Адамова Л. В., Корякова О. В., Кузнецов М. В.* Сорбционные материалы на основе модифицированных полисилоксанов // Неорган. материалы. 2011. Т. 47. № 4. С. 492–498 [*Neudachina L. K., Golub A. Ya., Yatluk Yu. G., Osipova V. A., Berdyugin Yu. A., Gorbunova E. M., Adamova L. V., Koryakova O. V., Kuznetsov M. V.* Sorbents based on modified polysiloxanes // Inorg. Mater. 2011. V. 47. N 4. P. 435–441. https://doi.org/10.1134/S0020168511030174].

[10] *Полонская И. Н., Белякова Л. А.* Синтез и свойства органокремнеземного сорбента с химически закрепленными дитиооксамидными группами // Укр. хим. журн. 1995. Т. 61. № 11. С. 26–30.

[11] *Гринберг А. А.* О константах нестойкости аммиачных комплексов палладия (II) // Докл. АН СССР. 1967. Т. 172. № 4. С. 856–860.

[12] *Urbanska J.* Reduction mechanism of cobalt(II)-ammonia complexes on a dropping mercury electrode // Anal. Chim. Acta. 1990. V. 231. P. 143–146. https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)86410-7

[13] *Warshawsky A., Fieberg M. B., Mihalik M. P., Murphy T. G., Yvonne B.* The separation of platinum group metals (PGM) in chloride media by isothiouronium resins // Sep. Purif. Rev. 1980. V. 9. N 2. P. 209–265. https://doi.org/10.1080/03602548008066001

[14] *Коншина Дж. Н., Темердашев З. А., Опенько В. В., Коншин В. В.* Силикагель с ковалентно иммобилизованным тиосемикарбазидом для динамического концентрирования меди (II) и цинка (II) // Сорбцион. и хроматогр. процессы. 2016. Т. 16. № 5. С. 616–623.

[15] *Tuzena M., Soylak M.* Column solid-phase extraction of nickel and silver in environmental samples prior to their flame atomic absorption spectrometric determinations // J. Hazard. Mater. 2009. V. 164. N 23. P. 1428–1432. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.09.050

[16] *Himanshu P.* Fixed-bed column adsorption study: A comprehensive review // Appl. Water Sci. 2019. N 9. P. 1–17 (45). https://doi.org/10.1007/s13201-019-0927-7

[17] *Loderio P., Herreo R., Sastre de Vicentes M. E.* The use of protonated Sargassum muticum as biosorbent for cadmium removal in a fixed-bed column // J. Hazard. Mater. 2006. V. 137. N 1. P. 244–253. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.01.061

[18] *Лосев В. Н., Метелица С. И., Елсуфьев Е. В., Трофимчук А. К.* Сорбционно-люминесцентное определение золота, серебра и платины с использованием силикагеля, химически модифицированного *n*-(1,3,4-тиодиазол-2-тиол)-*n*-пропилмочевинными группами // ЖАХ. 2009. Т. 64. № 9. С. 926–932 [*Losev V. N., Metelitsa S. I., Elsuf'ev E. V.* Sorption-luminescence determination of gold, silver, and platinum with the use of silica gel chemically modified with *n*-(1,3,4-thiodiazole-2-thiol)-*n*-propylurea groups // J. Anal. Chem. 2009. V. 64. N 9. P. 903–909. https://doi.org/10.1134/S1061934809090056].

[19] *Адеева Л. Н., Миронов А. В.* Сорбция платины (IV) и палладия (II) на хелатной смоле Purolite S920 // Вестн. Ом. ун-та. 2013. Т. 10. № 4. С. 128–131.

[20] *Elding L. I.* Palladium (II) halide complexes. I. Stabilities and spectra of palladium (II) chloro and bromo aqua complexes // Inorg. Chim. Acta. 1972. V. 6. N 2. P. 647–651. https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)91874-7

[21] *Kononova O. N, Duba E. V., Schneider N. I., Pozdnyakov I. A.* Sorption recovery of palladium (II) and platinum (IV) from hydrochloric acid solutions // J. Sib. Fed. Univ., Chem. 2018. V. 11. N 1. P. 6–17. https://doi.org/10.17516/1998-2836-0054