

СОРБЦИЯ ПЛАТИНОХЛОРИСТОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ МОДИФИЦИРОВАННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

*В.С. Головизин, аспирант, *Л.М. Левченко, заведующий лабораторией,

*С.В. Трубин, научный сотрудник, **А.Н. Саланов,

старший научный сотрудник, **А.Н. Серкова, инженер

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения РАН

**Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН

e-mail: Wlad2007INX@yandex.ru

Изучено влияние окисления и импрегнации углеродного материала на сорбцию $H_2[PtCl_6]$. Методами РЭМ, ЭДС, РФЭС и EXAFS изучено состояние платины на поверхности. The influence of oxidation and impregnation of the carbon materials on the sorption of H_2PtCl_6 was studied. The state of platinum on the surface was studied with the SEM, EDS, XPS and XAFS methods.

Ключевые слова: сорбция, платина, углеродные материалы, модификация.

Key words: sorption, platinum, carbon materials, modification.

Введение

Сорбция является эффективным способом извлечения и концентрирования металлов платиновой группы (МПГ) из технологических растворов [1–5]. Ввиду низкой стоимости и высокой поглотительной способности для этой цели нередко используют углеродные материалы [6–8]. Способность углеродных материалов извлекать комплексы МПГ ряд авторов [9, 10] объясняет протеканием на поверхности сорбентов ионообменных, донорно-акцепторных и окислительно-восстановительных реакций.

Ранее нашими работами [11–13] было показано, что нанопористые композиционные углеродные материалы производства Омского Института проблем переработки углеводородов (ИППУ) обладают развитой поверхностью, при окислении которой происходит увеличение поверхностных функциональных групп (ПФГ), за счет чего улучшаются сорбционные свойства материалов. Аналогичный эффект достигается путем модифицирования поверхности спиртовым раствором йода.

Известно [9, 14], что углеродные сорбенты проявляют селективность по отношению к МПГ, обусловленную, вероятно, образованием комплексов различной прочности с ПФГ. Химическое модифицирование поверхности углерода способствует росту сорбционной способности углеродных материалов [13, 15]. Отсюда можно предположить, что углеродный материал, подвергнутый модифицированию (окисление либо импрегнация), будет представлять интерес для изучения сорбции МПГ.

Целью данной работы явилось выявление особенностей процесса сорбции платинохлористоводородной кислоты на поверхности модифицированных углеродных материалов.

Экспериментальная часть

Растворы $H_2[PtCl_6]$ (концентрация растворов 10^{-4} – 10^{-2} моль/л) готовили растворением метал-

лической платины в растворе «царской водки». Концентрацию $H_2[PtCl_6]$ в исходном и конечном растворах определяли спектрофотометрически на приборе «Specord M-40» по методике с применением дихлорида олова [16].

В качестве матрицы использовали углеродный материал (УМ) марки «Техносорб» со средним размером частиц 0.7 – 1.5 мм производства Омского ИППУ.

Процесс модифицирования углеродного материала марки «Техносорб» проводили двумя путями: окислением (газофазным или жидкофазным) и импрегнацией органическими экстрагентами. В результате получали следующие образцы сорбентов: УМ-450 (УМ окисляли кислородом воздуха при температуре 450°C, методика описана в работе [12]); УМ 70-30 (УМ окисляли 30%-ным раствором пероксида водорода при 70°C [11]); УМ-J (УМ пропитывали 10%-ным спиртовым раствором йода по методике [13]); УМ-ТОА (УМ пропитывали три-*n*-октиламином $C_{24}H_{51}N$, ТОА); УМ-ОА (УМ пропитывали октиланилином $C_6H_5NH(CH_2)_7CH_3$, ОА). Методика приготовления образцов УМ-ТОА и УМ-ОА заключалась в следующем: 3 мл ТОА либо ОА смешивали с 6 мл толуола, трехкратно экстрагировали 10 мл конц HCl, отделяли органическую фазу и промывали ее 10 мл 2 М HCl. Фазы оставляли на 12 ч до полного отстаивания, после чего отделяли органическую фазу. Затем к 11 г УМ добавляли 3.3 мл полученной органической фазы и 20 мл толуола и выдерживали образцы в течение 12 ч. По истечении указанного периода времени образцы высушивали при $t = 100^\circ C$. Содержание ОА и ТОА в УМ составило 20%.

Исследования по сорбции проводили в статических условиях, время контакта сорбента с раствором варьировали от 5 мин до 1 ч, соотношение «УМ: раствор» = 1 г: 50 мл.

Удельную поверхность сорбентов определяли на анализаторе Сорбтометр-М. Ста-

тическую обменную емкость (COE по 0.1 М NaOH) определяли согласно ГОСТ 20255–74. Количество ПФГ определяли аналогично [11]. Содержание йода в сорбенте находили по следующей методике: навеску УМ–J массой 1 г помещали в трубчатую печь при $t=300^{\circ}$ с подачей воздуха со скоростью 4 $\text{дм}^3/\text{мин}$ и отгоняли йод в поглотитель с раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в течение 30 мин. После этого аликвоту раствора из поглотителя оттитровывали иодом с крахмалом в качестве индикатора.

Химический состав и морфологию поверхности модифицированных УМ до и после сорбции определяли на растровом электронном микроскопе JSM-6460 (РЭМ) с приставкой INCA Energy-350 для энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС).

Рентгено-фотоэлектронную спектроскопию (РФЭС) поверхности образцов выполняли на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре фирмы SPECS (Германия). Для возбуждения РФЭС спектров использовали монохроматизированный алюминиевый источник с энергией линии Al K α , равной 1486.74 эВ, мощность источника составляла 200 Вт, диаметр рентгеновского пучка 6 мм. Калибровку энергии связи в методе РФЭС выполняли по методу внутреннего стандарта на энергию связи углерода (линия C 1s – 284.6 эВ). Полученные спектры обрабатывали с помощью специализированного программного обеспечения «CASA». Для расчета концентрации элементов брали

коэффициенты элементной чувствительности, предложенные в программе обработки РФЭС спектров «CASA».

Измерения $\text{Pt}L_{III}$ рентгеновских спектров поглощения проводили с использованием синхротронного излучения (СИ) накопителя ВЭПП–3 Института ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН (г. Новосибирск). Полученные данные обрабатывали, применяя программные пакеты VIPER и EXCURVE 98. Предварительная обработка спектров заключалась в вычитании фона и атомного поглощения, нормировке и преобразовании в k -пространство с использованием взвешивающего коэффициента k^2 (в программе VIPER). Моделирование спектров осуществляли в k -пространстве с использованием программного пакета EXCURVE 98. Для моделирования Pt –Cl координационной сферы проводили Фурье-фильтрацию EXAFS $\chi(k)k^2$ ($\Delta k=3\text{--}14 \text{ \AA}^{-1}$) спектра в реальном пространстве ($\Delta r=1.5\text{--}3.3 \text{ \AA}$).

Обсуждение результатов

Характеристики полученных модифицированных материалов приведены в табл. 1, где: $A_{\text{БЭТ}}$ – удельная поверхность модифицированных УМ; COE – статическая обменная емкость (COE в $\text{мг}/\text{м}^2$ – емкость, отнесенная к площади поверхности материалов), сорбционная емкость SE по Pt(IV) в таблице представлена для растворов с $C_{\text{Pt}} = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, поскольку именно для этой концентрации SE для всех сорбентов была максимальна.

Таблица 1. Характеристики модифицированных углеродных материалов.

Образцы	$A_{\text{БЭТ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	$-\text{COOH}$, $\text{мкг}/\text{м}^2$	$-\text{OH}$, $\text{мкг}/\text{м}^2$	COE по 0.1 N NaOH, $\text{мг}/\text{г}$	COE по 0.1 M NaOH, $\text{мкг}/\text{м}^2$	SE по Pt(IV), $\text{мг}/\text{г}$	SE по Pt(IV), $\text{мкг}/\text{м}^2$
УМ	408.6	36.7	35.4	26.1	63.8	42	102.7
УМ–450	422/8	66.4	33.8	34.2	80.8	94	222.3
УМ 70–30	390.2	74	51.2	44.9	115.1	88	225.5
УМ–J	328.1	–	–	–	–	100	304.7
УМ–ТОА	153.7	31.1	30.5	8.5	55.3	60	390.3
УМ–ОА	136.6	31.3	31.7	7.8	57.1	50	366

Из данных табл. 1 следует, что удельная поверхность окисленного образца УМ–450 увеличилась по сравнению с исходным УМ, что, согласно [12], связано с разрушением микро- и мезопор, а также с образованием макропор, с частичной газификацией УМ и одновременным образованием на поверхности кислородсодержащих ПФГ. Окисление УМ 70–30 привело к незначительному уменьшению удельной поверхности до 390.2 $\text{м}^2/\text{г}$, что, вероятнее всего, обусловлено увеличением числа кислородсодержащих ПФГ на поверхности УМ [11].

Поверхность образцов, модифицированных методом импрегнирования, уменьшилась до 153.7 $\text{м}^2/\text{г}$ (УМ–ТОА), 136.6 $\text{м}^2/\text{г}$ (УМ–ОА) и 328.1 $\text{м}^2/\text{г}$ (УМ–J). По всей видимости, импрег-

нированные вещества, связываясь с УМ, делали недоступным определенную часть пор.

В случае окисленных материалов УМ–450 и УМ 70–30 отмечалось также увеличение COE до 34.2 $\text{мг}/\text{г}$ и 44.9 $\text{мг}/\text{г}$, соответственно, что связано с ростом на поверхности ПФГ – качественный и количественный состав ПФГ описан в работах [11, 12]. Учитывая, что сорбционные процессы происходят на поверхности УМ, а при окислении она изменяется, необходимо было соотнести такую характеристику, как удельная поверхность с COE, пересчитанной на м^2 поверхности. Так, при пересчете для окисленных образцов COE увеличилась в 2 раза, хотя поверхность изменилась незначительно. При этом у импрегнированных образцов COE,

напротив, уменьшилась до 8.5 мг/г и 7.8 для УМ–ТОА и УМ–ОА, соответственно. Однако при расчете на площадь поверхности разница оказалась незначительна: СОВ уменьшилась от 63.8 мкг/м² (УМ) до 55.3 и 57.1 мкг/м² (УМ–ТОА и УМ–ОА, соответственно). При этом количество ПФГ также изменилось незначительно. Следовательно, при импрегнации органические реагенты связывались с поверхностью углеродного материала, не взаимодействуя с ПФГ.

Содержание йода в образце УМ–J составило 20.4 %. При титровании УМ–J 0.1 М раствором NaOH не удалось обнаружить на поверхности такие ПФГ, как –COOH и –OH, которые обнаруживаются на поверхности УМ, УМ–450, УМ 70–30 [11, 12]. Можно предположить, что все ПФГ на поверхности УМ связаны с йодом. Эта мысль находит подтверждение в работе [15].

Изучено влияние модификации на скорость сорбции H₂[PtCl₆]. Из данных, приведенных на рис. 1, следует, что скорость извлечения H₂[PtCl₆] окисленными материалами и УМ–J выше, чем исходным УМ. Для УМ 70–30, УМ–450 и УМ–J время достижения равновесной концентрации составило 15–30 мин, для сорбентов, импрегнированных экстрагентами ТОА и ОА, равновесная концентрация достигается через 40 мин, что, возможно, связано с гидрофобностью данных экстрагентов и меньшей удельной поверхностью.

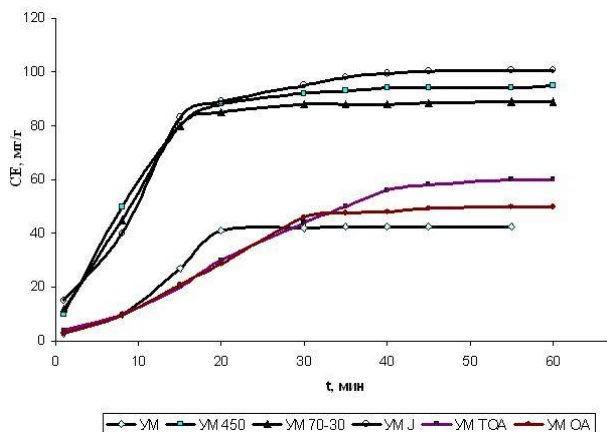


Рис. 1. Кинетические кривые сорбции H₂[PtCl₆]: 1 – УМ, 2 – УМ 450, 3 – УМ 70–30, 4 – УМ–J, 5 – УМ ТОА, 6 – УМ ОА.

Изотермы сорбции H₂[PtCl₆] представлены на рис. 2. Очевидно, что для всех модифицированных УМ характерно увеличение СЕ по H₂[PtCl₆] по сравнению с исходным УМ. Так, окисление УМ приводит к росту СЕ в 2 раза: окисление пероксидом водорода привело к уменьшению удельной поверхности сорбента, что повлияло на его сорбционную емкость. Поэтому СЕ УМ 70–30 ниже СЕ УМ–450 и составляет 88 мг/г. При пересчете емкости на метр поверхности были получены следующие

результаты: СЕ УМ 70–30 составила 225 мкг/м², а СЕ УМ–450 равна 222 мкг/м². Как следствие, окисление углеродного материала различными способами дает равноценный эффект по СЕ относительно платинохлористоводородной кислоты.

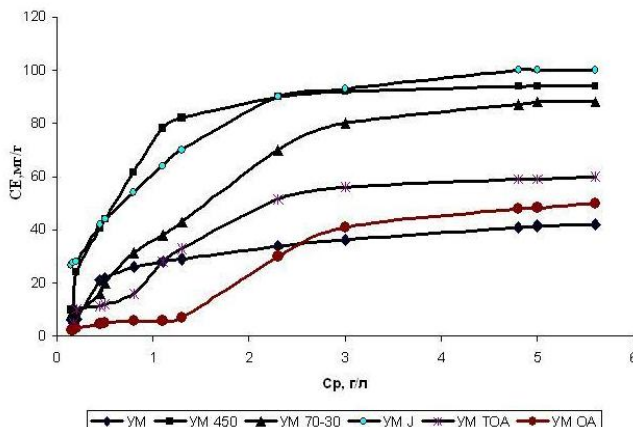


Рис. 2. Изотермы адсорбции H₂[PtCl₆]: 1 – УМ, 2 – УМ 450, 3 – УМ 70–30, 4 – УМ–J, 5 – УМ ТОА, 6 – УМ ОА.

Кривые сорбции металла на модифицированных УМ имеют канонический ленгмюровский вид и должны описываться уравнением:

$$CE = CE_{\infty} \{kC / (1 + kC)\}. \quad (1)$$

Однако теория Ленгмюра применима для описания процессов адсорбции растворенных веществ при небольших концентрациях адсорбата, когда на поверхности углеродного материала образуется мономолекулярный адсорбционный слой и все активные центры обладают равной энергией и энтальпией сорбции. В наших экспериментах концентрация растворенной платины была значительной, а поверхность УМ не являлась однородной, поэтому решено было использовать эмпирическое уравнение Фрейндлиха (2):

$$CE = kC^{1/n}. \quad (2)$$

Прологарифмировав эмпирическое уравнение, получили:

$$\lg CE = \lg k + \lg C \cdot 1/n. \quad (3)$$

Константы k и n уравнения (3) определяли по экспериментальным данным. При построении графиков функции было установлено, что экспериментальные точки хорошо аппроксимируются прямой линией и могут быть удовлетворительно описаны уравнением (3).

Таким образом, найдены значения коэффициентов уравнения Фрейндлиха для модифицированных УМ, которые представлены в табл. 2. Однако, согласно [17], в области высоких концентраций могут наблюдаться отклонения между экспериментальной и теоретической емкостью. Исходя из полученных данных, можно говорить о полимолекулярной адсорбции H₂[PtCl₆] на неоднородной поверхности окисленных УМ, где возможно взаимодействие между сорбированными частицами.

Таблица 2. Коэффициенты уравнения Фрейндлиха для модифицированных УМ.

Образцы	k	$1/n$
УМ-450	63.1	1.6
УМ 70-30	35.5	1.6
УМ-J	63	1.6
УМ-ТОА	25.5	1.7
УМ-ОА	11.5	1.16

Кроме этого обнаружено, что для окисленных материалов существует зависимость между сорбционной емкостью и количеством групп $-\text{COOH}$ на поверхности. Так, у исходного УМ количество групп $-\text{COOH}$ и СЕ составляло соотношение 1:3; для УМ-450 и УМ 70-30 это соотношение сохранилось, что указывает на влияние именно поверхностных карбоксильных групп на величину СЕ.

Говоря о механизме сорбции комплексов МПГ окисленными углеродными материалами, следует отметить, что имеющиеся в литературе данные по этому вопросу неоднозначны. Так, согласно [6, 10], значительная часть сорбированного комплекса $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ восстанавливается до металла. Однако в работе [18] показано, что при сорбции палладия на углеродном материале степень восстановления Pd(II) незначительна. Вероятнее всего, на окисленных УМ наблюдается селективная сорбция, обусловленная образованием комплексов донорно-акцепторного типа между платиной и определенными активными центрами углеродной поверхности, на которых возможно взаимодействие ионов платины с π -системами углеродной матрицы, а также частичным восстановлением Pt(IV) до Pt(II) .

СЕ по $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ для УМ-J составила 100 мг/г, что превышает СЕ УМ в 2.5 раза, а при пересчете на удельную поверхность – в 3 раза. Так как на поверхности УМ-J при титриметрическом исследовании не были обнаружены ПФГ и не установлено значение СОЕ, можно полагать, что взаимодействие $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ с поверхностью УМ-J происходит аналогично [15].

СЕ УМ-ОА и УМ-ТОА вопреки ожиданиям оказалась невысокой и составила 50 и 60 мг/г, соответственно, что, по всей видимости, явилось следствием уменьшения поверхности в 2.5–3 раза. Поэтому при пересчете на площадь поверхности СЕ фактически возросла в 4 раза. Механизм сорбции, по всей видимости, аналогичен описанному в работе [19] (она обосновывается образованием связей с атомами азота).

Исследование окисленных УМ методом РЭМ свидетельствует об изменении поверхности в результате окисления. На микрофотографиях видно (рис. 3), что поверхность УМ после окисления становится более упорядоченной, равномерно покрытой глобулярными

образованиями размером от 10 до 50 нм, являющимися предположительно ПФГ. В процессе сорбции поверхность окисленных УМ покрывается, по-видимому, агломератом сорбированных комплексов платины размером до 200 нм (рис. 4). При этом элементный анализ методом ЭДС выявил на поверхности окисленных УМ наличие платины, хлора и кислорода, при этом соотношение $\text{Pt} : \text{Cl}$ составило 1:5.

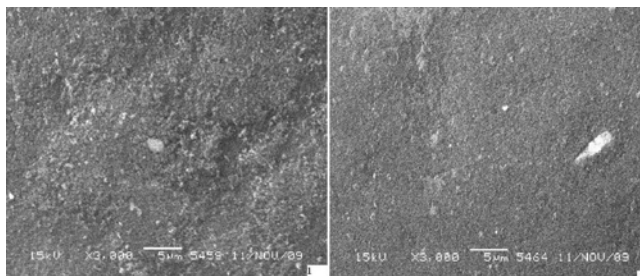
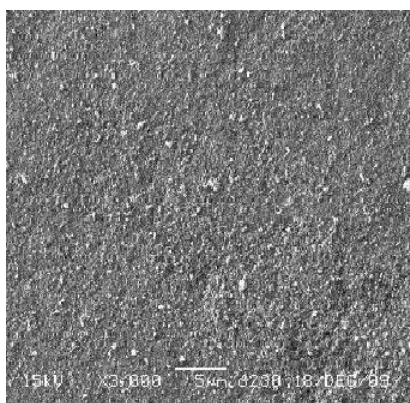


Рис. 3. Микрофотография поверхности УМ: 1 – до окисления, 2 – после окисления.



Элемент	Весовой %	Атомный %
С К	89.18	95.88
О К	3.11	2.51
Сl К	3.69	1.34
Pt М	4.01	0.27
Итого	100.00	

Рис. 4. РЭМ и ЭДС поверхности окисленного УМ после адсорбции $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$.

Исследование химического состава образцов сорбентов методом РФЭС показало, что на поверхности находится Pt(IV) и Pt(II) . Это подтверждается положением энергии связи линии $\text{Pt } 4f_{7/2}$ образца УМ-450, которая равна 74.6 эВ и 72.5 эВ, соответственно [10]. Следует отметить, что спектр этого образца (рис. 5) является характерным и наблюдаемые в остальных случаях изменения касаются лишь соотношения Pt(IV) и Pt(II) . Из анализа данных EXAFS установлено, что в первой сфере окружения Pt присутствует четыре атома Cl для образца УМ-450 и пять атомов Cl для образца УМ 70-30. Можно предположить, что второй образец содержит смесь двух структур, содержащих группы $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ и $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ в соотношении 1:1. Кроме этого, обнаружено, что для образца УМ-J в первой сфере окружения Pt присутствуют атомы Cl и J , причем количество атомов J больше, чем атомов Cl . Следовательно, на поверхности окисленных УМ Pt может находиться в виде $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ и $\text{H}_2[\text{PtCl}_4]$. На УМ-J Pt , по-видимому, связана с поверхностью посредством ионов J , входящих во внутреннюю сферу комплекса.

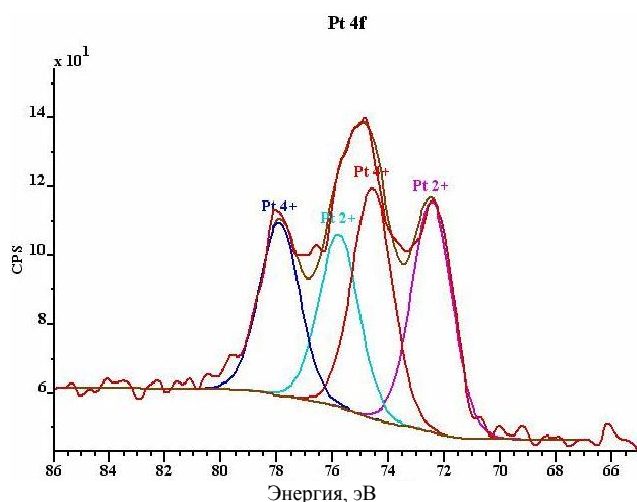


Рис. 5. РФЭС адсорбированных соединений платины на поверхности УМ 450.

Исследование раствора $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ до и после сорбции показало, что в растворе $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ остается неизменной, следовательно, восстановление металла происходит только на поверхности УМ, не затрагивая металл в растворе.

Эксперименты показали, что восстановление Pt(IV) на поверхности характерно для всех образцов, независимо от способа модификации и вида ПФГ. Следовательно, восстановительной способностью по отношению к

$\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ обладает непосредственно сама углеродная поверхность.

Выводы

В результате проведенного исследования установлено, что окисление увеличивает сорбционную емкость углеродного материала по $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ в 2 раза, импрегнация йодом – в 3 раза, импрегнация ТОА и ОА – в 4 раза (при пересчете сорбционной емкости на кв. метр удельной поверхности). Процесс сорбции удовлетворительно описывается уравнением Фрейндлиха. Отмечено, что с ростом количества поверхностных функциональных групп на углеродном материале увеличивается и его сорбционная емкость. Методами РФЭС, ЭДС и EXAFS установлено, что на поверхности углеродного материала, независимо от вида модифицирования, сорбция сопровождается восстановлением Pt(IV) до Pt(II) .

Авторы выражают благодарность сотрудникам ИНХ СО РАН Эренбургу С.Б. и Трубиной С.В. за проведение измерений методом EXAFS-спектроскопии и анализ полученных данных.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Тимофеев Н.И., Смирнов А.Л., Зонов А.Л., Гроховский С.В., Оносов В.Н., Горбатова Л.Д., Богданов В.И. Способ извлечения платиновых металлов из растворов аффинажного производства: пат. №2188247 РФ. – № 2001106447/02; заявл. 07.03.2001; опубл. 27.08.2002.
2. Печенюк С.И. Сорбционно-гидролитическое осаждение платиновых металлов на поверхности неорганических сорбентов. – Л.: Наука, 1991. 246 с.
3. Мясоедова Г.В., Комозин П.Н. Комплексообразующие сорбенты для извлечения и концентрирования платиновых металлов // Журн. неорганич. химии. 1994. Т. 39. № 2. С. 280–288.
4. Блохин А.А., Абовский Н.Д., Мурашкин Ю.В. Ионообменное извлечение палладия(II) из хлоридных растворов сложного состава // Журн. прикл. химии. 2007. Т. 80. № 7. С. 1089–1093.
5. Абовский Н.А., Блохин А.А., Мурашкин Ю.В. Кинетика сорбции платины(II) и платины (IV) на комплексообразующем ионите с тиомочевинными функциональными группами и на сильноосновном анионите из солянокислых растворов // Журн. прикл. химии. 2007. Т. 80. № 7. С. 1094–1098.
6. Тарковская И.А., Тихонова Л.П., Томашевская А.Н., Гоба В.Е., Сварковская И.П. Сорбция макроколичеств палладия из воды и водных растворов углеродными сорбентами // Укр. хим. журн. 1995. Т. 61. № 6. С. 93–98.
7. Тихонова Л.П., Тарковская И.А., Росоха С.В., Сварковская И.П., Кулик Н.В., Коровин Ю.Ф., Коровин Ю.Ф., Комаров В.П., Кадочников В.А. Селективная сорбция соединений платиновых металлов различными материалами // Журн. прикл. химии. 1998. Т. 71. № 10. С. 1632–1638.
8. Головизин В.С., Левченко Л.М., Саланов А.Н., Серкова А.Н. Исследование сорбированной H_2PtCl_6 на поверхности окисленного углеродного материала методами растровой электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии // Материалы XIX Междунар. Черняевской конф. по химии, аналитике и технологии платиновых металлов: Новосибирск, 4–8 окт. 2010 г. – Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2010. Т. 2. С. 46–47.
9. Тарасенко Ю.А., Багреев А.А., Яценко В.В. Селективность восстановительной сорбции благородных металлов активными углями // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 11. С. 2328–2332.
10. Van Dam H.E., Van Bekkum H. Preparation of platinum on activated carbon // J. Catalysis. 1991. № 131. P. 335–349.

11. Головизина Т.С., Левченко Л.М., Митькин В.Н., Шелудякова Л.А., Керженцева В.Е. Функциональные кислородсодержащие группы на окисленной поверхности наноуглеродного материала // Журн. Неорган. материалы. 2010. Т. 46. № 5. С. 548–554.
12. Левченко Л.М., Головизин В.С. Изучение текстурных характеристик углеродного материала марки «Техносорб» в процессе окисления // Журн. структурной химии. 2010. Т. 51. Приложение. С. 92–95.
13. Шавинский Б.М., Левченко Л.М., Митькин В.Н. Исследование процессов сорбции йода и ртути из водных растворов углеродными сорбентами // Химия в интересах устойчивого развития. 2006. № 2. Т. 14. С. 181–187.
14. Тарковская И.А. Окисленный уголь. – Киев: Наукова думка, 1981. 198 с.
15. Тарковская И.А., Кулик Н.В., Росоха С.В., Ставицкая С.С., Тихонова Л.П. Сорбция платиновых металлов углеродными сорбентами // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 5. С. 899–903.
16. Гинзбург С.И., Езерская Н.А., Прокофьева И.В., Федоренко Н.В., Шленская В.И., Бельский Н.К. Аналитическая химия платиновых металлов. – М.: Наука, 1972. 597 с.
17. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение. – Л.: Химия, 1984. 214 с.
18. Тарасенко Ю.А., Багреев А.А., Дударенко В.В. Особенности поглощения палладия из растворов активными углями // Укр. хим. журн. 1989. Т. 55. № 3. С. 233–238.
19. Симанова С.А., Бурмистрова Н.М., Афонин М.В. Химические превращения соединений палладия в сорбционных процессах // Рос. хим. журн. 2006. Т. L. № 4. С. 19–24.