

УДК 642.61, 543.062, 546.9

DOI: 10.15372/KhUR2024581

EDN: ZZKODM

Аминооксимы терпенового ряда на твердых носителях как селективные экстрагенты золота и палладия

Д. В. ЗУБРИЧЕВА, С. Н. БИЗЯЕВ, С. Ю. ПЕТРАКОВА, В. Д. ТИХОВА, А. В. ТКАЧЕВ

*Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН,
Новосибирск, Россия**E-mail: atkachev@nioch.nsc.ru*

(Поступила 31.05.2024; после доработки 11.07.2024; принята к печати 22.07.2024)

Аннотация

Хелаторы на основе терпеновых бис(α -аминооксимов), нанесенные на малополярные сорбенты (уголь, Сибунит, Полисорб), являются эффективными селективными экстрагентами для извлечения палладия и золота из кислых водных растворов, содержащих смеси благородных металлов и 3d-элементов. Применение сорбентов, импрегнированных новыми хелаторами, позволяет провести экстракцию в режиме жидкость–твердое, не прибегая к использованию какого-либо органического растворителя.

Ключевые слова: терпены, селективная экстракция, благородные металлы, неполярные сорбенты, атомно-эмиссионная спектроскопия

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время считается признанным, что антропогенные отходы становятся важными источниками благородных металлов [1, 2], причем металлы платиновой группы и золото представляют особый интерес для переработки [3]. На сегодняшний день они используются в автомобильных катализаторах [4, 5], катализаторах риформинга [6, 7], а также в электрическом и электронном оборудовании. По этой причине экологически безопасная экономичная переработка таких отходов и отработанных материалов и изделий имеет большое значение [8]. Изучаются процессы извлечения благородных металлов из промышленных отходов различного происхождения с использованием разных методов [2, 9], однако в основе разрабатываемых схем переработки вторичного сырья лежат разнообразные гидрометаллургические процессы, связанные с первоначальным выщелачиванием и последующей экстракцией растворителем [10]. Вместе

с тем при извлечении благородных металлов образуются кислые продукты выщелачивания, и селективное извлечение благородных металлов из получаемых матриц с использованием традиционных экстракционных процедур является довольно сложной задачей [11–16]. В исследованиях с использованием жидкостной экстракции применяются, как правило, те экстрагенты, которые уже хорошо зарекомендовали себя в других гидрометаллургических процессах. В целом поведение при экстракции Pt^{IV} и Pd^{II} большинством коммерческих аминов и сольватирующих экстрагентов сходно и не дает удовлетворительных результатов, что является стимулом для разработки новых реагентов для селективной экстракции [12]. Перспективным подходом является использование полимерных материалов как носителей адсорбированных или химически связанных хелаторов [17–22].

Авторы разработали новую группу реагентов для селективной экстракции благородных металлов из хлоридных растворов [23]. Химическая

структура новых перспективных экстрагентов включает хелатор типа бис(α -аминоксима) с дианилинометановым линкером, который встроен в монотерпеновое окружение. Хелатирующие группы способны образовывать достаточно устойчивые комплексы, которые за счет углеводородного (терпенового) окружения и углеводородного (ароматического) линкера обладают повышенной липофильностью. Полученные новые экстрагенты показывают высокую селективность при экстракции Pd^{II} из сложных смесей, содержащих переходные элементы d -ряда, а при одновременном присутствии благородных металлов в водном растворе извлекают только Pd^{II} и Au^{III} .

Экстракционное извлечение благородных металлов в системе жидкость–жидкость имеет ряд известных недостатков из-за необходимости использования больших объемов органических растворителей. Многие проблемы решаются при переходе к экстракции типа жидкость–твердое путем закрепления хелатора на подходящем носителе. Терпеновые бис(α -аминоксимы) являются конформационно подвижными молекулами. В то же время образование комплексов, ответственных за высокую селективность экстракции, требует определенной пространственной организации хелатора, которая легко реализуется в растворах из-за относительно низких барьеров конформационных переходов (с энергией активации не выше 10 ккал/моль). *A priori* неясно, будут ли сохранять свои экстракционные свойства терпеновые бис(α -аминоксимы) после нанесения на сорбент. Поэтому в настоящей работе исследована возможность использования новой группы экстрагентов ряда терпеновых бис(α -аминоксимов) в системе жидкость–твердое за счет нанесения хелатора на твердый носитель (сорбент).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методы исследования

Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре Bruker DRX 500 (Германия) при комнатной температуре (27–30 °C) на частотах 500.13 МГц для ^1H и 125.75 МГц для ^{13}C . Величины оптического вращения измеряли с помощью поляриметра PolAAR 3005 (Optical Activity, Великобритания). Микроанализ выполнен с использованием CHNS-анализатор EuroVector EA-3000 (Италия).

Концентрацию ионов металлов в водных растворах определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с микроволновой плазмой (АЭС-МП) на спектрометре Agilent 4100 MP-AES (Agilent Technologies США). Оптимальные условия определения всех металлов в смесях произвольного состава методом АЭС-МП: время чтения – 3 с, время отбора проб – 15 с, время стабилизации – 15 с, число репликатов – 3, скорость насоса – 15 об/мин. Для обнаружения металлов использовались следующие эмиссионные линии (λ , нм): 213.857 (Zn), 242.795 (Au), 263.971 (Ir), 299.796 (Pt), 324.270 и 340.45 (Pd), 324.754 (Cu), 345.351 (Co), 361.939 (Ni), 371.993 (Fe), 372.803 (Ru), 403.076 (Mn), 425.433 (Cr), 588.995 (Na), 670.784 (Li), 766.491 (K).

Материалы

Все использованные органические растворители были свежеперегнанными.

В качестве исходных соединений использовали следующие природные монотерпены: (+)-3-карен с $[\alpha]_{578}^{20} +16.0$ (d_{20}^4 0.863), выделенный из скипидара сосны (*Pinus sylvestris* L.), (1*S*)-(–)- α -пинен (Acros Organics, 98 %) и (R)-(+)-лимонен (Aldrich, 97 %, энантиомерный избыток).

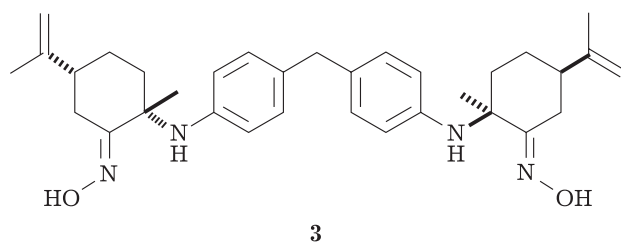
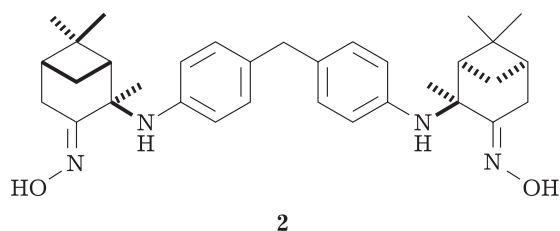
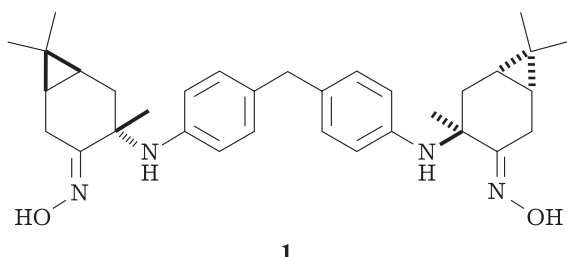
Соляная кислота (Реахим, квалификация “ос. ч.”, водный раствор 35–38 %), азотная кислота (Реахим, квалификация “ос. ч.”, 70 % водный раствор), тиомочевина (Реахим, квалификация “х. ч.”) и хлороформ (Реахим, квалификация “х. ч.”) использовались без дополнительной очистки. Водные растворы солей металлов готовили на бидистиллированной воде.

Использовали следующие государственные стандартные образцы (ГСО) ионов металлов в 1 М HNO_3 : Mn^{II} (ГСО 7266-96), Fe^{III} (ГСО 7254-96), Co^{II} (ГСО 7880-2001), Ni^{II} (ГСО 7265-96), Cu^{II} (ГСО 7255-96), Zn^{II} (ГСО 7256-96). Остальные ГСО ионов металлов были в следующих растворителях: Ru^{III} (ГСО 146-052-440 в 10 % HCl), Pd^{II} (ГСО 8432-2003 в 2М HCl), Pt^{IV} (ГСО 8431-2003 в 2М HCl), Au^{III} (ГСО 8429-2003 в 2 М HCl), Li^{I} (ГСО 7780-2000 в 0.1 М HCl), Na^{I} (ГСО 7474-98 в H_2O) и K^{I} (ГСО 8092-94 в H_2O).

В качестве источника Cr^{III} использовали $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (додекагидрат сульфата хрома(III)-калия, квасцы хромокалиевые, Реахим, квалификация “ч. д. а.”). Соль $\text{IrCl}_3 \cdot (4-5)\text{H}_2\text{O}$ с содержанием металла 50.57 % приобретена в компании Красцветмет (Россия). Соль $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ получали из Rh, как описано в монографии [24] для так называемого водорастворимого хлорида родия.

В качестве сорбентов, носителей хелаторов, использовали: уголь активированный аптечный (в таблетках); уголь АГ-3 (ГОСТ 20464-75, производства НПО ПЗС “Татсорб”); Сибунит-1562 [25]; Полисорб-4 (сополимер 40 % дивинилбензола и 60 % стирола, удельная поверхность 60 м²/г). Фильтрацию водных растворов выполняли с применением беззольных фильтров марки “Синяя лента”.

Синтез хелаторов



Бис(α-аминооксими) **1–3** синтезировали из соответствующих монотерпеновых углеводов 3-карена, α-пинена и лимонена через промежуточные нитрозохлориды. Продукты реакций очищали двукратной кристаллизацией и получали целевые соединения: 1) производное 3-карена **1**, т. пл. 170–171 °С (с разл., из ацетонитрила), $[\alpha]_D^{28} +116$ (с 0.56, тетрагидрофуран/метанол, 1 : 1 по объему), чистота ≥99 % [26]; 2) производное α-пинена **2** в виде аморфного порошка, осажденного из бензола добавлением ацетонитрила, $[\alpha]_D^{26} -28.6$ (с 1.872, EtOH), чистота >98 % [23]; 3) производное лимонена **3**, т. пл. 145–146 °С (с разл., из ацетонитрила), $[\alpha]_D^{28} +49$ (с 1.01, метанол), чистота ≥99 % [26]. Химическую чистоту подготовленных хелаторов оценивали по относительной интенсивности сателлитов ¹³C в спектрах ЯМР ¹H [27].

Подготовка углеродных носителей (сорбентов)

Таблетки аптечного активированного угля выдерживали 6 ч при 450 °С для разрушения (обугливания) крахмала, содержащегося в качестве связующего.

Порцию угля АГ-3 перемешивали с 70%-й хлорной кислотой при комнатной температуре 48 ч, после чего сорбент отделяли фильтрованием, промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции и сушили 6 ч при 200 °С.

Порцию угля АГ-3 перемешивали с 35%-й хлорной кислотой при 100 °С 12 ч, после чего сорбент отделяли фильтрованием, промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции и сушили 6 ч при 200 °С.

Анализ элементного состава углеродных сорбентов

CHN-Анализ сорбентов выполняли без предварительной пробоподготовки.

Для определения содержания металлов образец сорбента (0.200–1.45 г) выжигали в муфельной печи до постоянной массы золы при температуре 1000 °С в течение 1–2 ч с выходом на заданную температуру за 1 ч 40 мин. Параллельно в муфельную печь помещали пустой фарфоровый тигель и прокаливали в тех же условиях для обеспечения холостого опыта. В полученную золу и в пустой тигель холостого опыта добавляли 4 мл царской водки (HNO₃/HCl = 1 : 3 по объему) и нагревали на плитке 15 мин. Полученные растворы переносили в мерную колбу на 25 мл и доводили водой до метки, растворы перед анализом методом АЭС-МП фильтровали через бумажный фильтр. Результаты элементного анализа сорбентов представлены в табл. 1.

Приготовление хелаторов, нанесенных на твердый носитель (сорбент)

Навеску 0.02 г бис(α-аминооксима) растворяют в 5.0 мл метилового спирта, добавляют 1.0 г сорбента и к полученной смеси при интенсивном перемешивании при комнатной температуре прибавляют по каплям 5.0 мл воды в течение 10 мин. Смесь оставляют на 24 ч при комнатной температуре, периодически встряхивая, после чего фильтруют, фильтрат упаривают в вакууме досуха для контроля полноты осаждения хелатора на сорбент. Если количество несорбированного хелатора равно 5 мг, то считается, что на 1 г сорбента нанесено 15 мг хелатора, что составляет ≈1.5 %. Осадок с фильтром высушивают на воздухе при комнатной температуре до посто-

ТАБЛИЦА 1

Результаты элементного анализа сорбентов

Материал	Содержание элементов, %						по данным CHN-анализа		
	по данным АЭС-МП						С	Н	N
Уголь АГ-3	$1.6 \cdot 10^{-3}$	0.11	0.71	$1.0 \cdot 10^{-3}$	$2.0 \cdot 10^{-3}$	$2.2 \cdot 10^{-4}$	74.7	0.68	0.63
Уголь АГ-3 ^а	$4.9 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-2}$	0.44	$1.6 \cdot 10^{-4}$	$1.1 \cdot 10^{-3}$	$3.8 \cdot 10^{-4}$	80.7	0.52	0.66
Уголь АГ-3 ^б	$4.4 \cdot 10^{-5}$	$3.9 \cdot 10^{-3}$	0.27	НПО	$7.1 \cdot 10^{-4}$	НПО	79.4	0.48	0.64
Уголь активированный аптечный ^в	$1.5 \cdot 10^{-3}$	$0.6 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$1.8 \cdot 10^{-3}$	$2.3 \cdot 10^{-3}$	$1.6 \cdot 10^{-3}$	95.6	НПО	НПО
Сибунит-1562	$2.4 \cdot 10^{-4}$	$9.8 \cdot 10^{-4}$	$1.4 \cdot 10^{-2}$	НПО	$1.8 \cdot 10^{-4}$	НПО	95.0	0.88	НПО
Полисорб-4	—	—	—	—	—	—	91.6	8.00	НПО

^а После обработки 70%-й хлорной кислотой при комнатной температуре.^б После обработки 35%-й хлорной кислотой при 100 °С.^в После прокаливания при 450 °С.

Примечания. 1. НПО – ниже предела обнаружения. 2. Прочерк – измерения не проводили.

янной вмаcсы, получая сорбент с нанесенным бис(α-аминооксимом) (15 мг/1 г, ≈1.5 %). Аналогичным способом готовят сорбенты, содержащие 0.4 и 4.5 % хелатора.

Методики исследования

Калибровочные растворы для количественного определения Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Au, Pd, Pt и Ru готовили разбавлением водой стандартных растворов (ГСО). Поскольку стандартные растворы солей иридия и родия были недоступны, в случае этих металлов соли ($\text{IrCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ или $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) растворяли в воде с получением маточного раствора с концентрацией $2.57 \cdot 10^{-4}$ М (для Ir) или $3.80 \cdot 10^{-4}$ М (для Rh), из которого затем готовили калибровочные растворы путем разбавления водой. Для всех перечисленных элементов получены калибровочные зависимости интенсивности излучения от концентрации элемента, все графики были линейными с коэффициентом корреляции не менее 0.999.

Пределы обнаружения (ПО) и пределы количественного определения (ПКО) в водных растворах для изученных элементов составили (ПО/ПКО, мкг/л): Li – 0.01/0.03, Na – 0.12/0.40, Mn – 0.25/0.83, Cr – 0.4/1.3, Cu – 0.6/2.0, K – 0.65/2.1, Ni – 1.3/4.3, Fe – 1.6/5.3, Ru – 2.0/6.6, Zn – 2.8/9.3, Co – 15/50, Rh – 16/52, Pd – 16/52, Ir – 86/288, Pt – 28/92, Au – 8.1/27.

Для изучения экстракционной способности материалов готовили водный раствор с pH 1.23, содержащий смесь переходных элементов по 1 мг/л каждого металла в 0.01 М соляной кислоте: Cr^{III} , Mn^{II} , Fe^{III} , Co^{II} , Ni^{II} , Cu^{II} , Zn^{II} , Li^{I} , Na^{I} , K^{I} , Ru^{III} , Rh^{III} , Ir^{III} , Pt^{IV} , Au^{III} , Pd^{II} . Противоионами были хлорид-анион и нитрат-анион.

Все эксперименты по извлечению металлов проводились по одной и той же методике следующим образом. Навеску 0.10 г сорбента с нанесенным хелатором добавляли к водному раствору смеси выбранных солей металлов (50 мл, 1 мг/л каждого металла, pH 1.23) при комнатной температуре (+25 °С). Полученную смесь помещали в стандартную колбу Эрленмейера объемом 100 мл (высотой 105 мм и диаметром 64 мм) и выдерживали при интенсивном перемешивании (2000 об/мин) в течение 10 мин и 30 мин (магнитная мешалка, магнитный якорь с тефлоновым покрытием длиной 40 мм и диаметром 8 мм). После прекращения перемешивания водный раствор фильтровали через бумажный фильтр, и фильтрат анализировали на содержание металлов методом АЭС-МП. Водные растворы подвергали анализу до и после экстракции. Содержание, установленное для каждого металла, сравнивали с содержанием этого металла в исходной смеси.

Эксперименты проводили 2–6 раз для каждого твердого экстрагента с продолжительностью экстракции 10 и 30 мин. Анализ растворов до и после экстракции выполняли в трех повторностях. Значения концентраций металлов, полученные в результате экспериментов по экстракции, всегда имели коэффициент дисперсии ниже ±5 %.

Степень извлечения (экстракции) металлов (Е, %) рассчитывали следующим образом: $E, \% = 100 \cdot (c_i - c_f)/c_i$, где c_i и c_f – соответственно начальная и конечная (после экстракции) концентрации исследуемого металла в водной фазе.

Реэкстракция Au и Pd

К сорбенту с нанесенным хелатором, использованному для экстракции, прибавляли 25 мл рас-

твора тиомочевины (1 М) в соляной кислоте (1 М) и полученную суспензию перемешивали 2 ч при комнатной температуре. После прекращения перемешивания водную фазу отделяли фильтрованием через бумажный фильтр. Фильтрат анализировали на содержание металлов методом АЭС-МП и определяли степень реэкстракции металла (в %) как отношение количества металла, поглощенного сорбентом с нанесенным хелатором, к количеству металла, обнаруживаемому в растворе тиомочевины после реэкстракции. Степень реэкстракции составила 97 ± 2 % для Pd и 91 ± 3 % для Au.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные хелаторы **1–3** характеризуются высокой гидрофобностью за счет того, что хелатирующее α -аминооксимное ядро находится в окружении углеводородных фрагментов терпеновой природы, а два аминоксимных фрагмента соединены углеводородным мостиком из 4,4'-дизамещенного дифенилметана. Являясь производными N-алкиланилина, соединения **1–3** способны растворяться в водных кислотах, однако наличие в молекулах объемных алкильных групп и дифенилметанового фрагмента делает образующиеся аммониевые соли чрезвычайно гидрофобными. Будучи импрегнированными на неполярный сорбент (уголь или полимер на основе стирола и дивинилбензола), соединения **1–3** не склонны переходить в водную фазу при обработке водными растворами кислот и остаются на поверхности твердого носителя. Расчетными методами было показано, что комплексы α -аминооксимов с PdCl_2 и AuCl_3 должны быть менее полярными, чем протонированные формы самих хелаторов (α -аминооксимов) [23, 28]. Это позволяет полагать, что комплексы, образующиеся из хелаторов и PdCl_2 (AuCl_3), также должны удерживаться на неполярном сорбенте. Такое предположение подтверждается результатами экспериментов по экстракции. Так, если водный раствор смеси солей металлов обработать сорбентом, импрегнированным хелаторами **1–3**, то оказывается, что Pd^{II} и Au^{III} переходят из водной фазы на сорбент (рис. 1).

Углеродные сорбенты ведут себя не одинаково в экспериментах по экстракции. Во-первых, все использованные сорбенты (аптечный активированный уголь, уголь АГ-3 и Сибунит) содержат то или иное количество 3d-металлов (аптечный активированный уголь – меньше, уголь АГ-3 – больше). Как показано на примере

угля АГ-3, предварительная обработка кислотами позволяет заметно снизить содержание металлов в материале, но не позволяет удалить их полностью (см. табл. 1). Поэтому в экспериментах по экстракции наблюдается многократное увеличение содержания некоторых 3d-металлов в водной фазе после экстракции (Fe, Mn), что, очевидно, искажает результаты экспериментов. Во-вторых, все использованные углеродные сорбенты не являются чистым углеродом и содержат некоторое количество гетероатомов (N, O), которые входят в состав функциональных групп, способных координировать к переходным металлам. За счет этого сами сорбенты в некоторой степени связывают (экстрагируют) благородные металлы из тестируемых смесей. Уголь при комнатной температуре может сорбировать Pd в количестве до 1 мг/г [29, 30] и выступать в качестве восстановителя по отношению к ионам золота при экстракции в условиях хлоридного фона [31]. И это также искажает результаты экспериментов по селективной экстракции с использованием изучаемых хелаторов. Наименьшие связанные с этим эффекты наблюдаются в случае Сибунита. Использование аптечного угля, содержащего минимальное количество примесных элементов, сопряжено с другой проблемой: после выжигания связующего (крахмала) материал превращается в порошкообразную субстан-

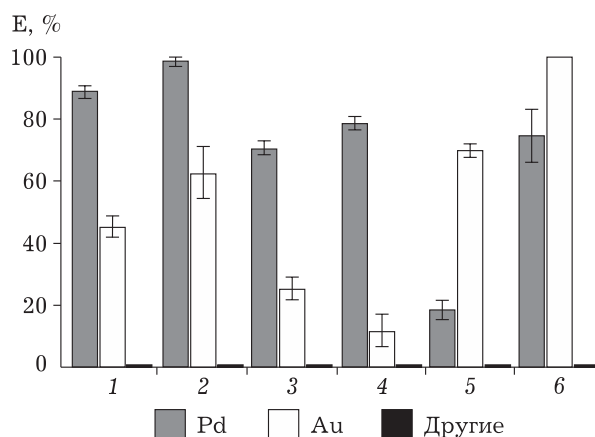


Рис. 1. Степень экстракции (Е, %) палладия (Pd), золота (Au) и других металлов исследованной смеси неполярными сорбентами, импрегнированными бис(α -аминооксимом) пинанового ряда **2** из водного раствора смеси металлов с pH 1.23 (по 1 мг/л каждого иона Cr^{III} , Mn^{II} , Fe^{III} , Co^{II} , Ni^{II} , Cu^{II} , Zn^{II} , Li^{I} , Na^{I} , K^{I} , Ru^{III} , Rh^{III} , Ir^{III} , Pt^{IV} , Au^{III} , Pd^{II}) при комнатной температуре (+25 °C): 1 – 0.4 % хелатора **2** на Полисорбе-4, время экстракции 10 мин; 2 – 0.4 % хелатора **2** на Полисорбе-4, время экстракции 30 мин; 3 – 1.5 % хелатора **2** на Полисорбе-4, время экстракции 10 мин; 4 – 1.5 % хелатора **2** на Полисорбе-4, время экстракции 30 мин; 5 – 4.5 % хелатора **2** на Сибуните-1562, время экстракции 10 мин; 6 – 4.5 % хелатора **2** на Сибуните-1562, время экстракции 30 мин.

цию, которая образует с тестируемым водным раствором солей устойчивую суспензию, разделение которой требует специальных усилий.

Синтетический сорбент (Полисорб) – сополимер стирола и дивинилбензола – лишен перечисленных недостатков: он не содержит переходных металлов и гетероатомов и по этой причине не способен сам по себе экстрагировать какие-либо переходные металлы.

Все исследованные хелаторы ведут себя как экстрагенты схожим образом, однако производное 3-карена **1** с трехчленным углеродным циклом в структуре и производное лимонена **3** с двойной углерод-углеродной связью менее стойки в кислых условиях и в присутствии сильных кислот постепенно разрушаются за счет кислотно-катализируемых процессов (изомеризация, циклизация). По этой причине самым перспективным представляется производное α -пинена **2**, которое устойчиво в присутствии минеральных кислот при комнатной температуре. Сравнение степени экстракции металлов полученными материалами в системе жидкость–твердое (см. рис. 1) и растворами самих хелаторов в системе жидкость–жидкость [23] показывает, что скорость экстракции (сорбции) в системе жидкость–твердое ожидаемо уменьшается из-за диффузионного фактора [19]. Селективность экстракции в отношении Pd^{II} и Au^{III} также несколько различается для хелатора **2**, нанесенного на Сибунит и Полисорб. Причины этого пока не ясны и требуют дальнейшего изучения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Хелаторы на основе терпеновых бис(α -аминоксимо), нанесенные на малополярный сорбент (уголь, Сибунит, Полисорб), сохраняют свою конформационную подвижность, свойственную им в растворенном состоянии, способны к комплексообразованию с переходными металлами и за счет этого сохраняют свойства селективных экстрагентов для извлечения некоторых благородных металлов (Pd и Au) из кислых водных растворов, содержащих смеси благородных металлов и 3d-элементов. Применение сорбентов, импрегнированных новыми хелаторами, позволяет провести экстракцию в режиме жидкость–твердое, не прибегая к использованию какого-либо органического растворителя.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда и Правительства Новосибирской области, грант № 23-23-10043, <https://rscf.ru/project/23-23-10043/>.

Авторы выражают благодарность коллегам из Института катализа СО РАН за предоставление образцов сорбентов: Патрушеву Ю. В. (Полисорб-4), Симонову П. А. (Сибунит-1562).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Hagelüken C. Recycling the platinum group metals: a European perspective // *Platinum Met. Rev.* 2012. Vol. 56, No. 1. P. 29–35.
- 2 Zupanc A., Install J., Jereb M., Repo T. Sustainable and selective modern methods of noble metal recycling // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2023. Vol. 62, No. 5. Art. e202214453.
- 3 Zheng H., Ding Y., Wen Q., Liu B., Zhang S. Separation and purification of platinum group metals from aqueous solution: recent developments and industrial applications // *Resour. Conserv. Recycl.* 2021. Vol. 167. Art. 105417.
- 4 Ding Y., Zheng H., Zhang S., Liu B., Wu B., Jian Z. Highly efficient recovery of platinum, palladium, and rhodium from spent automotive catalysts via iron melting collection // *Resour. Conserv. Recycl.* 2020. Vol. 155. Art. 104644.
- 5 Trinh H. B., Lee J.-C., Suh Y.-J., Lee J. A review on the recycling processes of spent auto-catalysts: towards the development of sustainable metallurgy // *Waste Manage. (Oxford)*. 2020. Vol. 114. P. 148–165.
- 6 Masuda C., Yonezu K., Watanabe K., Yokoyama T. Recovery of platinum from spent reforming catalyst by acid leaching and coprecipitation // *Procedia Earth Planet. Sci.* 2013. Vol. 6. P. 435–440.
- 7 Jha M. K., Lee J.-C., Kim M.-S., Jeong J., Kim B.-S., Kumar V. Hydrometallurgical recovery/recycling of platinum by the leaching of spent catalysts: a review // *Hydrometallurgy*. 2013. Vol. 133. P. 23–32.
- 8 Bahaloo-Horeh N., Mousavi S. M. Comprehensive characterization and environmental risk assessment of end-of-life automotive catalytic converters to arrange a sustainable roadmap for future recycling practices // *J. Hazard. Mater.* 2020. Vol. 400. Art. 123186.
- 9 Nag A., Singh M. K., Morrison C. A., Love J. B. Efficient recycling of gold and copper from electronic waste by selective precipitation // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2023. Vol. 62, No. 40. Art. e202308356.
- 10 Paiva A. P., Ortet O., Carvalho G. I., Nogueira C. A. Recovery of palladium from a spent industrial catalyst through leaching and solvent extraction // *Hydrometallurgy*. 2017. Vol. 171. P. 394–401.
- 11 Gupta B., Singh I., Mahandra H. Extraction and separation studies on Pt(IV), Ir(III) and Rh(III) using sulphur containing extractant // *Sep. Purif. Technol.* 2014. Vol. 132. P. 102–109.
- 12 Nguyen T. H., Sonu C. H., Lee M. S. Separation of Pt(IV), Pd(II), Rh(III) and Ir(IV) from concentrated hydrochloric acid solutions by solvent extraction // *Hydrometallurgy*. 2016. Vol. 164. P. 71–77.
- 13 Hasegawa H., Barua S., Wakabayashi T., Mashio A., Maki T., Furusho Y., Rahman I. M. M. Selective recovery of gold, palladium, or platinum from acidic waste solution // *Microchem. J.* 2018. Vol. 139. P. 174–180.
- 14 Ding Y., Zhang S., Liu B., Zheng H., Chang C.-C., Ekberg C. Recovery of precious metals from electronic waste and spent catalysts: a review // *Resour. Conserv. Recycl.* 2019. Vol. 141. P. 284–298.
- 15 Morohashi N., Kurusu Y., Akasaka K., Hattori T. Extraction of Pd(II) and Pt(II) from aqueous hydrochloric acid with 1,3-diaminocalix[4]arene: switching of the extraction selectivity by using different extraction modes // *RSC Adv.* 2020. Vol. 10, No. 58. P. 35473–35479.

- 16 Nguyen T. H., Sonu C. H., Lee M. S. Separation of platinum(IV) and palladium(II) from concentrated hydrochloric acid solutions by mixtures of amines with neutral extractants // *J. Ind. Eng. Chem.* 2015. Vol. 32. P. 238–245.
- 17 Lu Y., Xu L., Li Y., Yang H., Liu Z., Jiang L., Zhang A. Highly selective adsorption for palladium removal by impregnation preparation of a macroporous N-based functional composite // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2018. Vol. 36, No. 1. P. 1–16.
- 18 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. Vol. 152. P. 20–32.
- 19 Yamada M., Kimura S., Gandhi M. R., Shibayama A. Environmentally friendly Pd(II) recovery from spent automotive catalysts using resins impregnated with a pincer-type extractant // *Sci. Rep.* 2021. Vol. 11, No. 1. Art. 365.
- 20 Petrova Yu. S., Pestov A. V., Kapitanova E. I., Usoltseva M. K., Neudachina L. K. High-selective recovery of palladium by the N-(2-sulfoethyl)chitosan-based sorbent from the Pt(IV)-Pd(II) binary solution in a fixed-bed column // *Sep. Purif. Technol.* 2019. Vol. 213. P. 78–87.
- 21 Moon J. Y., Nishihama S., Yoshizuka K. Recovery of platinum and palladium from spent automobile catalyst by solvent-impregnated resins // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2018. Vol. 36, No. 5. P. 470–479.
- 22 Huang C., Xu X., Ao J., Ma L., Ye F., Wang Z., Xu L., Zhao X., Ma H. Selective adsorption, reduction, and separation of Au(III) from aqueous solution with amine-type non-woven fabric adsorbents // *Materials*. 2020. Vol. 13, No. 13. Art. 2958.
- 23 Zubricheva D. V., Bizyaev S. N., Tikhova V. D., Tkachev A. V. New reagents for selective extraction of Pd(II) and Au(III) from acidic media // *New J. Chem.* 2023. Vol. 47, No. 33. P. 15543–15552.
- 24 Handbook of Preparative Inorganic Chemistry / G. Brauer (Ed.). 2nd ed. Vol. 2. New York: Academic Press, 1965. P. 1587–1588.
- 25 Головин В. А., Грибов Е. Н., Симонов П. А., Окунев А. Г., Ворopaев И. Н., Кузнецов А. Н., Романенко А. В. Разработка углеродных носителей с повышенной коррозионной стойкостью для Pt/C-катализаторов электровосстановления кислорода // *Кинетика и катализ*. 2015. Т. 56, № 4. С. 515–520.
- 26 Кокина Т. Е., Ткачев А. В., Мячина Л. И., Бизяев С. Н., Шелудякова Л. А., Глинская Л. А., Корольков И. В., Богуславский Е. Г., Ларионов С. В. Синтез и строение комплексов Pd(II) и Cu(II) с хиральными бис- α -аминооксимами, содержащими фрагменты терпеновых молекул (+)-3-карена или (+)-лимонена и 4,4'-метилендианилиновую линкерную группу. Кристаллическая структура соединения $[\text{Cu}(i\text{-PrOH})\text{Cl}_2(\mu\text{-H}_2\text{L}^3)\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ // *Журн. общей химии*. 2013. Т. 83, № 2. С. 282–293.
- 27 Le P. M., Ding J., Leek D. M., Mester Z., Robertson G. P., Windust A., Meija J. Determination of chemical purity and isotopic composition of natural and carbon-13-labeled arsenobetaine bromide standards by quantitative $^1\text{H-NMR}$ // *Anal. Bioanal. Chem.* 2016. Vol. 408, No. 26. P. 7413–7421.
- 28 Tkachev A. V., Agafontsev A. M., Zubricheva D. V., Bagryanskaya I. Yu., Tikhova V. D. Chiral hybrid aza-oxa-terpene-based macrocycles as selective extractants for Pd(II) and Au(III) // *Tetrahedron*. 2024. Vol. 156. Art. 133921.
- 29 Foersterling H.-U., Hallmeier K.-H. Investigations of the adsorption of palladium on carbonaceous adsorbents modified with dimethylglyoxime II: the adsorption of palladium on an activated carbon in its unmodified form and modified with dimethylglyoxime // *Carbon*. 1990. Vol. 28, No. 4. P. 497–502.
- 30 Michalek T., Wojtaszek K., Malecki S., Kornaus K., Wandor S., Druciarek J., Fitzner K., Wojnicki M. Recovery of Pd(II) ions from aqueous solutions using activated carbon obtained in a single-stage synthesis from cherry seeds // *C – Journal of Carbon Research*. 2023. Vol. 9, No. 2. Art. 46.
- 31 McDougall G. J., Hancock R. D. Gold complexes and activated carbon – a literature review // *Gold Bull.* 1981. Vol. 14, No. 4. P. 138–153.