

*На правах рукописи*



**ХОЛМОГОРОВА Анастасия Сергеевна**

**СОРБЦИОННО-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАЛЛАДИЯ (II),  
ПЛАТИНЫ (IV) И СЕРЕБРА (I) С ПРИМЕНЕНИЕМ  
ДИТИООКСАМИДИРОВАННОГО ПОЛИСИЛОКСАНА**

02.00.02 – Аналитическая химия

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2017

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

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

Официальные оппоненты: **Стожко Наталия Юрьевна,**  
доктор химических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Уральский государственный экономический университет», заведующая кафедрой физики и химии;

**Маслакова Татьяна Ивановна,**  
кандидат химических наук, доцент, ФГБОУ ВО «Уральский государственный лесотехнический университет», доцент кафедры физико-химической технологии защиты биосферы

**Ведущая организация:** ФГБУН Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук, г. Пермь

Защита состоится 4 апреля 2017 г. в 15:00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.285.09 на базе ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по адресу: 620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19, ауд. И-420 (зал Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», <http://lib.urfu.ru/mod/data/view.php?id=51&rid=264572>

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2017 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета



Семенищев  
Владимир Сергеевич

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы исследования.** Наличие у благородных металлов: палладия, платины и серебра комплекса уникальных свойств определило их важное место в различных областях промышленности. В связи с этим в настоящее время все больше усилий предпринимается для развития технологии извлечения данных металлов из минерального сырья и промышленных отходов. Сложности, связанные с относительно низкими концентрациями металлов в этих объектах на фоне сопутствующих макрокомпонентов, обуславливают целесообразность применения сорбционного метода концентрирования. Для концентрирования следовых количеств благородных металлов применяют комплексобразующие сорбенты, поскольку они позволяют не только быстро и полно извлекать ценные составляющие, но и отделять их от матричных компонентов.

Перспективным классом комплексобразующих сорбентов являются материалы на полисилоксановой матрице. Они отличаются высокой химической и термической устойчивостью, не подвержены набуханию и обладают высокой скоростью установления равновесия. Кроме того, способ их синтеза – "золь-гель" метод – характеризуется рядом преимуществ: это простой одностадийный процесс, который позволяет иммобилизовать на поверхности одновременно несколько функциональных групп. При этом обменная емкость синтезируемых данным способом сорбентов вполне сопоставима с емкостью органических полимеров.

Классический подход к синтезу сорбционных материалов для селективного извлечения серебра (I), платины (IV) и палладия (II) основан на введении азот- и серосодержащих реагентов в структуру полимерной матрицы. Одним из таких реагентов является дитиооксамид (рубеноводородная кислота). Закрепление групп рубеноводородной кислоты на поверхности полисилоксана придает модифицированному сорбенту комплексобразующие свойства и создает возможности для образования хелатных циклов с участием иона металла и тиольных и аминогрупп, что должно приводить к высоким значениям коэффициентов разделения.

Работа выполнялась при финансовой поддержке Правительства Свердловской области и РФФИ (грант № 13-03-96086 р\_урал\_a и грант № 16-03-00292 мол\_a) и стипендии Губернатора Свердловской области.

**Степень научной разработанности темы.** Сорбционному концентрированию серебра (I), платины (IV) и палладия (II) посвящено немало количество оригинальных публикаций. Несмотря на широкий спектр предлагаемых сорбентов, одной из главных проблем является создание селективных материалов, использование которых позволило бы

эффективно выделять благородные металлы из сложных систем. Кроме того, по причине близости физико-химических свойств выделение индивидуальных ионов благородных металлов, по-прежнему, является трудной аналитической задачей.

Закрепление групп рубеноводородной кислоты на поверхности сорбентов с целью улучшения их избирательных свойств исследовалось в ограниченном количестве публикаций. В абсолютном большинстве этих исследований сорбция благородных металлов проводилась из однокомпонентных растворов. Крайне мало работ, посвященных изучению конкурентной сорбции. Отсутствует информация о свойствах дитиооксамидированных сорбентов на полисилоксановой матрице. Необходимо отметить, что исследования сорбции благородных металлов на модифицированных полисилоксанах также ранее практически не проводились.

**Цель работы** заключалась в комплексном исследовании сорбционных свойств функционализированных полисилоксанов с привитыми группами рубеноводородной кислоты по отношению к переходным и щелочноземельным металлам и установление условий селективной сорбции для разработки сорбционно-спектроскопических методик определения благородных металлов.

Для достижения поставленной цели решался ряд **задач**:

1. Выявление закономерностей влияния различных факторов (кислотности среды, природы буферного раствора, концентрации привитых групп), определяющих возможность применения дитиооксамидированных полисилоксанов (ДТОАП) в статических условиях для разделения и концентрирования серебра (I), платины (IV), палладия (II), меди (II), никеля (II), кобальта (II), марганца (II), кадмия (II), свинца (II), цинка (II), кальция (II) и магния (II) при индивидуальном и совместном присутствии в растворе.

2. Определение времени достижения сорбционного равновесия и исследование влияния равновесной концентрации комплексообразователя на возможность селективного извлечения следовых количеств серебра (I), платины (IV), палладия (II) на ДТОАП.

3. Разработка способа извлечения палладия (II) в статических условиях с применением дитиооксамидированного полисилоксана.

4. Разработка вариантов концентрирования серебра (I), платины (IV) и палладия (II) из индивидуальных растворов в динамических условиях на дитиооксамидированных полисилоксанах с различной степенью модифицирования.

5. Выявление условий селективного извлечения ионов благородных металлов в динамических условиях в зависимости от степени модифицирования дитиооксамидированного полисилоксана и кислотности среды.

6. Исследование путей регенерации дитиооксамидированных полисилоксанов после сорбционного концентрирования ионов металлов в статических и динамических условиях.

7. Разработка методики сорбционно-атомно-абсорбционного определения палладия (II) в водных растворах с применением дитиооксамидированного полисилоксана.

#### **Научная новизна:**

1. Впервые определены интервалы кислотности среды, отвечающие наибольшей степени извлечения серебра (I), палладия (II), платины (IV), меди (II), кобальта (II), никеля (II), цинка (II), марганца (II), кадмия (II), магния (II), кальция (II) и свинца (II) при сорбции из индивидуальных растворов на дитиооксамидированных полисилоксанах. Установлено увеличение сорбции ионов металлов с повышением концентрации привитых групп на поверхности сорбента.

2. Определены условия селективного количественного выделения ионов палладия (II) и серебра (I) из растворов сложного состава при конкурентной сорбции в присутствии ионов благородных металлов.

3. Рассчитаны значения сорбционной емкости дитиооксамидированных полисилоксанов по ионам серебра (I), платины (IV) и палладия (II). Установлено время достижения сорбционного равновесия для ионов благородных металлов.

4. Доказано, что извлечение ионов благородных металлов на дитиооксамидированных полисилоксанах происходит за счет образования связей с атомами азота и серы функциональных групп. Впервые с применением метода РФЭ-спектроскопии установлено, что в процессе сорбции платина (IV) восстанавливается до платины (II).

5. Разработан способ селективного концентрирования палладия (II) из многокомпонентных систем с применением ДТОАП со степенью модифицирования 0.3. Оформлена заявка на выдачу патента на изобретение: "Способ извлечения палладия с помощью полисилоксана" (регистрационный номер 2016110278 от 21.03.2016 г.).

6. Выявлены закономерности влияния степени дитиооксамидирования полисилоксана на значения динамической обменной емкости до проскока и полной динамической обменной емкости ДТОАП по ионам серебра (I), платины (IV) и палладия (II).

7. Показано, что применение динамического варианта сорбции позволяет селективно извлекать серебро (I) на дитиооксамидированном полисилоксане и разделять палладий (II) и платину (IV) при сорбции из многокомпонентных систем.

8. Разработана и аттестована методика сорбционно-атомно-абсорбционного определения массовой концентрации палладия (II) в водных растворах. Свидетельство об аттестации № 251.0092/01.00258/2016 от 27.06.2016 г. выдано Федеральным государственным унитарным

предприятием "Уральский научно-исследовательский институт метрологии".

**Теоретическая и практическая значимость работы.** Комплексное исследование сорбционных свойств дитиооксамидированных полисилоксанов позволило установить, что данные сорбенты селективно извлекают ионы благородных металлов из растворов сложного состава. Полученные результаты могут использоваться для разработки методик определения серебра (I) и палладия (II) в реальных объектах с предварительным концентрированием на дитиооксамидированном полисилоксане и последующем их определении различными физико-химическими методами.

Разработан способ селективного концентрирования палладия (II) из многокомпонентных систем на дитиооксамидированном полисилоксане. Оформлена заявка на изобретение: "Способ извлечения палладия с помощью полисилоксана", регистрационный номер 2016110278 от 21.03.2016 г.

Разработана и аттестована методика сорбционно-атомно-абсорбционного определения массовой концентрации палладия (II) в водных растворах в динамических условиях с применением дитиооксамидированного полисилоксана. Диапазон определяемых концентраций палладия составляет 0.01–1.0 мг/дм<sup>3</sup>. ФГУП "УНИИМ" выдано свидетельство об аттестации методики измерений № 251.0092/01.00258/2016 от 27.06.2016 г.

**Методология и методы исследования.** Структура и комплексообразующие свойства дитиооксамидированных полисилоксанов исследованы физико-химическими методами: элементным анализом, ИК-Фурье-спектроскопией и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией (РФЭ-спектроскопией). Термогравиметрическим методом исследована термическая устойчивость синтезированных сорбентов. Удельную поверхность дитиооксамидированных полисилоксанов определяли методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота. Содержание ионов металлов в водных растворах определяли методами комплексометрического титрования, атомно-абсорбционной спектроскопии и атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой. Исследование селективных свойств и определение статической обменной емкости дитиооксамидированных полисилоксанов проводили в статических условиях методом ограниченного объема.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Обоснование выбора кислотности среды и природы буферного раствора при концентрировании и разделении серебра (I), платины (IV), палладия (II), меди (II), никеля (II), кобальта (II), марганца (II), кадмия (II), свинца (II), цинка (II), кальция (II), магния (II) из индивидуальных и многокомпонентных растворов в статических условиях дитиооксамидированными полисилоксанами с различным содержанием привитых групп.

2. Результаты исследования механизма и кинетики сорбции металлов из многокомпонентных систем на модифицированных полисилоксанах.

3. Обоснование условий селективного извлечения палладия (II) дитиооксамидированным полисилоксаном из многокомпонентных растворов в статических условиях. Способ извлечения палладия (II) из водных растворов с помощью модифицированного полисилоксана.

4. Закономерности сорбции исследуемых металлов на дитиооксамидированных полисилоксанах с различным содержанием привитых групп в динамических условиях при индивидуальном и совместном присутствии в растворе.

5. Аттестованная методика сорбционно-атомно-абсорбционного определения массовой концентрации палладия (II) в водных растворах с предварительным концентрированием на дитиооксамидированном полисилоксане.

**Степень достоверности и апробация результатов.** Достоверность полученных в диссертации результатов подтверждается использованием современных методов измерений. Определение содержания металлов в растворах до и после сорбции осуществлялось с применением современного спектроскопического оборудования. Рассчитанные параметры сорбции характеризуются хорошей воспроизводимостью, а полученные закономерности извлечения ионов металлов хорошо согласуются с литературными данными. Правильность результатов определения содержания ионов металлов в анализируемых растворах обоснована использованием Государственных стандартных образцов.

Основные результаты диссертационной работы доложены на IV Всероссийском симпозиуме "Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии" (Краснодар, 2014 г.), IV и V Международных конференциях "Техническая химия. От теории к практике" (Пермь, 2014 и 2016 гг.), II Международной научно-технической конференции магистрантов, аспирантов и молодых ученых "Химия в федеральных университетах" (Екатеринбург, 2014 г.), Всероссийской конференции "Теория и практика хроматографии" (Самара, 2015 г.), Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии (Краснодар, 2015 г.), VI Региональной конференции "Органические реагенты в практике химического анализа объектов окружающей среды" (Пермь, 2015 г.), VI Всероссийской молодежной научно-технической конференции "Наукоемкие химические технологии" (Москва, 2015 г.), III International conference of promising and upcoming young scientists "Chemistry in the Federal Universities" (Екатеринбург, 2015 г.), XX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 2016 г.), IV Всероссийской научной конференции "Теоретические и

экспериментальные исследования процессов синтеза, модификации и переработки полимеров" (Уфа, 2016 г.), XXI Международной Черняевской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов (Верхняя Пышма, 2016 г.).

ФГУП "УНИИМ" выдано свидетельство об аттестации методики измерений массовой концентрации палладия (II) в водных растворах атомно-абсорбционным методом с предварительным концентрированием на дитиооксамидированном полисилоксане.

**Личный вклад автора** заключался в поиске и анализе литературных данных по теме диссертационной работы, проведении экспериментальных исследований, обработке и обсуждении полученных результатов, подготовке публикаций.

**Публикации.** По результатам диссертационной работы опубликовано 14 научных работ, из них 2 статьи в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК; 4 статьи в сборниках трудов и материалов и 8 тезисов докладов всероссийских и международных конференций.

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения и списка литературы из 258 библиографических ссылок. Текст работы изложен на 190 страницах, включает 41 рисунок, 39 таблиц и 3 приложения.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, описана степень ее разработанности, сформулированы цель и задачи исследования, изложены новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов, описана методология и методы исследования, изложены основные положения, выносимые на защиту, степень достоверности и апробация результатов.

**В первой главе** обобщены литературные данные по сорбционным свойствам материалов, пригодных для извлечения серебра (I), платины (IV) и палладия (II). Показано значительное влияние закрепления серу- и азотсодержащих групп на поверхности сорбентов на селективные свойства данных материалов по отношению к благородным металлам. Описаны свойства сорбентов с привитыми группами рубеановодородной кислоты. Отмечено наличие крайне малого количества работ, посвященных изучению конкурентной сорбции, и отсутствие информации о дитиооксамидированных сорбентах на полисилоксановой матрице.

**Во второй главе** дана характеристика объектов исследования, описаны способы приготовления растворов и экспериментальные методики исследования.



Дитиооксамидированные полисилоксаны (ДТОАП) с различной концентрацией привитых групп (0.3, 0.7, 0.9 и 1.2 ммоль/г) впервые синтезированы в Институте органического синтеза УрО РАН (ИОС УрО РАН) под руководством к.х.н. Пузырева Игоря Сергеевича. Синтез объектов исследования осуществлен по "золь-гель" технологии в несколько стадий. Первая стадия заключалась в получении аминопропилполисилоксана (АППС), а вторая – в модифицировании аминогрупп синтезированного полисилоксана остатками рубеановодородной кислоты. Идентификация синтезированных сорбентов проведена методами элементного анализа (автоматический анализатор фирмы "Perkin Elmer") и методом ИК-спектроскопии (спектрометр Thermo Nicolet 6700 с приставкой НПВО) в ИОС УрО РАН.

Термический анализ модифицированных полисилоксанов осуществляли на дериватографе TGA/DSC 1 фирмы "Mettler Toledo" в ИОС УрО РАН. Удельную площадь и пористость поверхности определяли на анализаторе ASAP 2020 MP фирмы "Micromeritics" при температуре 77 К с использованием азота со степенью чистоты 99.995% в ИОС УрО РАН.

Растворы серебра (I), меди (II), никеля (II), кобальта (II), марганца (II), кадмия (II), свинца (II), цинка (II), кальция (II), магния (II) готовили растворением точных навесок азотнокислых и/или уксуснокислых солей в необходимом объеме деионизованной воды. Раствор хлорида палладия (II) готовили растворением точной навески соответствующей соли в необходимом объеме раствора хлороводородной кислоты. Раствор хлорида платины (IV) готовили растворением точной навески металлической платины в смеси концентрированных азотной и хлороводородной кислот.

Сорбционные свойства дитиооксамидированных полисилоксанов в статическом режиме изучали методом ограниченного объема. При исследовании сорбции ионов металлов в динамических условиях через концентрирующий патрон с сорбентом пропускали анализируемый раствор, выходящий из патрона фильтрат собирали порциями определенного объема. Значения pH растворов контролировали на иономере И-160МИ, оснащенный стеклянным комбинированным электродом ЭСК-10601/7. Для поддержания кислотности раствора на заданном уровне использовали буферные растворы (аммиачный, ацетатный и аммиачно-ацетатный). Для расчета параметров сорбции определяли концентрацию ионов металлов в растворах до и после сорбции методами атомно-абсорбционной или атомно-эмиссионной спектроскопии на спектрометрах Solaar M6 и iCAP 6500 Duo фирмы "Thermo Scientific", соответственно.

Третья глава посвящена исследованию влияния различных факторов на сорбционные свойства дитиооксимирированных полисилоксанов в статических условиях.

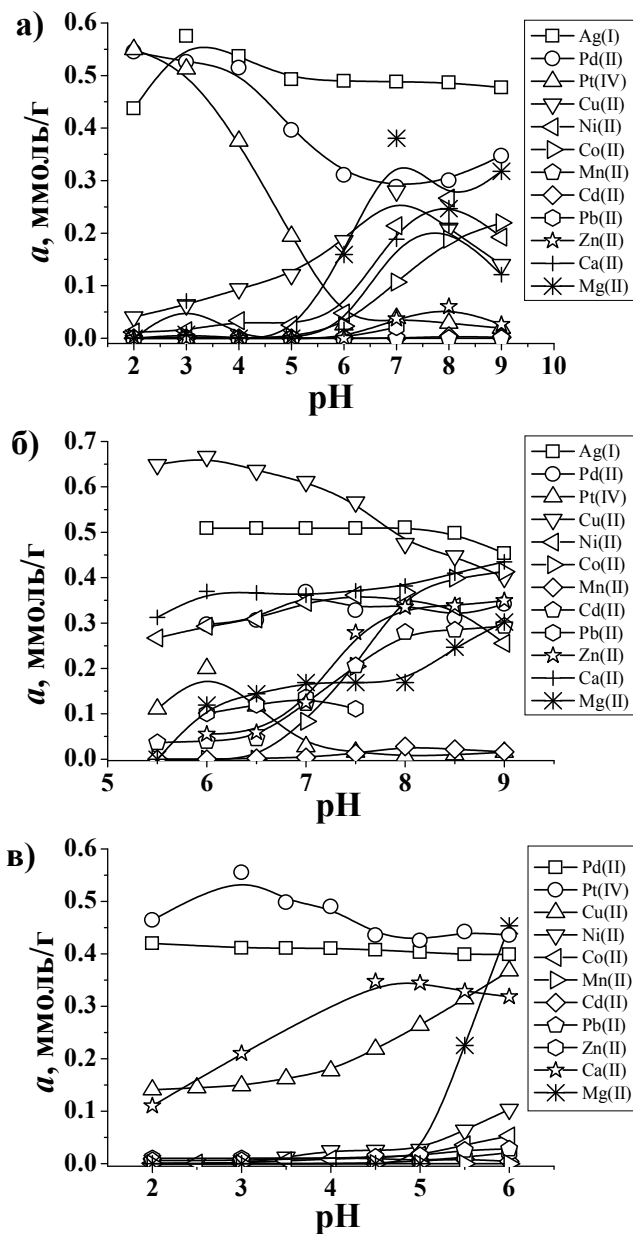


Рисунок 1 – Влияние кислотности среды на сорбцию ионов металлов ДТОАП 0.3: а) аммиачно-ацетатный, б) аммиачный, в) ацетатный буферные растворы.  $C^0_{Me} = (1 \div 2) \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>

– никель (II), черный – серебро (I), оранжевый – платина (IV) и коричневый – палладий (II), что косвенно указывает на протекание сорбции по механизму комплексообразования.

Результаты исследования сорбции серебра (I) из многокомпонентных систем в аммиачном и аммиачно-ацетатном буферных растворах представлены на рисунке 2. При

Результаты исследования сорбции ионов металлов из индивидуальных растворов в различных буферных средах на дитиооксимирированном полисилоксане со степенью модифицирования 0.3 (ДТОАП 0.3) приведены на рисунке 1. Установлено, что серебро (I) количественно сорбируется во всех исследуемых буферных системах, что, вероятно, объясняется высоким сродством функциональных групп ДТОАП к иону металла. Для извлечения палладия (II) и платины (IV) оптимальным является кислая среда pH 2.0–4.5. Максимальная степень извлечения для большинства ионов металлов наблюдается при использовании аммиачного буферного раствора в интервале pH от 5.5 до 9.0. Это может быть связано с уменьшением протонирования атомов серы и азота дитиооксимиридных групп полисилоксанов, в результате чего координация с ионами металлов облегчается, и сорбция повышается. Установлено увеличение степени извлечения ионов металлов с повышением степени модифицирования полисилоксана.

Необходимо отметить, что в процессе сорбции происходило окрашивание слоя сорбента в разные цвета в зависимости от иона металла: зеленый – медь (II), синий – кобальт (II), красный

– никель (II), черный – серебро (I), оранжевый – платина (IV) и коричневый – палладий (II), что косвенно указывает на протекание сорбции по механизму комплексообразования.

проведении данного сорбционного эксперимента металлы платиновой группы в раствор не вводились по причине возможности образования нерастворимой соли AgCl.

На рисунке 2 видно, что в интервале pH от 2.5 до 6.0 наблюдается извлечение меди (II) и серебра (I), сорбция остальных ионов металлов при этом подавляется. В диапазоне pH от 6.0 до 9.0 наблюдается сорбция большинства исследуемых ионов металлов, что вероятно, связано с созданием благоприятных условий для образования координационных связей между привитыми дитиооксамидными группами и ионами металлов. Более высокая степень извлечения ионов неблагородных металлов в аммиачном буферном растворе приводит к ухудшению селективных свойств ДТОАП по отношению к серебру (I).

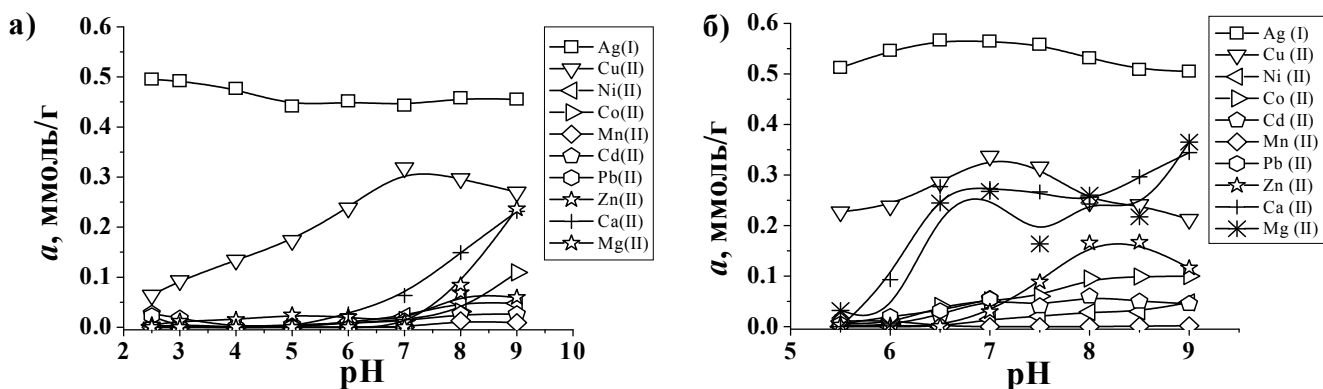


Рисунок 2 – Влияние кислотности среды на сорбцию ионов металлов ДТОАП 0.3. Конкурентная сорбция: а) аммиачно-ацетатный, б) аммиачный буферные растворы.  $C_{Me}^0 = (1 \div 2) \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>

Результаты исследования селективных свойств ДТОАП 0.3 по отношению к платине (IV) и палладию (II) представлены на рисунке 3.

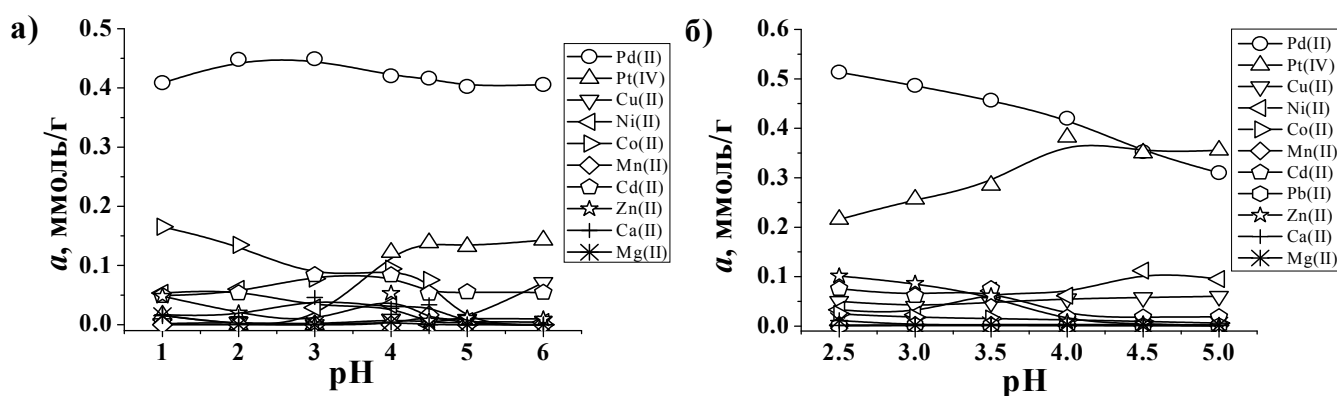


Рисунок 3 – Влияние кислотности среды на сорбцию ионов металлов ДТОАП 0.3. Конкурентная сорбция: а) ацетатный, б) аммиачно-ацетатный буферные растворы.  $C_{Me}^0 = (1 \div 2) \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>

Наглядно видно (рисунок 3а), что палладий (II) подавляет сорбцию платины (IV) и селективно извлекается из ацетатного буферного раствора в интервале pH 1.0–4.0. Низкая сорбция платины (IV) в сильнокислой среде объясняется существованием иона металла в растворе в виде кинетически инертного комплекса  $[PtCl_6]^{2-}$ , обладающего высокой

устойчивостью. В аммиачно-ацетатном буферном растворе с повышением значения pH уменьшается степень извлечения палладия (II), что обусловлено присутствием в сорбционном растворе молекул аммиака, которые связывают ион металла в прочные аммиачные комплексы.

На диаграммах (рисунки 4 и 5) обобщены результаты по влиянию концентрации дитиооксамидных групп полисилоксана на извлечение серебра (I) и меди (II), палладия (II) и платины (IV), соответственно, в условиях конкурентной сорбции. Рассчитанные значения коэффициентов селективности представлены в таблицах 1 и 2.

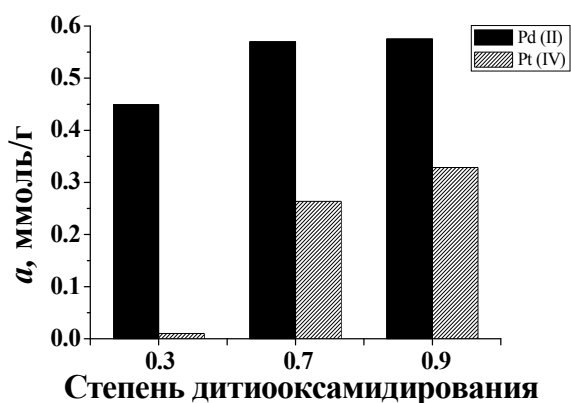


Рисунок 4 – Влияние степени дитиооксамидирования полисилоксана на сорбцию платины (IV) и палладия (II) в условиях конкурентной сорбции (ацетатный буферный раствор, pH 3.0)

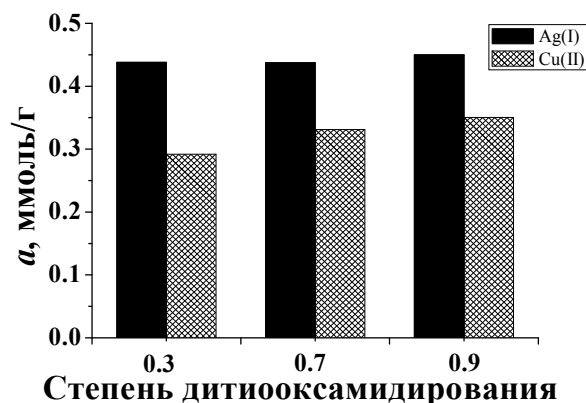


Рисунок 5 – Влияние степени дитиооксамидирования полисилоксана на сорбцию серебра (I) и меди (II) в условиях конкурентной сорбции (аммиачно-ацетатный буферный раствор, pH 6.0)

Таблица 1 – Влияние степени дитиооксамидирования полисилоксана на его селективные свойства в аммиачно-ацетатном буферном растворе

Степень модифицирования ДТОАП	$\beta_{Ag/Cu}$		
	pH 5.0	pH 6.0	pH 7.0
0.3	588	508	408
0.7	482	392	331
0.9	20.5	19.6	5.8

Таблица 2 – Влияние степени дитиооксамидирования полисилоксана на его селективные свойства в ацетатном буферном растворе

Степень модифицирования ДТОАП	$\beta_{Pd/Pt}$		
	pH 2.0	pH 3.0	pH 4.0
0.3	905	450	193
0.7	821	239	105
0.9	796	156	87

Прослеживается тенденция понижения значений коэффициентов селективности  $\beta_{Ag/Cu}$  и  $\beta_{Pd/Pt}$  с увеличением концентрации дитиооксамидных групп на поверхности полисилоксана, в результате чего, с одной стороны, ухудшаются избирательные свойства сорбента по отношению к палладию (II) и серебру (I), с другой стороны, это ведет к увеличению степени извлечения исследуемых ионов металлов.

На рисунках 6 и 7 приведены интегральные кинетические кривые сорбции ионов металлов из многокомпонентных растворов на ДТОАП 0.3. Кинетические кривые указывают на то, что сорбционное равновесие для серебра (I) устанавливается в системе в течение 120

минут, для палладия (II) – в течение 30 минут. При математической обработке полученных зависимостей моделями диффузионной и химической кинетики установлено, что лимитирующей стадией процесса сорбции является хемосорбция; влияние диффузионной стадии незначительно.

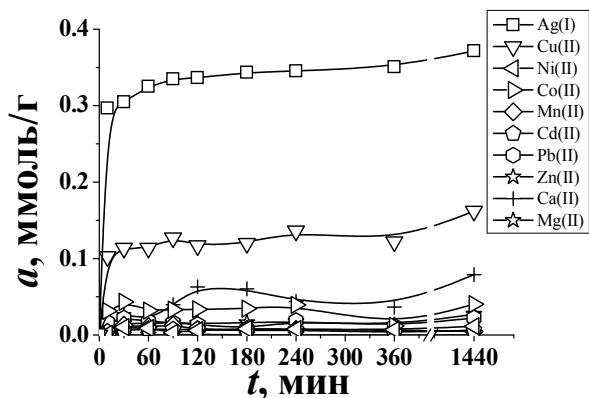


Рисунок 6 – Интегральные кинетические кривые сорбции ионов металлов ДТОАП 0.3. Конкурентная сорбция в присутствии серебра (I). Аммиачно-ацетатный буферный раствор, pH 6.0.  $C_{Me}^0 = 1 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>

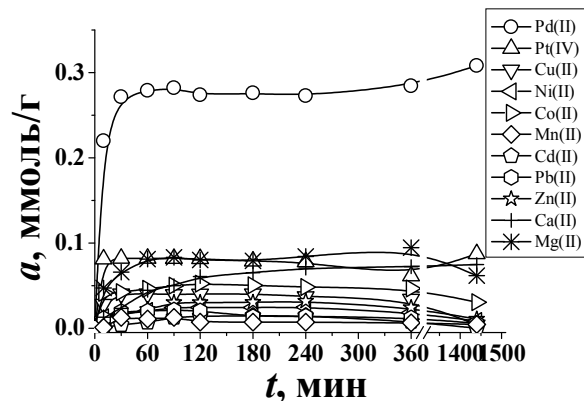


Рисунок 7 – Интегральные кинетические кривые сорбции ионов металлов ДТОАП 0.3. Конкурентная сорбция в присутствии палладия (II) и платины (IV). Ацетатный буферный раствор, pH 3.5.  $C_{Me}^0 = 1 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>

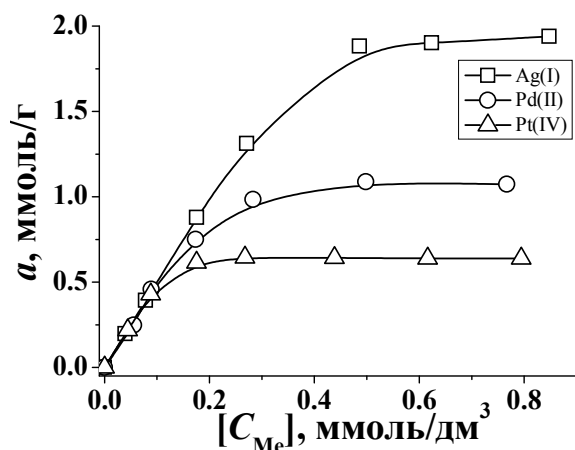


Рисунок 8 – Изотермы сорбции ионов металлов ДТОАП 0.7.  $T = 293 \pm 2$  K

На рисунке 8 в качестве примера приведены изотермы сорбции ионов благородных металлов на ДТОАП 0.7. Сорбцию платины (IV) и палладия (II) изучали в ацетатном буферном растворе при pH 3.0, а сорбцию серебра (I) – в аммиачно-ацетатном буферном растворе при pH 6.0. Наибольшее значение сорбционной емкости наблюдается для серебра (I). Изотермы сорбции обработаны с помощью математических моделей Ленгмюра, Фрейндлиха, Редлиха-Петерсона, Ленгмюра-Фрейндлиха и Тота. Наибольшие значения коэффициентов корреляции получены для моделей Редлиха-Петерсона, Ленгмюра-Фрейндлиха и Тота. Это указывает на то, что поверхность сорбентов является энергетически неоднородной. Уравнение модели Тота позволило рассчитать параметр  $a_{max}$  – предельное значение сорбционной емкости сорбента по ионам металла (таблица 3).

Соотношение концентрации функциональных групп ДТОАП и значения сорбционной емкости (таблица 3) позволило установить, что мольное соотношение Me:ДТОА для платины (IV) равно 1:1, для палладия (II) – 2:1. Соотношение Ag:ДТОА составляет 3:1, т.е. для данного металла

Таблица 3 – Сорбционная емкость дитиооксимирированных полисилоксанов по ионам благородных металлов

Сорбент	ДТОА, ммоль/г	$a_{\max}$ , ммоль/г		
		Pd (II)	Pt (IV)	Ag (I)
ДТОАП 0.3	0.28	0.78	0.33	1.06
ДТОАП 0.7	0.68	1.40	0.64	1.93
ДТОАП 0.9	0.92	1.90	0.91	2.60

материале.

Для получения информации, касающейся структуры образующихся комплексных соединений, исследована поверхность дитиооксимирированных полисилоксанов после сорбции палладия (II), платины (IV) и серебра (I) методом ИК-спектроскопии. В спектрах наблюдается смещение полосы поглощения  $1525\text{ см}^{-1}$  N–H-связей и полосы  $1040\text{ см}^{-1}$  связей -C=S в -N(H)-C=S группах, что свидетельствует об участии атомов азота и серы дитиооксимиридных групп в связывании ионов металлов.

Поверхность дитиооксимирированного полисилоксана после сорбции платины (IV) исследовали методом РФЭ-спектроскопии. Анализ РФЭ-спектров высокого разрешения показывает, что энергии связи электронов в атомах серы S 2p и азота N 1s сдвигаются в сторону больших значений после сорбции металла. Энергия связи электронов Pt  $4f_{7/2}$  составляет 72.9 эВ, это соответствует нахождению металла на поверхности сорбента в форме  $\text{Pt}^{+2}$  [4]. Полученные результаты свидетельствуют об образовании связей N-Pt-S при взаимодействии платины (II) с дитиооксимиридными группами полисилоксана.

При исследовании регенерационных свойств модифицированных полисилоксанов в качестве элюентов использовали растворы минеральных кислот и низкомолекулярных лигандов: 1%-ный раствор тиомочевин в 1 моль/дм<sup>3</sup> соляной и серной кислотах, раствор 1 моль/дм<sup>3</sup> азотной кислоты, 0.5%-ный раствор диэтилдитиокарбамида, 0.5 моль/дм<sup>3</sup> раствор ЭДТА. Установлено, что 100 % десорбция достигается для палладия (II) при использовании солянокислого раствора тиомочевин в качестве элюента, что позволяет использовать полисилоксан для многократного извлечения этого металла. Степень десорбции серебра (I), платины (IV) и меди (II) не превышает 50 %.

**В четвертой главе** представлены результаты исследования сорбционных свойств дитиооксимирированных полисилоксанов в динамических условиях.

Через концентрирующий патрон, заполненный ДТОАП 0.9, пропускали бинарный раствор серебра (I) и меди (II) с определенным значением pH. Установлено, что при

наблюдается сверхэквивалентная сорбция. Явление извлечения больших количеств ионов благородных металлов достаточно часто встречается у сорбентов, содержащих тиольные группы [1–3], что обусловлено высокой степенью восстановления ионов металлов реакционно-способными группами, содержащимися в сорбционном

повышении значения рН увеличивается сорбция ионов металлов. Наибольшее значение степени извлечения серебра (I) достигается при рН 6.0.

Для оценки максимальной сорбционной емкости дитиооксанидированного полисилоксана по ионам серебра (I), платины (IV) и палладия (II) проведено исследование влияния концентрации дитиооксанидных групп сорбентов на динамику сорбции ионов металлов из их индивидуальных растворов. В качестве примера на рисунке 9 представлены динамические выходные кривые сорбции серебра (I).

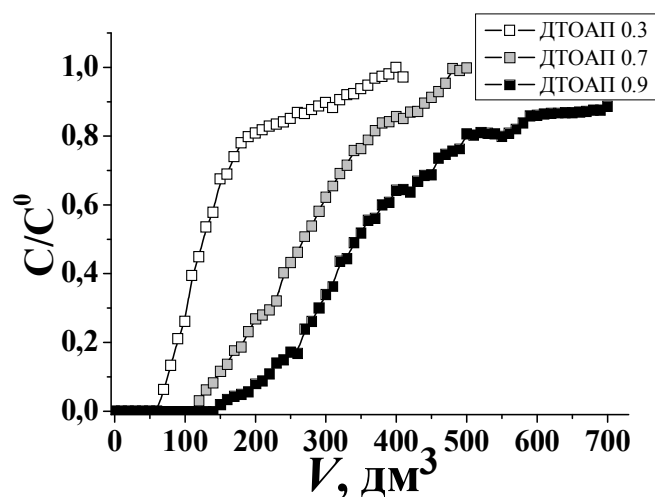


Рисунок 9 – Динамические выходные кривые сорбции серебра (I) из индивидуальных растворов. Аммиачно-ацетатный буферный раствор, рН 6.0.  $C_{Me}^0 = (2 \div 3) \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>

В отличие от динамических кривых платины (IV), на кривых сорбции серебра (I) и палладия (II) проскок сорбируемых ионов наблюдается после пропускания от 50 до 150 см<sup>3</sup> сорбционного раствора, что позволило рассчитать динамическую обменную емкость до проскока при концентрации металла в растворе фильтрата 0.04 мг/дм<sup>3</sup> (таблица 4). По полученным зависимостям также рассчитаны значения полной динамической обменной емкости (ПДОЕ) дитиооксанидированных полисилоксанов по ионам благородных металлов (таблица 4).

Таблица 4 – Влияние концентрации дитиооксанидных групп на значения динамической обменной емкости ДТОАП по ионам металлов

Сорбент	Динамическая емкость до проскока, ммоль/г		ПДОЕ, ммоль/г		
	Ag (I)	Pd (II)	Ag (I)	Pd (II)	Pt (IV)
ДТОАП 0.3	0.348	0.089	0.79	0.38	0.18
ДТОАП 0.7	0.386	0.178	1.26	0.87	0.63
ДТОАП 0.9	0.488	0.246	1.35	1.10	0.80

При обработке динамических кривых уравнениями моделей Томаса, Юна-Нельсона и Адамса-Бохарда, установлено, что сорбционный процесс наилучшим образом описывают уравнения моделей Томаса и Юна-Нельсона. Это указывает на то, что внешняя и внутренняя диффузия не определяют скорость сорбции.

При изучении конкурентной сорбции ионов переходных и щелочноземельных металлов ДТОАП 0.9 в динамическом режиме получены выходные кривые, представленные на рисунках 10 и 11. По полученным зависимостям рассчитаны значения ПДОЕ полисилоксанов по ионам металлов (таблицы 5 и 6).

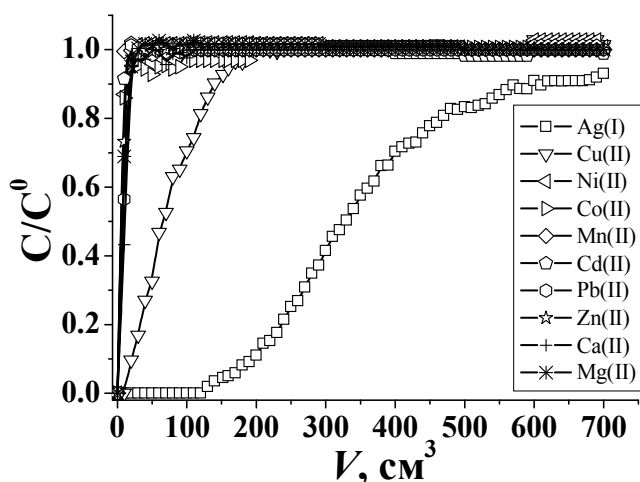


Рисунок 10 – Динамические выходные кривые сорбции ионов металлов ДТОАП 0.9. Аммиачно-ацетатный буферный раствор, pH 6.0.  $C^0_{Me} = (2 \div 3) \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>

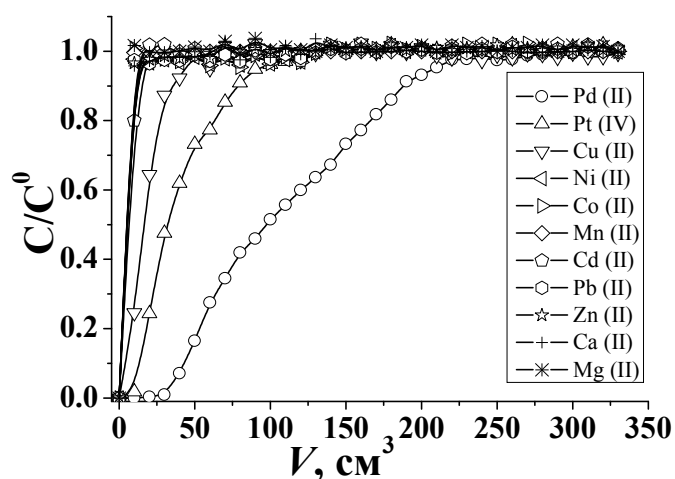


Рисунок 11 – Динамические выходные кривые сорбции ионов металлов ДТОАП 0.9. Ацетатный буферный раствор, pH 3.0.  $C^0_{Me} = (2 \div 3) \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>

Таблица 5 – Влияние концентрации дитиооксамидных групп на значение ПДОЕ в условиях конкурентной сорбции. Аммиачно-ацетатный буферный раствор, pH 6.0

Сорбент	ПДОЕ, ммоль/г			
	Ag	Cu	Ni	Co, Mn, Cd, Pb, Zn, Ca, Mg
ДТОАП 0.3	0.78	0.11	0.01	<0.01
ДТОАП 0.7	1.15	0.15	0.01	<0.01
ДТОАП 0.9	1.21	0.20	0.02	<0.02

Результаты извлечения благородных металлов в условиях конкурентной сорбции указывают на то, что дитиооксамидированные полисилоксаны селективно сорбируют серебро (I) из многокомпонентных систем, а также свидетельствуют о разделении платины (IV) и палладия (II). С увеличением концентрации функциональных групп в составе ДТОАП увеличиваются значения полной динамической емкости сорбентов по ионам благородных металлов.

При изучении регенерационных свойств модифицированных полисилоксанов установлено, что степень десорбции металлов в динамических условиях несколько выше результатов, полученных в статических условиях. Причина заключается в том, что в динамическом режиме элюент воздействует на свежие слои сорбированного металла, которые не претерпели стадию высушивания, в отличие от статического режима. Как в статике, так и в динамике количественное элюирование после сорбции возможно для палладия (II) с применением солянокислого раствора тиомочевины.



Таблица 6 – Влияние концентрации дитиооксамидных групп на значение ПДОЕ в условиях конкурентной сорбции. Ацетатный буферный раствор, рН 3.0

Сорбент	ПДОЕ, ммоль/г			
	Pd	Pt	Cu	Ni, Co, Mn, Cd, Pb, Zn, Ca, Mg
ДТОАП 0.3	0.27	0.09	0.08	<0.02
ДТОАП 0.7	0.66	0.31	0.12	<0.02
ДТОАП 0.9	0.71	0.32	0.16	<0.03

щелочноземельных металлов, добавляют ацетатный буферный раствор с рН в диапазоне 2.0–4.0. Готовый раствор приливают к навеске дитиооксамидированного полисилоксана и перемешивают в течение 30 минут. По прошествии указанного времени сорбент отделяют от раствора фильтрованием, промывают дистиллированной водой и оставляют сушиться при комнатной температуре. Высушенный сорбент заливают 1 %-ым раствором тиомочевины в 1.0 моль/дм<sup>3</sup> хлороводородной кислоте (25.0 см<sup>3</sup>). По прошествии 30 минут сорбент отделяют от раствора фильтрованием и определяют содержание ионов металлов в растворе элюата.

В таблице 7 приведены результаты определения содержания ионов металлов методом атомно-абсорбционной спектроскопии до и после концентрирования на ДТОАП 0.7. Видно, что содержащиеся в анализируемом растворе ионы благородных металлов извлекаются ДТОАП 0.7 не более чем на 6 %, а платина (IV) – на 23.5 %. Таким образом, применение

ДТОАП позволяет значительно упростить состав анализируемой пробы и способствует разделению платиновых металлов. Предлагаемый способ сорбционного извлечения палладия (II) с применением дитиооксамидированного полисилоксана обладает оригинальностью, и по результатам сорбционных экспериментов оформлена заявка на выдачу патента на изобретение (Регистрационный номер 2016110278, входящий номер 016233, дата поступления 21.03.2016 г.).

Таблица 7 – Результаты определения содержания ионов металлов методом атомно-абсорбционной спектроскопии до и после концентрирования на ДТОАП 0.7

Ион металла	Введено в раствор, мг	Содержание металла в растворе элюата, мг	Степень извлечения металла, %	Степень десорбции металла, %
Pd(II)	0.342	0.265	86.5	89.8
Pt(IV)	0.396	0.093	36.9	65.0
Cu(II), Ni(II), Co(II), Cd(II), Zn(II), Pb(II), Mn(II) Ca(II), Mg(II)	0.25–0.85	менее 0.02	менее 15.6	менее 12.5

экспериментов оформлена заявка на выдачу патента на изобретение (Регистрационный номер 2016110278, входящий номер 016233, дата поступления 21.03.2016 г.).

Результаты исследования влияния концентрации хлороводородной кислоты на сорбцию платиновых металлов из многокомпонентных систем (рисунок 12) указывают на то, что в диапазоне кислотности 1.0–6.0 моль/дм<sup>3</sup> HCl селективному извлечению палладия (II) не мешают эквивалентные количества платины (IV) и других исследуемых переходных и щелочноземельных металлов.

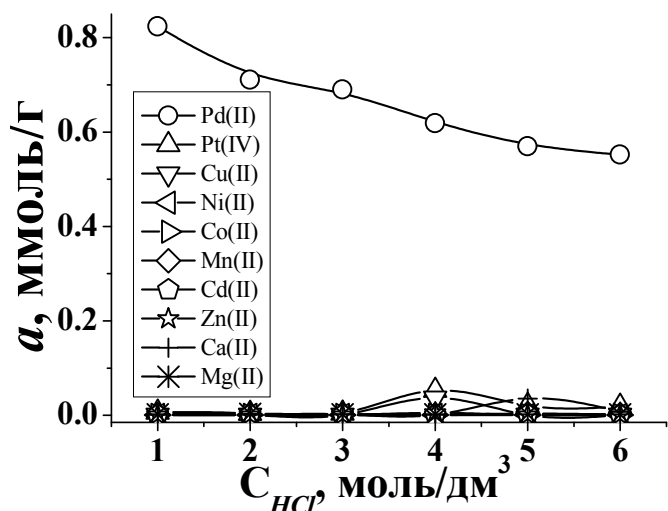


Рисунок 12 – Влияние концентрации хлороводородной кислоты на сорбцию ионов металлов ДТОАП 0.7 в статических условиях. Конкурентная сорбция.  $C_{Me}^0 = (2 \div 3) \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>

Уменьшение степени извлечения ионов платиновых металлов в сильноокислой среде может быть обусловлено влиянием большого количества хлорид-ионов в растворе. В данных растворах большую роль играет конкуренция между анионами кислоты и хлоридными комплексами металлов при обмене с функциональными группами сорбента, что ограничивает сорбцию последних. При уменьшении кислотности среды эта конкуренция уменьшается и сорбция увеличивается.

Малая степень извлечения платины (IV) связана с тем, что в данных сорбционных растворах ион металла образует очень устойчивые и кинетически инертные комплексы состава  $[PtCl_6]^{2-}$  по сравнению с хлоридными комплексами палладия (II). Прочное удерживание платины (IV) в растворе приводит к ее низкой сорбции на поверхности модифицированного полисилоксана в отличие от палладия (II).

При исследовании влияния скорости пропускания раствора через концентрирующий патрон с ДТОАП 1.2 на сорбцию металлов из многокомпонентных растворов установлено, что при скорости до 4 см<sup>3</sup>/мин происходит количественное извлечение палладия (II) в присутствии больших избытков сопутствующих металлов. Степень извлечения мешающих компонентов не превышает 6 % от начального содержания. Это указывает на то, что использование ДТОАП позволяет значительно упростить состав элюата по сравнению с исходной пробой.

Дальнейшая работа посвящена разработке методики сорбционно-атомно-абсорбционного определения палладия (II) с предварительным концентрированием на ДТОАП 1.2.

Для аттестации разработанной методики приготовлена серия анализируемых растворов объемом 500.0, 100.0 и 50.0 см<sup>3</sup> с концентрацией палладия (II) 0.01, 0.1 и 1.0 мг/дм<sup>3</sup>, соответственно. Таким образом, содержание палладия (II) в каждом растворе составляло не

менее 5 мкг. Кроме определяемого металла в каждую колбу добавляли соли меди (II), никеля (II), кобальта (II), марганца (II), кадмия (II), цинка (II), кальция (II), магния (II), бария (II), стронция (II) и платины (IV) разного количества и приливали мерным цилиндром необходимый объем хлороводородной кислоты для создания кислотности среды: 1 моль/дм<sup>3</sup> HCl. Полученные растворы пропускали через концентрирующий патрон ДИАПАК, в который предварительно была помещена навеска сорбента ДТОАП 1.2 массой 0.030±0.005 г, со скоростью 3–4 см<sup>3</sup> в минуту. После пропускания приготовленного раствора сорбент в патроне промывали 10 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Для десорбции палладия (II) с поверхности ДТОАП через патрон пропускали 5.0 см<sup>3</sup> 1 %-ого раствора тиомочевины в 1 моль/дм<sup>3</sup> соляной кислоте, нагретого до температуры 70°C.

Массовую концентрацию палладия (II) в растворе элюата определяли на атомно-абсорбционном спектрометре. Полученные средние значения массовой концентрации металла рассчитаны по четырем параллельным измерениям и представлены в таблице 8.

Таблица 8 – Результаты определения массовой концентрации палладия (II) в водных растворах сорбционно-атомно-абсорбционным методом с предварительным концентрированием на ДТОАП 1.2

№ образца	Содержание палладия (II) в анализируемом растворе, мг/дм <sup>3</sup>	Найдено палладия (II), мг/дм <sup>3</sup>
1	1.00±0.03	1.01±0.02
2	0.100±0.003	0.100±0.007
3	0.0100±0.0002	0.0098±0.0008

По сравнению с известными методами определения палладия (II) предлагаемая методика не требует использования токсических растворителей и исключает процедуру приготовления буферных растворов. Кроме того, в рассматриваемой методике для регенерации поверхности сорбента и десорбции палладия (II) требуется не более 5.0 см<sup>3</sup> раствора элюента. Достоинством предлагаемой методики также является ее высокая селективность: определению палладия (II) не мешают 300-кратные избытки меди (II), никеля (II), кобальта (II), кадмия (II), цинка (II), марганца (II), кальция (II), магния (II), бария (II) и стронция (II), а также 100-кратные избытки платины (IV).

Проведена аттестация разработанной методики в Уральском научно-исследовательском институте метрологии. Получено свидетельство об аттестации № 251.0092/01.00258/2016 от 27.06.2016 г. "Методика измерений массовой концентрации палладия в водных растворах сорбционно-атомно-абсорбционным методом". Методика зарегистрирована в Федеральном

информационном фонде по обеспечению единства измерений под номером ФР.1.31.2016.25313.

В приложении приведены ИК-спектры диффузного отражения дитиооксимирированных полисилоксанов со степенью модифицирования 0.7 и 0.9 до и после сорбции серебра (I) и платины (IV), а также свидетельство об аттестации и текст методики измерений массовой концентрации палладия (II) в водных растворах сорбционно-атомно-абсорбционным методом.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. При исследовании влияния кислотности среды на сорбцию ионов металлов показано, что палладий (II) и платина (IV) в наибольшей степени извлекаются из ацетатного и аммиачно-ацетатного буферных растворов при pH 2.0–4.5, серебро (I) количественно сорбируется во всех исследуемых буферных системах. Максимальная сорбция благородных металлов наблюдается в аммиачном буферном растворе. Установлено повышение рассчитанных значений коэффициентов распределения и селективности в отношении палладия (II) и серебра (I) с увеличением степени модифицирования полисилоксана.

2. Выявлено существенное взаимное влияние ионов металлов при сорбции серебра (I), палладия (II) и платины (IV) из многокомпонентных систем. Установлено, что на фоне сопутствующих благородных металлов ДТОАП селективно извлекает серебро (I), а также способствует отделению палладия (II) от платины (IV); с повышением концентрации привитых групп на поверхности полисилоксана увеличивается степень извлечения ионов металлов.

3. Изучена кинетика сорбции ионов металлов из сложноконпонентных систем на ДТОАП 0.3. Анализ кинетических кривых показал, что сорбционное равновесие для серебра (I) устанавливается в течение 120 минут, для палладия (II) – в течение 30 минут. Обработка кинетических кривых моделями химической кинетики позволила заключить, что лимитирующей стадией сорбции является химическая реакция между ионами металлов и функциональными группами сорбента.

4. Впервые построены изотермы сорбции серебра (I), палладия (II), платины (IV) на ДТОАП с различной концентрацией привитых групп. Установлено, что сорбционная емкость сорбента по платине (IV) достигает 0.82 ммоль/г. Значения сорбционной емкости исследуемых сорбентов по серебру (I) и палладию (II) получены путем обработки изотерм сорбции уравнением модели Тота и составляют 2.60 и 1.90 ммоль/г, соответственно.

5. Проведено исследование поверхности дитиооксимирированных полисилоксанов до и после сорбции серебра (I), палладия (II) и платины (IV) методами ИК- и РФЭ-спектроскопии. Показано, что извлечение ионов благородных металлов на ДТОАП происходит за счет образования связей с атомами азота и серы дитиооксимиридных групп. Впервые с применением метода РФЭ-спектроскопии установлено, что в процессе сорбции платина (IV) восстанавливается до платины (II).

6. Определены условия селективного извлечения палладия (II) на ДТОАП в статических условиях, на основании которых предложен способ концентрирования металла из многокомпонентных систем. Оформлена заявка на выдачу патента на изобретение: "Способ извлечения палладия с помощью полисилоксана" (регистрационный номер 2016110278 от 21.03.2016 г.).

7. Впервые построены динамические выходные кривые сорбции серебра (I), палладия (II) и платины (IV) из индивидуальных растворов на полисилоксанах с разной степенью дитиооксимирирования. Путем обработки полученных зависимостей математическими моделями определены кинетические параметры сорбции ионов металлов, которые указывают на то, что стадия диффузии не определяет скорость сорбционного процесса. Рассчитаны значения динамической обменной емкости до проскока и полной динамической обменной емкости полисилоксанов по ионам серебра (I) и палладия (II).

8. При исследовании сорбции ионов металлов из многокомпонентных систем в динамическом режиме получены зависимости, свидетельствующие о селективном извлечении серебра (I) и возможном разделении палладия (II) и платины (IV). С повышением степени дитиооксимирирования полисилоксана увеличиваются значения полной динамической обменной емкости ДТОАП по ионам серебра (I), палладия (II) и платины (IV).

9. Установлено, что сорбция палладия (II) в статических и динамических условиях имеет обратимый характер; количественная десорбция возможна при обработке сорбента солянокислым раствором тиомочевины.

10. В процессе исследования селективных свойства ДТОАП в солянокислых растворах показано, что в диапазоне кислотности 1.0–6.0 моль/дм<sup>3</sup> HCl палладий (II) селективно извлекается на модифицированном полисилоксане на фоне присутствующих в растворе ионов платины (IV) и неблагородных металлов. Установлены условия количественного извлечения палладия (II). Разработана и аттестована методика сорбционно-атомно-абсорбционного определения массовой концентрации палладия (II) в водных растворах. Выдано свидетельство

об аттестации методики измерений № 251.0092/01.00258/2016 от 27.06.2016 г.

**Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:**

***Статьи в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК:***

1. Холмогорова, А. С. Получение сорбционных материалов на основе дитиооксамидированного аминопропилполисилоксана / И. С. Пузырев, **А. С. Холмогорова**, Л. К. Неудачина, А. В. Мехаев, А. В. Пестов // Журнал прикладной химии. – 2014. – Т. 87. – № 6. – С. 721–726 (0.375 п.л./0.075 п.л.).

2. Холмогорова, А. С. Сорбционное извлечение переходных металлов дитиооксамидированным полисилоксаном / **А. С. Холмогорова**, Л. К. Неудачина, И. С. Пузырев, А. В. Пестов // Журнал прикладной химии. – 2014. – Т. 87. – №. 10. – С. 1449–1456 (0.5 п.л./0.125 п.л.).

***Другие публикации:***

3. Холмогорова, А. С. Сорбционные свойства дитиооксамидных полисилоксанов / **А. С. Холмогорова**, Л. К. Неудачина, И. С. Пузырев, Т. В. Веретина, Е. М. Малкова // Материалы IV Всероссийского симпозиума "Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии". Краснодар, 2014. – С. 83 (0.06 п.л./0.012 п.л.).

4. Холмогорова, А. С. Извлечение Ag (I) и Pd (II) дитиооксамидным полисилоксаном / **А. С. Холмогорова**, Л. К. Неудачина, И. С. Пузырев // Тезисы докладов IV Международной конференции "Техническая химия. От теории к практике". Пермь, 2014. – С. 210 (0.06 п.л./0.02 п.л.).

5. Холмогорова, А. С. Влияние степени модифицирования на сорбционные свойства дитиооксамидного полисилоксана / **А. С. Холмогорова**, Л. К. Неудачина, И. С. Пузырев // Материалы II Международной научно-технической конференции магистрантов, аспирантов и молодых ученых "Химия в федеральных университетах". Екатеринбург, 2014. – С. 294–296 (0.188 п.л./0.063 п.л.).

6. Холмогорова, А. С. Оптимальные условия для твердофазной экстракции ионов меди (II) из многокомпонентных систем / **А. С. Холмогорова**, Л. К. Неудачина, И. С. Пузырев // Тезисы докладов Всероссийской конференции "Теория и практика хроматографии". Самара, 2015. – С. 205 (0.06 п.л./0.02 п.л.).

7. Холмогорова, А. С. Сорбционно-спектроскопическое определение ионов серебра (I) с применением дитиооксамидированного полисилоксана / **А. С. Холмогорова**,

Л. К. Неудачина, И. С. Пузырев // Материалы докладов Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии. Краснодар, 2015. – С. 227 (0.06 п.л./0.02 п.л.).

8. Холмогорова, А. С. Применение рубеоновой кислоты как модификатора для синтеза сорбента для извлечения платиновых металлов / **А. С. Холмогорова**, Л. К. Неудачина, И. С. Пузырев // Тезисы докладов VI Региональной конференции "Органические реагенты в практике химического анализа объектов окружающей среды". Пермь, 2015. – С. 80–82 (0.188 п.л./0.063 п.л.).

9. Холмогорова, А. С. Получение сорбционного материала для экспрессного концентрирования ионов серебра / **А. С. Холмогорова**, Л. К. Неудачина, И. С. Пузырев // Тезисы докладов VI Всероссийской молодежной научно-технической конференции "Наукоемкие химические технологии". Москва, 2015. – С. 37 (0.06 п.л./0.02 п.л.).

10. Kholmogorova, A. S. Extraction and separation studies of silver (I) and copper (II) from their aqueous solution using dithiooxamidated polysiloxane / **A. S. Kholmogorova**, Z. R. Galieva, L. K. Neudachina, I. S. Puzyrev, E. A. Svintsova, M. Chernish // The proceedings papers of the III International conference of promising and upcoming young scientists "Chemistry in the Federal Universities". Ekaterinburg, 2015. – P. 68–70 (0.188 п.л./0.032 п.л.).

11. Холмогорова, А. С. Комплексообразование палладия (II) и платины (IV) в процессе сорбции дитиооксамидированным полисилоксаном / **А. С. Холмогорова**, М. В. Кузнецов, Л. К. Неудачина, З. Р. Галиева // Тезисы докладов V Международной конференции "Техническая химия. От теории к практике". Пермь, 2016. – С. 160 (0.06 п.л./0.015 п.л.).

12. Холмогорова, А. С. Возможности применения дитиооксамидированного полисилоксана для извлечения платиновых металлов / **А. С. Холмогорова**, Л. К. Неудачина, Е.А. Свинцова // Тезисы докладов XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Екатеринбург, 2016. – Т. 3. – С. 128 (0.06 п.л./0.02 п.л.).

13. Холмогорова, А. С. Способ извлечения палладия (II) с применением дитиооксамидированного полисилоксана / З. Р. Галиева, **А. С. Холмогорова**, Л. К. Неудачина // Тезисы докладов IV Всероссийской научной конференции "Теоретические и экспериментальные исследования процессов синтеза, модификации и переработки полимеров". Уфа, 2016. – С. 93–95 (0.125 п.л./0.042 п.л.).

14. Холмогорова, А. С. Способ определения палладия (II) с применением дитиооксамидированного полисилоксана / **А. С. Холмогорова**, Л. К. Неудачина // Тезисы

докладов XXI Международной Черняевской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов. Верхняя Пышма, 2016. – С. 132 (0.06 п.л./0.03 п.л.).

### Методики

1. Холмогорова А. С. Методика измерений массовой концентрации палладия в водных растворах сорбционно-атомно-абсорбционным методом / А. С. Холмогорова, Л. К. Неудачина – 19 с. (1.18 п.л./0.60 п.л.). Свидетельство об аттестации методики измерений № 251.0092/01.00258/2016 выдано ФГУП "УНИИМ" (г. Екатеринбург) 27.06.2016 г.

### Список цитируемой литературы

1. Пестов, А. В. Синтез в геле, строение и свойства серосодержащих производных хитозана / А. В. Пестов, О. В. Корякова, И. И. Леонидов [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2010. – Т. 83. – № 5. – С. 737–744.

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

3. Афонин, М. В. Сорбционное извлечение хлорокомплексов платины (II) и платины (IV) гетероцепным серосодержащим сорбентом / М. В. Афонин, С. А. Симанова, Н. М. Бурмистрова [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2008. – Т. 81. – № 11. – С. 1816–1821.

4. Moulder, J. F. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy / J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol [et al.] – Enzo : ULVAC-PHI, 1992. – 261 p.