

# ZASTOSOWANIE JONITÓW RÓŻNEGO TYPU W PROCESIE ODZYSKU JONÓW METALI SZLACHETNYCH

## 1. Wprowadzenie

Metale szlachetne to zwyczajowa nazwa metali odpornych chemicznie. Zaliczamy do nich platynowce, czyli: ruten, rod, pallad, osm, iryd i platynę oraz z innych metali: srebro i złoto. Metale szlachetne wykazują dużą odporność na korozję w atmosferze powietrza, nawet przy dużej wilgotności. Nie utleniają się i są odporne na działanie wszystkich kwasów z wyjątkiem wody królewskiej (srebro ulega również działaniu kwasu azotowego(V)).

Platyna, pallad, rod i inne metale szlachetne należą do najrzadziej występujących pierwiastków w skorupie ziemskiej ( $10^{-7}$ - $10^{-6}$  %). Platynowce (ruten, rod, pallad, osm, iryd i platyna) stanowią zarazem zaledwie  $2,5 \times 10^{-6}$  % skorupy ziemskiej. Nieco więcej niż połowa tej wartości przypada na pallad, najbardziej rozpowszechniony platynowiec. Rozpowszechnienie srebra i złota wynosi odpowiednio  $7,5 \times 10^{-6}$  % oraz  $4 \times 10^{-7}$  % skorupy ziemskiej [1-4].

Kopalnictwo metali szlachetnych jest obecnie zajęciem dla dużych koncernów. W XXI w. kopalnie cennego kruszcu to nadal „złoty interes”. Jednakże rezerwy zasobów przemysłowych metali szlachetnych po uwzględnieniu strat i prognoz gospodarczych oszacowano już jedynie na ok. 50 lat. Ograniczone zasoby metali szlachetnych, rzadkość występowania oraz systematyczny wzrost popytu na te metale, jak również wysoka ich cena rynkowa oraz dużą energochłonność ich wydobycia z surowców pierwotnych, np. z rud, wraz ze znaczną ilością generowanych przy tym bezużytecznych odpadów powodują, że coraz większą uwagę skupia się na odzysku tych metali z surowców wtórnych. Głównymi surowcami wtórnymi, z których odzyskuje się metale szlachetne są zużyte konwertory spalin samochodowych, katalizatory chemiczne, a ostatnio także katalizatory dopalania spalin w nowoczesnych i przyjaznych środowisku piecach instalacji domowych, półprodukty lub produkty uboczne uzyskiwane przy przetwarzaniu innych metali nieżelaznych, zwłaszcza szlamy anodowe pochodzące z produkcji miedzi i niklu, pozostałości procesów ługowania, ścieki rafineryjne, stopy stomatologiczne oraz złom elektryczny i elektryczny [5-7].

Wykorzystanie metali ze źródeł wtórnych ciągle wzrasta i ich udział w ogólnym zaopatrzeniu rynku obecnie jest oceniany na 7% w skali globalnej. Największy udział surowców wtórnych jest w USA, ponieważ importują one dużą ilość tych surowców i przetwarzają je w licznych

wyspecjalizowanych zakładach. W Polsce metale szlachetne otrzymywane są podczas procesu elektorafinacji miedzi w KGHM Polska Miedź SA jako produkt uboczny w postaci szlamu anodowego. Na wydziale metali szlachetnych produkuje się tam srebro rafinowane, złoto, szlam palladowo-platynowy oraz selen przy wykorzystaniu szwedzkiej technologii Boliden.

Ostatnimi laty różnicę między popytem a naturalnymi, bardzo ograniczonymi zasobami platynowców uzupełnia się także wykorzystując recykling zużytych materiałów zawierających te cenne metale. Recykling praktycznie wszystkich metali przynosi korzyści tak ekologiczne, jak i ekonomiczne. Wynikają one między innymi z ograniczenia ilości składowanych odpadów, oszczędności w wykorzystywaniu zasobów naturalnych czy też ograniczenia zużycia energii jak i emisji zanieczyszczeń w porównaniu z technologiami otrzymywania metali z surowców pierwotnych. Mennice w wielu państwach obecnie dobrze wpisują się w recyklingowy nurt. Dołączyła do nich także Mennica Polska, która odzyskuje metale szlachetne ze złomu, przemysłowych odpadów stałych i roztworów. Odzyskane metale są opatrzone atestem mennicy – Metale Szlachetne SA [5,7,8]. Recyklingowi poddawany jest między innymi wspomniany wcześniej złom elektryczny i elektroniczny, tzw. e-złom, a metale szlachetne to cenne komponenty, stanowiące o jego wartości. Branża elektroniczna wykorzystuje rocznie ok. 300 t złota (układy scalone, styki), co stanowi ok. 12% rocznej produkcji tego kruszcu. Zużyty sprzęt elektroniczny stanowi więc atrakcyjne źródło, z którego można odzyskać metale szlachetne. Przy stężeniu złota na poziomie sięgającym 300-350 g Au/t telefonów komórkowych lub 200-250 g Au/t podzespołów komputerowych, złom elektroniczny jest znacznie bogatszym nośnikiem metali szlachetnych w porównaniu ze źródłami pierwotnymi (ok. 5 g Au/t rudy). Firmy na całym świecie coraz więcej inwestują w nowoczesne linie technologiczne do recyklingu. Philips do 2012 r. zainwestuje w recyklingowe technologie ok. 1 mld euro. Przedsiębiorstwo Norddeutsche Affinerie odzyskuje już rocznie ze zużytego sprzętu elektronicznego m.in. ponad 3,5 t złota, a belgijska grupa Umicore odzyskuje go jeszcze więcej, bo rocznie ok. 7 t. Dlatego też chociażby koncerny telekomunikacyjne w świecie prowadzą intensywną kampanię informacyjną. W Polsce T-Mobile, Play, Plus, Orange starają się dotrzeć do swoich klientów z informacją, w jaki sposób należy postępować ze zużyтым sprzętem. W Niemczech zbieracz za jeden stary telefon komórkowy otrzymuje ok. 3 euro. Na razie w Polsce ta cena jest dużo niższa [5, 9, 10]. Interującym wtórnym źródłem metali szlachetnych są także zużyte katalizatory samochodowe. Wystarczy wspomnieć, że obecnie ok. 20% światowego zapotrzebowania na platynę pokrywane jest z recyklingu, głównie z odzysku platyny ze zużytych konwertorów. Z 2 t starych katalizatorów można uzyskać ok. 1 kg platyny. Zużyte katalizatory przerabiają duże koncerny, np. Degussa AG (Włochy), Engelhard Corp. (Włochy), W.C. Heraeus (Niemcy), Matthey Products LTD (Wielka Brytania), Gemini Industries (USA), Societe Generale des Minerais (Francja), Tanaka Kikinzoku Kogo KK (Japonia), ale też wyspecjalizowane małe przedsiębiorstwa. Jeszcze kilka lat temu przerób zużytych katalizatorów samochodowych w Polsce praktycznie nie istniał, co wynikało głównie z braku wyspecjalizowanych przedsiębiorstw zajmujących się recyklingiem, a także złą organizacją systemu skupu i demontażu złomowanych samochodów, jak i zużytych ich podzespołów. Dzięki wprowadzonej w 2005 r. ustawie o recyklingu pojazdów wycofywanych z eksploatacji, metale zawarte w zużytych katalizatorach samochodowych odzyskiwane są w większym stopniu [8].

Obecnie odzysk metali szlachetnych z urządzeń elektronicznych jak i zużytych katalizatorów odbywa się tradycyjnymi metodami pirometalurgicznymi lub hydrometalurgicznymi. W technologiach tych mamy do czynienia z wieloma operacjami pośrednimi, zmierzającymi do wydzielenia czystego metalu. Operacje te można podzielić na cztery podstawowe etapy: ujednorodnianie, zagęszczanie, rozpuszczanie i separacja metali oraz ich oczyszczanie. Daleko idące podobieństwo chemiczne metali szlachetnych, zdolność do tworzenia mieszanin izomorficznych oraz silna tendencja do tworzenia związków kompleksowych na kilku różnych stopniach utlenienia sprawia, że

ich separacja jest najtrudniejszym problemem chemii pierwiastków szlachetnych. Stąd też dużego znaczenia nabierają fizykochemiczne metody ich odzysku ze źródeł wtórnych. Do powszechnie stosowanych metod zateżania i/lub odzysku jonów metali szlachetnych zalicza się metody strącania i współstrącania, wymianę jonową, ekstrakcję rozpuszczalnikową, procesy elektrochemiczne i/lub membranowe oraz adsorpcję. Spośród wymienionych metod wymiana jonowa ma już od dawna ugruntowane miejsce w technologii chemicznej wydzielenia i rozdzielania jonów metali szlachetnych z roztworów o małych stężeniach [6,7,11].

## 2. Zastosowanie jonitów w procesie odzysku jonów metali szlachetnych

Rozwój technologii wytwarzania wymiennicy jonowych przez wiele lat wynikała z potrzeby uzdatniania wody. Jednakże następnie zaczęto stosować wymiennicze jonowe również do oczyszczania ścieków przemysłowych, z których odzyskiwana jest nie tylko woda, ale także inne składniki, jak cenne metale – w tym szlachetne. Zastosowanie chromatografii jonowymiennej w procesie sorpcji i separacji jonów metali szlachetnych umożliwia przerób surowców platynonośnych ubogich w te metale oraz znacznie wpływa na poprawę szybkości ich rafinacji. Ponadto operacja sorpcji jest też ważnym i nieodzownym elementem technologii otrzymywania i separacji czystych metali szlachetnych w procesie wydzielenia resztek metali szlachetnych z roztworów odpadowych, jak i z roztworów otrzymanych w trakcie ługowania surowców ubogich w te pierwiastki [6,12].

Rozwój wymiany jonowej oraz olbrzymi zakres jej zastosowania stały się dostępne dopiero z chwilą wynalezienia nowoczesnych jonitów o odpowiednich właściwościach fizykochemicznych. Momentem zwrotnym był wynalazek dwóch Anglików-Adamsa i Holmsa, którzy w 1935 r. stwierdzili, że zdolność wymiany jonów posiadają niektóre syntetyczne tworzywa organiczne otrzymane metodą polikondensacji. Następnie znaczący postęp w produkcji jonitów datuje się od pracy D'Alelia opublikowanej w 1944 r., która dała początek przemysłowemu otrzymywaniu jonitów polimeryzacyjnych, które dzięki znacznie lepszym właściwościom (duża zdolność wymienna; dobra odporność chemiczna - ulegają zniszczeniu dopiero pod długotrwałym wpływem środków utleniających, stężonych kwasów i zasad; duża wytrzymałość mechaniczna - zadawalająca wytrzymałość na ścieranie oraz pęknięcie) niż jonity polikondensacyjne stanowią obecnie przeważającą część światowej produkcji przemysłowej [12-14].

Ponadto dzięki wprowadzeniu do produkcji przemysłowej w latach 50-tych XX wieku jonitów makroporowatych, o strukturze podobnej do gąbki o rzeczywistych wymiarach większych niż wymiary cząsteczkowe, udało się uzyskać poprawę zdolności kinetycznych stosowanych wymiennicy jonowych. Wielkość makroporów może dochodzić nawet 1300 Å, co pozwala na zastosowanie jonitów makroporowatych do usuwania jonów o dużej masie cząsteczkowej. Natomiast w przypadku jonitów mających charakter żelu nie ma porów geometrycznych, a dyfuzja jonów jest możliwa dzięki wolnym przestrzeniom (tzw. mikropory) pomiędzy atomami nie związanymi bezpośrednio ze sobą. Wielkość tych przestrzeni jest zawarta w przedziale od kilku do kilkudziesięciu Å, a więc jest porównywalna z wielkością hydratyzowanych jonów nieorganicznych, co ogranicza dyfuzję jonów o większych rozmiarach (tzw. efekt sitowy). W miarę rozwoju wymiennicy jonowych udało się także uzyskać poprawę ich selektywności poprzez syntezę jonitów selektywnych/chelatujących [13-15].

### 2.1 Zastosowanie jonitów amfoterycznych w procesie odzysku jonów metali szlachetnych

Wśród szerokiej grupy wymiennicy jonowych duże praktyczne zastosowanie w procesie odzysku jonów metali szlachetnych znalazły jonity amfoteryczne, które zależnie od pH roz-

tworu mają zdolność wymiany anionów lub kationów. Są one polikwasami i polizasadami, tzw. poliamfolyty np. o grupach  $\text{—COO}^-$  i  $\text{—N}^+(\text{CH}_3)_3$  [16]. Przykłady zastosowań jonitów amfoterycznych w procesie odzysku jonów metali szlachetnych omówiono poniżej.

Zbadano możliwość zastosowania jonitu amfoterycznego Duolite ES 346 z amidooksymowymi grupami funkcyjnymi w procesie wydzielania śladowych ilości jonów Pd(II), Pt(IV) i Au(III) m.in. z materiałów geologicznych [17-19]. Anionit odznaczał się wysoką selektywnością względem jonów metali szlachetnych, a pojemność sorpcyjna anionitu dla jonów Pd(II) wynosiła 1,099 mmol/g z 0,1 M r-ru HCl oraz 1,45 mmol/g z układu 0,1 M HCl – 0,9 M HNO<sub>3</sub>. Dodatek makroskładnika (sole miedzi, glinu, niklu) wpłynęła na zmniejszenie odzysku jonów Pd(II) nawet o ok. 10%. Kompleksowanie jonów Pd(II) w środowisku kwaśnym zachodziło z udziałem formy II amidooksymowej grupy funkcyjnej.

Duolite ES 346 zastosowano także w procesie sorpcji i rozdzielania śladowych ilości Pd(II), Au(III) i Pt(IV) z roztworów amoniakalnych i roztworów wodno-niewodnych, wykazując wysoką selektywność jonitu dla w/w jonów metali szlachetnych [17,18]. Elucji jonów Pt(IV) dokonano za pomocą 2 M HCl. Skutecznym eluentem dla jonów Au(III) był 8 M NH<sub>4</sub>OH-0,01 M NH<sub>4</sub>Cl – CH<sub>3</sub>OH (1:5), natomiast dla jonów Pd(II) - 0,3 M CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> w 2 M HNO<sub>3</sub>.

Godne uwagi są wyniki procesu wydzielania śladowych ilości jonów metali szlachetnych z próbek geologicznych (certyfikowane materiały odniesienia SARM-7 oraz PTC-1) uzyskane dla jonitu amfoterycznego Chelex 100 z grupami iminodioctowymi prowadzonego w obecności innych jonów metali (Cs(I), Ba(II), La(III), Zn(II), Cd(II), Cu(II), Co(II) Fe(III), Ag(I), Cr(III)) [20]. Rozdziału metali szlachetnych od litowców, pierwiastków ziem rzadkich oraz metali przejściowych dokonano za pomocą 0,5 M HCl. Skutecznym eluentem separacji jonów Pd(II) i Pt(IV) od Au(III) był 8 M HCl, natomiast elucję jonów Au(III) przeprowadzono 1M NH<sub>4</sub>OH – 0,1 M NH<sub>4</sub>Cl.

Zastosowanie winylopirydynowych jonitów amfoterycznych VP-14 K, ANKF- 5 w procesie odzysku jonów Pd(II) ze zużytych katalizatorów spalin samochodowych poddanych procesowi ługowania (warunki ługowania: r-r NaCl (2-2,3 M) zakwaszony HCl (0,5-2 M), T=353K, czas=4 h) zbadała Kononova i in. [21]. Pojemność sorpcyjna anionitów dla jonów Pd(II) wynosiła 2,5 mmol/g oraz 1,4 mmol/g dla odpowiednio anionitów ANKF- 5 oraz VP-14K.

## 2.2 Zastosowanie anionitów o różnej zasadowości grup funkcyjnych w procesie odzysku jonów metali szlachetnych

Kolejną grupą jonitów, które znalazły zastosowanie w procesie odzysku jak i separacji jonów metali szlachetnych są anionity o różnej zasadowości grup funkcyjnych. Anionity słabo zasadowe zawierają jako grupy funkcyjne: pierwszorzędowe grupy aminowe ( $\text{—NH}_2$ ), drugorzędowe grupy aminowe ( $\text{—NHCH}_3$ ) i trzeciorzędowe grupy aminowe ( $\text{—N(CH}_3)_2$ ) i nie są zdolne do wymiany jonowej w środowisku alkalicznym, w którym nie są zdysocjowane. Anionity silnie zasadowe posiadają czwartorzędowe grupy amoniowe ( $\text{—N}^+\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3$ ) i w zależności od podstawnika R<sub>3</sub> wyróżnia się anionity silnie zasadowe typu I z grupami funkcyjnymi trimetyloamoniowymi ( $\text{—N}^+(\text{CH}_3)_3$ ) oraz typu II z grupami funkcyjnymi dimetylohydroksyetyloamoniowymi ( $\text{—N}^+(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ ). Anionity silnie zasadowe występują w postaci zdysocjowanej w całym zakresie pH, dlatego mogą być stosowane bez względu na odczyn roztworu [12].

W literaturze można znaleźć liczne doniesienia o zastosowaniu anionitów słabo zasadowych w procesie sorpcji jonów metali szlachetnych [22-30] (tabela 1).

**Tabela 1.** Zastosowanie anionitów słabo zasadowych w procesie sorpcji i separacji jonów metali szlachetnych.

Nazwa i właściwości anionitu		Zastosowanie	Dodatkowe informacje	Lit.
Amberlite IRA-93	-matryca polistyrenowa; -makroporowaty	-odzysk jonów Pd(II), Pt(II), Rh(III) ze zużytych katalizatorów spalin samochodowych	-odzysk jonów metali szlachetnych z 4 M r-ru HCl: 95%-Pd(II), 99%-Pt(II), 30%-Rh(III); -odzysk jonów metali szlachetnych z r-rów zawierających jony Al(III), Fe(II), Ce(II), Pb(II): 99% -Pd(II), 97%-Pt(II), 61%-Rh(III); -efektywna desorpcja za pomocą 6 M r-ru HCl-Rh(III), 1% r-ru amoniaku-Pd(II), 5% r-ru amoniaku-Pt(IV)	[22]
Amberlite IRA-68	-matryca poliakrylowa; -żelowy	-odzysk jonów Pd(II), Pt(II), Rh(III) z 4 M r-ru HCl	-odzysk jonów metali szlachetnych: 74%-Pd(II), 83%-Pt(II), 45%-Rh(III)	
Amberlite CG-4B	-matryca fenylowo-formaldehydowa; -żelowy	-separacja śladowych ilości jonów Pd(II), Pt(IV) i Au(III) (1µg) od makroilości jonów Ag(I), Ag(III), Co(II), Cu(II), Fe(III), Mn(II) Ni(II), Pb(II) i Zn(II)	-odzysk jonów metali za pomocą 0,1M tiomocznika: 82,3%-Au(III), 99,6%-Pd(II), 99,8%-Pt(IV)	[23]
Amberlite IRA-35	-matryca poliakrylowa; -żelowy		-odzysk jonów metali za pomocą 0,1M tiomocznika: 98,7%-Au(III), 97,6%-Pd(II), 100,5%-Pt(IV)	
Dowex WGR-2	-matryca epoksyaminowa; żelowy		-odzysk jonów metali za pomocą 0,1M tiomocznika: 101,5%-Au(III), 101,2%-Pd(II), 97,6%-Pt(IV)	
Diaion WA-30	-matryca polistyrenowa; -makroporowaty		-odzysk jonów metali za pomocą 0,1M r-ru tiomocznika: 97,4%-Au(III), 100,3%-Pd(II), 99,2%-Pt(IV)	
Diaion WA-20	-matryca polistyrenowa; -makroporowaty		-odzysk jonów metali za pomocą 0,1M tiomocznika: 101,5%-Au(III), 100,8%-Pd(II), 98,5%-Pt(IV)	
Amberlite IRA-92	-matryca polistyrenowa; -makroporowaty	-wydzielanie jonów Pd(II) z r-rów chlorkowych i chlorkowo-azotanowych	- robocza zdolność wymienna: 0,0340 g/cm <sup>3</sup> (z r-ru 1 M NaCl) i 0,0180 g/cm <sup>3</sup> cm <sup>3</sup> (z r-ru 2 M NaCl)	[24]
Amberlite IRA-95	-matryca polistyrenowa; -makroporowaty		-robocza zdolność wymienna: 0,0321 g/cm <sup>3</sup> (z r-ru 1 M NaCl) i 0,0162 g/cm <sup>3</sup> cm <sup>3</sup> (z r-ru 2 M NaCl)	
Amberlite IRA-96	-matryca polistyrenowa; -makroporowaty		- robocza zdolność wymienna: 0,0251 g/cm <sup>3</sup> (z r-ru 1 M NaCl) i 0,0132 g/cm <sup>3</sup> cm <sup>3</sup> (z r-ru 2 M NaCl)	
Dovex 66	-matryca polistyrenowa; -makroporowaty		-robocza zdolność wymienna: 0,0394 g/cm <sup>3</sup> (z r-ru 1 M NaCl) i 0,0237 g/cm <sup>3</sup> cm <sup>3</sup> (z r-ru 2 M NaCl)	
Lewatit MP-562	-matryca polistyrenowa; -makroporowaty		-robocza zdolność wymienna: 0,0296 g/cm <sup>3</sup> (z r-ru 1 M NaCl) i 0,0175 g/cm <sup>3</sup> cm <sup>3</sup> (z r-ru 2 M NaCl)	
Varion ADAM	-matryca poliakrylowa; -makroporowaty		-pojemność sorpcyjna anionitu (metoda statyczna): 121,48 mg/g (z r-ru 0,1 M HCl); -robocza zdolność wymienna: 0,0490 g/cm <sup>3</sup> (z r-ru 1 M NaCl), 0,0290 g/cm <sup>3</sup> cm <sup>3</sup> (z r-ru 2 M NaCl), 0,0070 (z układu 0,1 M HCl-0,9 M HNO <sub>3</sub> )	[24-26]

			oraz 0,0930 (z r-ru 0,1 M HCl) -ilość zaadsorbowanych jonów Pd(II) maleje w obecności AlCl <sub>3</sub> oraz ZnCl <sub>2</sub>	
Duolite A-6	-matryca fenyloformaldehydowa; -makroporowaty		-robocza zdolność wymienna: 0,0657 g/cm <sup>3</sup> (z r-ru 0,1 M HCl)	[27]
Duolite A-7	-matryca fenyloformaldehydowa; -makroporowaty		-robocza zdolność wymienna: 0,0670 g/cm <sup>3</sup> (z r-ru 0,1 M HCl)	
Purolite A-830	-matryca poliakrylowa; -makroporowaty	-wydzielanie jonów Pd(II) z r-rów chlorkowych i chlorkowo-azotanowych	-pojemność sorpcyjna anionitu (metoda statyczna): 356 mg/g (z r-ru 0,1 M HCl); -ilość zaadsorbowanych jonów Pd(II) maleje w obecności AlCl <sub>3</sub>	[28]
Amberlyst A-21	matryca polistyrenowa; -makroporowaty		-robocza zdolność wymienna: 0,0290 g/cm <sup>3</sup> (z układu 0,1 M HCl-1M NaCl);	[29]
Amberlyst A-23	-matryca fenyloformaldehydowa; -makroporowaty		-pojemność sorpcyjna anionitu (metoda statyczna): 173,4 mg/g (z r-ru 0,1 M HCl); -robocza zdolność wymienna: 0,0470 g/cm <sup>3</sup> (z r-ru 0,1 M HCl);	
Amberlyst A-24	-matryca poliakrylowa; -żelowy		-robocza zdolność wymienna: 0,0480 g/cm <sup>3</sup> (z r-ru 0,1 M HCl)	[30]
Dowex -WGR 2	-matryca epoksyaminowa; żelowy		-robocza zdolność wymienna: 0,0770 g/cm <sup>3</sup> (z r-ru 0,1 M HCl)	

Praktyczne zastosowanie w chromatografii jonowymiennej metali szlachetnych znalazły również komercyjnie dostępne anionity silnie zasadowe.

Zadawalające rezultaty uzyskano w procesie sorpcji jonów Pd(II) i Pt(IV) z kurzu i pyłu zebranego z niemieckich ulic i dróg szybkiego ruchu na żelowym anionicie Dowex 1-X10 [31]. Jony Cd(II), Cu(II), Fe(II) obecne w matrycy nie sorbowały się na anionicie, natomiast jony Ni(II), Pb(II) oraz Zn(II) sorbowały się w 8-15%. Efektywną desorpcję jonów metali szlachetnych przeprowadzono za pomocą roztworu 0,1 M tiomocznika w 0,1 M HCl w temperaturze 333K.

Wysoką selektywnością do jonów Pd(II), Au(III) i Pt(IV) charakteryzował się anionit Bio-Rad AG1-8X, co potwierdziły wartości współczynników podziału: 10<sup>6</sup>-Au(III), 10<sup>4</sup>-Pt(IV) oraz 10<sup>3</sup>-Pd(II) [32].

Silnie zasadowe anionity Amberlite IRA-900 (polistyrenowy, makroporowaty, typ 1) z powodzeniem zastosowano w procesie odzysku i wydzielenia śladowych ilości jonów Pd(II), Pt(II), Ru(III), Rh(III), Au(III), Ir(IV) z roztworów chlorkowych i radioaktywnych ścieków azotanowych [33-35]. Selektywność anionitu względem jonów metali szlachetnych zmienia się w szeregu: Au(III) > Pt(II) > Pd(II) > Ru(III) > Ir(IV) > Rh(III). Stosując Amberlite IRA-900 dokonano również zadawalającej separacji jonów Pd(II) oraz Ni(II), Sr(II), Rh(III), Eu(III), Ce(III), Ru(III), U(VI), Fe(III), Cr(III), Al(III), Ca(II), Cs(I).

Godne uwagi są również badania nad zastosowaniem anionitów Dowex 1X8 i Amberlite IRN-78 w procesie wydzielenia jonów Pd(II) z roztworów HNO<sub>3</sub> [36] oraz jonów Pd(II), Rh(III) i Ru(III) z radioaktywnych ścieków przemysłowych [37-39]. Anionit Dowex 1X8 wykazuje wyższą selektywność dla jonów Pd(II) i Ru(III) niż Amberlite IRN-78, o czym świadczą współczynniki podziału wynoszące dla anionitów odpowiednio 80 dm<sup>3</sup>/kg Pd(II), 12 dm<sup>3</sup>/kg-Rh(III) oraz 18 dm<sup>3</sup>/kg-Pd(II) i 2 dm<sup>3</sup>/kg-Rh(III). Jony Pd(II) zdesorbowano stosując roztwór

5 M tiomocznika i 0,1 M HNO<sub>3</sub>, natomiast efektywnym eluentem jonów Ru(III) był 6 M HCl.

Separację i odzysk śladowych ilości Au(III), Pd(II) i Pt(IV) w obecności znacznych ilości jonów Ag(I), Al(III), Co(II), Cu(II), Fe(III), Mn(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II) na jonicie Amberlite CG 400 (polistyrenowy, żelowy) zbadali Valašánková i Somer [40] oraz zespół Matsubary [23]. Uzyskano ilościowy odzysk jonów metali szlachetnych, a efektywną desorpcję przeprowadzono za pomocą mieszaniny 0,1 M tiomocznik-5-proc. (v/v) alkohol etylowy.

Mocno zasadowy anionit Wofatit SZ-30 znalazł zastosowanie w procesie wydzielania jonów Pt(IV) z roztworów uzyskanych w wyniku odmiedziowania szlamu anodowego z elektrofinacji Ag [41]. Wydajność sorpcji jonów tego metalu na w/w anionicie wynosiła 99,79%.

Mocno zasadowy anionit PUFIX wykazał dużą przydatność w procesie wydzielania śladowych ilości jonów Pd(II) z roztworów jodkowych i tiocyjanianowych, jak i w procesie wydzielania jonów Pd(II) i Au(II) z wód [42]. Optymalne pH procesu sorpcji wynosiło 0,3-2 dla kompleksów [PdI<sub>4</sub><sup>2-</sup>] oraz 0,5-1,5 dla kompleksów [Pd(SCN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>. Odzysk jonów Pd(II) z próbek wody wynosił 96-100%. Skuteczną separację jonów Pd(II) od Cu(II) i Au(III) przeprowadzono w 0,05 M roztworze KSCN. Efektywnym eluentem jonów Pd(II) był 1 M roztwór NaOH.

Przydatność dużej grupy anionitów mocno zasadowych w procesie wydzielania jonów Pd(II) z r-rów chlorkowych i chlorkowo-azotanowych oraz jonów Pt(IV) z roztworów chlorkowych zbadał Hubicki i współpr. [25,26,29,43-47] (tabela 2).

**Tabela 2.** Zastosowanie anionitów mocno zasadowych w procesie sorpcji jonów metali szlachetnych.

Nazwa i właściwości anionitu		Zastosowanie	Dodatkowe informacje	Lit.
Purolite A-850	-matryca poliakrylowa; -żelowy	-wydzielanie jonów Pt(IV) z r-rów chlorkowych oraz jonów Pd(II) z r-rów chlorkowych i chlorkowo-azotanowych	-pojemność sorpcyjna anionitu dla jonów Pt(IV) (metoda dynamiczna): 366,2 mg/g (z r-ru 0,1 M HCl); - robocza zdolność wymienna dla jonów Pt(IV): 300,7 mg/g (z r-ru 1 M HCl) -pojemność sorpcyjna anionitu dla jonów Pd(II) (metoda dynamiczna): 0,005 g/cm <sup>3</sup> (z r-ru 0,1 M HCl); -ilość zaadsorbowanych jonów Pd(II) maleje w obecności AlCl <sub>3</sub> oraz ZnCl <sub>2</sub>	[43, 44]
Amberlyst A-26	-matryca polistyrenowa; -makroporowaty		-pojemność sorpcyjna anionitu dla jonów Pt(IV) (metoda dynamiczna): 396,8 mg/g (z r-ru 0,1 M HCl); - robocza zdolność wymienna dla jonów Pt(IV): 312 mg/g (z r-ru 1 M HCl)	[43, 46]
Lewatit MP 500 A	-matryca polistyrenowa; -makroporowaty		-pojemność sorpcyjna anionitu dla jonów Pt(IV) (metoda dynamiczna): 402,3 mg/g (z r-ru 0,1 M HCl); -robocza zdolność wymienna dla jonów Pt(IV): 342,7 mg/g (z r-ru 1 M HCl); -robocza zdolność wymienna dla jonów Pd(II): 0,028 g/cm <sup>3</sup> (z r-ru 1 M NaCl)	
Amberlite IRA-958	-matryca poliakrylowa; -makroporowaty	-wydzielanie jonów Pd(II) z r-rów chlorkowych i chlorkowo-azotanowych	-pojemność sorpcyjna anionitu (metoda dynamiczna): 0,0005 g/cm <sup>3</sup> (z r-ru 0,1 M HCl); -robocza zdolność wymienna: 0,0040 g/cm <sup>3</sup> (z r-ru 1 M NaCl); -ilość zaadsorbowanych jonów Pd(II) maleje w obecności AlCl <sub>3</sub> oraz ZnCl <sub>2</sub>	[44, 45]
Amberlite IRA-458	-matryca poliakrylowa; -żelowy		-robocza zdolność wymienna: 0,0060 g/cm <sup>3</sup> (z r-ru 1 M NaCl)	[45]
Lewatit MP M-600	-matryca polistyrenowa; -żelowy		-robocza zdolność wymienna: 0,0255 g/cm <sup>3</sup> (z r-ru 1 M NaCl)	

Amberlyst A-26	-matryca polistyrenowa; -makroporowaty	-wydzielanie jonów Pd(II) z r-rów chlorkowych i chlorkowo-azotanowych	-robocza zdolność wymienna: 0,0230 g/cm <sup>3</sup> (z r-ru 1 M NaCl)	[45]
Amberlyst A-29	-matryca polistyrenowa; -makroporowaty		-robocza zdolność wymienna: 0,0227 g/cm <sup>3</sup> (z r-ru 1 M NaCl)	[29]
Lewatit MP 500	-matryca polistyrenowa; -makroporowaty		-robocza zdolność wymienna: 0,029 g/cm <sup>3</sup> (z r-ru 1 M NaCl)	[46]
Dowex MSA-1	-matryca polistyrenowa; -makroporowaty		-robocza zdolność wymienna: 0,0616 g/cm <sup>3</sup> (z r-ru 0,1 M HCl)	[47]
Dowex MSA-2	-matryca polistyrenowa; -makroporowaty		-robocza zdolność wymienna: 0,0563 g/cm <sup>3</sup> (z r-ru 0,1 M HCl)	
Varion ADM	-matryca polistyrenowa; -makroporowaty		-robocza zdolność wymienna: 0,0050 g/cm <sup>3</sup> (z układu 0,1 M HCl-0,9 M HNO <sub>3</sub> ) oraz 0,0480 (z r-ru 0,1 M HCl); -ilość zaadsorbowanych jonów Pd(II) maleje w obecności AlCl <sub>3</sub> oraz ZnCl <sub>2</sub>	[25, 26]
Varion ATM	-matryca polistyrenowa; -makroporowaty		-robocza zdolność wymienna: 0,0070 g/cm <sup>3</sup> (z układu 0,1 M HCl-0,9 M HNO <sub>3</sub> ) oraz 0,0490 (z r-ru 0,1 M HCl); -ilość zaadsorbowanych jonów Pd(II) maleje w obecności AlCl <sub>3</sub> oraz ZnCl <sub>2</sub>	

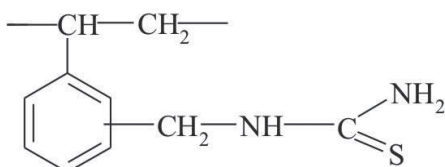
### 2.3 Zastosowanie jonitów chelatujących w procesie odzysku jonów metali szlachetnych

Wysoką selektywnością w stosunku do jonów metali szlachetnych charakteryzują się jonity chelatujące, zwane również jonami kompleksującymi lub w szczególnych wypadkach żywicami chelatującymi. Bardzo dobre rezultaty uzyskano zwłaszcza w procesie, sorpcji, jak i separacji śladowych i miligramowych ilości jonów metali szlachetnych. Cechą charakterystyczną jonitów chelatujących wyróżniającą ją spośród innych typów sorbentów jest obecność w ich matrycy polimerowej chemicznie aktywnych grup funkcyjnych, zdolnych do oddziaływań ze znajdującym się w roztworze jonami metali z utworzeniem pierścieniowych kompleksów chelatowych (gdy jon metalu może wiązać się z dwoma lub większą liczbą atomów donorowych grup funkcyjnych). Zdolności sorpcyjne wymiennicy jonowych tego typu zależą od rodzaju (charakteru) grup funkcyjnych oraz właściwości fizykochemicznych polimerowej matrycy. Wzajemne położenie i konfiguracja przestrzenna tych grup, efekty steryczne i niekiedy ich odległość od matrycy znacznie wpływają na selektywność procesu sorpcji, w mniejszym zaś stopniu selektywność ta uzależniona jest od właściwości matrycy (szkieletu) czy rozmiaru ziarna i innych właściwości fizycznych. Wysoka selektywność chelatujących wymiennicy jonowych w stosunku do jonów metali szlachetnych związana jest z obecnością atomów grup funkcyjnych, tj. siatki, tlenu oraz azotu. Zgodnie z teorią twardych i miękkich zasad (HSAB) miękkie zasady zawierające donorowe atomy siarki, azotu lub tlenu reagują chętnie z miękkimi kwasami tworząc trwałe kompleksy (O<N<S) [6,11].

Znana jest cała gama jonitów chelatujących w stosunku do jonów metali szlachetnych. Najbardziej rozpowszechnione spośród nich zawierają grupy tiomocznikowe, izotiomocznikowe, tiomocznikowe. Wielu autorów prowadziło badania procesu sorpcji jonów metali szlachetnych na jonitach chelatujących o grupach funkcyjnych tiomocznikowych i izotiomocznikowych. Jonit

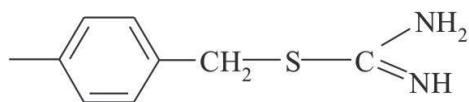


Lewatit TP-214 (rys. 1) o tiomocznikowych grupach funkcyjnych wykorzystano w procesie odzysku jonów Pd(II) z roztworów chlorkowych oraz chlorkowo-azotanowych [48, 49]. Całkowita pojemność jonowymienna jonitu dla jonów Pd(II) wynosiła 0,082 mmol/g (z 0,1 M r-ru HCl), a efektywność procesu sorpcji była równa 99%. Obecność jonów Cu (II) oraz Zn(II) nie wpłynęła na proces sorpcji jonów Pd(II), o czym świadczy wysoka efektywność sorpcji jonów metali szlachetnych (98,8-99,8%) z układów dwuskładnikowych (Pd(II)-Zn(II), Pd(II)-Cu(II)) oraz wieloskładnikowych (Pd(II)-Cu(II)-Zn(II)).



Rys. 1. Struktura jonitu Lewatit TP-214 [49].

Jonit o nazwie handlowej Srafion NMRR lub IONAC SR-3 (rys. 2) z powodzeniem zastosowano w procesie sorpcji dużej grupy jonów metali szlachetnych Au(III), Ag(I), Pd(II), Pt(IV), Rh(III), Ru(III), Ir(III) oraz Os(VI) [50-52].



Rys. 2. Struktura jonitu Srafionu NMRR [51].

Zuo i Mauhammed otrzymali dość dużą grupę jonitów z tiomocznikowymi grupami chelatującymi poprzez modyfikację handlowo dostępnych polistyrenowych sorbentów Amberlite XAD-2, (PTU-2), Ambelrite XAD-4 (PTU-1), Bonopor (BTUO-1, BTUL-1, BTUL-2) anionitu Amberlite IR-45 (ITU) [53]. Otrzymane jonity zastosowano w procesie sorpcji jonów Ag(I), Au(III), Pd(II), Pt(IV) oraz Rh(III). Dominującym mechanizmem sorpcji metali szlachetnych na w/w jonicie było tworzenie wiązań koordynacyjnych koordynacja metal-ligand.

Na szczególną uwagę zasługuje jonit o grupach izotiomocznikowych-Tulsion CH-95, który znalazł zastosowanie w procesie separacji jonów Pd(II) od jonów  $^{134}\text{Cs}^+$ ,  $^{85+89}\text{Sr}^{2+}$ ,  $^{152+154}\text{Eu}^{3+}$ , uranu i plutonu oraz usuwania jonów Pd(II) z roztworów  $\text{HNO}_3$  [54]. Pojemność sorpcyjna jonitu dla jonów Pd(II) sorbowanych z 3 M roztworu  $\text{HNO}_3$  wynosiła 20 mg/g (metoda dynamiczna) oraz 15 mg/g (metoda statyczna). Desorpcji jonów Pd(II) dokonano za pomocą 1 M tiomocznika w 0,1 M  $\text{HNO}_3$  z efektywnością  $>95\%$ .

Dużym powinowactwem w stosunku do jonów metali szlachetnych charakteryzują się dostępne w handlu jonity o grupach tiolowych [48, 55-60] (tabela 3).

Ogromnym zainteresowaniem w procesie zateżenia i wydzielania śladowych ilości jonów metali szlachetnych cieszą się jonity, zawierające atomy azotu w chelatujących grupach funkcyjnych [11]. Żywica VBC-DVB (VBC-chlorek winylobenzenu, DVB-diwinylbenzen) o imidazolowych grupach funkcyjnych znalazła zastosowanie w procesie odzysku jonów Pd(II) oraz Pt(IV) z roztworów chlorkowych [61]. Pojemność sorpcyjna żywicy dla obu metali wynosiła 1,6-1,7 mmol/g (r-r 0,1 M HCl). Jony Pd(II) wykazały wysokie powinowactwo do żywicy w roztworach rozcieńczonych, natomiast jony Pt(IV) w stężonych roztworach HCl. Ilość zaadsorbowanych w/w jonów metali szlachetnych zmniejszyła się o ok. 25% w obecności jonów Cu(II), Zn(II) i Ni(II). Efektywność procesu elucji roztworem tiomocznika w optymalnych warunkach wynosiła 98% oraz 85% dla odpowiednio jonów Pd(II) oraz Pt(IV) dla 5 cykli sorpcja-desorpcja.

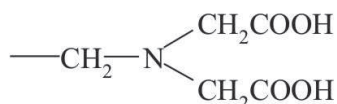
**Tabela 3.** Zastosowanie jonitów chelatujących o tiolowych grupach funkcyjnych w procesie sorpcji i separacji jonów metali szlachetnych

Jonit chelatujący	Zastosowanie	Dodatkowe informacje	Lit.
Duolite GT-73	-wydzielanie jonów Pd(II) i Au(III) z r-rów chlorkowych i chlorkowo-azotanowych	-całkowita pojemność jonowymienna dla jonów Pd(II): 0,11-0,20 mmol/g; -pojemność sorpcyjna jonitu dla jonów Pd(II): 0,26 mmol/g; -pojemność sorpcyjna jonitu dla jonów Au(III): 0,58 mmol/g; -ilość zaadsorbowanych jonów Pd(II) maleje w obecności CuCl <sub>2</sub> , NiCl <sub>2</sub> , oraz AlCl <sub>3</sub> ; -desorpcja jonów Pd(II)-60% oraz Au(III)-80% za pomocą zakwaszonego r-ru tiomocznika (0,8 M (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CS/3M HCl)	[48, 55, 56]
Purolite S-924	-odzysk Pd(II) z roztworów wieloskładnikowych	-efektywna sorpcja z r-rów silnie kwaśnych; -desorpcja jonów Pd(II)-65% za pomocą r-ru tiomocznika zakwaszonego 0,3 M HCl	[57]
Spheron Tiol 1000	-sorpcja jonów Pd(II) w obecności jonów Cu(II); -wydzielanie jonów Au(III) z próbek geologicznych	-pojemność sorpcyjna jonitu dla jonów Pd(II): 0,949 mmol/g; -desorpcja jonów Pd(II)-59% za pomocą zakwaszonego (pH=2) 0,5 M r-ru tiomocznika;	[58-60]

Z powodzeniem zastosowano żywicę o polistyrenową z Im-NO<sub>3</sub> (Im-imidazol) w procesie wydzielania jonów Pd(II) z roztworów azotanowych [62]. Najlepsze właściwości sorpcyjne dla jonów Pd(II) uzyskano dla żywicy modyfikowanej w/w grupami funkcyjnymi przy stosunku molowym reagentów (chlorometylowana żywica (I) i 1-metyloimidazol (II)) równym (I):(II)=1:1,5. Pojemność sorpcyjna tak otrzymanej żywicy dla jonów Pd(II) wynosiła 88 mg/g (z 3 M r-ru HNO<sub>3</sub>).

Das i in. [63] zastosowali polistyrenową żywicę o benzimidazolowych grupach funkcyjnych w procesie separacji jonów Ag(I), Pd(II) oraz Hg(II). Pojemność sorpcyjna dla w/w jonów wynosiła odpowiednio 1 mmol/g (pH=4-6), 0,62 mmol/g (pH=5-6) oraz 0,83 mmol/g (pH=4-6). Efektywność desorpcji jonów za pomocą 5-proc. r-ru tiomocznika w 0,1 M HClO<sub>4</sub> oraz 12 M r-ru HCl wynosiła odpowiednio 100% (Ag(I), Hg(I)), 60% ((Pd(II)) oraz 45% (Ag(I)), 100% (Pd(II)), 65% (Hg(II)).

Interesujące są wyniki badań nad zastosowaniem polistyrenowego jonitu chelatującego Amberlite IRC-718 (rys. 3) o iminodiocjanowych grupach funkcyjnych w procesie odzysku jonów Pd(II) z roztworów chlorkowych i chlorkowo-azotanowych [19]. Całkowita pojemność jonowymienna jonitu dla jonów Pd(II) wynosiła 1,099 mmol/g z r-ru 0,1 M HCl. Ilość zaadsorbowanych jonów metalu znacznie zmalała w obecności CuCl<sub>2</sub>, NiCl<sub>2</sub> AlCl<sub>3</sub>.

**Rys. 3.** Struktura jonitu Amberlite IRC-718 [19].

Otrzymaną przez Chena i Zhonga [64] żywicę z 1-(2-aminoetylo)piperazynowymi grupami funkcyjnymi (AEPZR) zastosowano w procesie sorpcji jonów Pd(II), Au(III), Ru(III), Os(IV), Pt(IV) oraz Ir(IV) uzyskując wysokie wartości pojemności jonowymiennych równe odpowiednio 5,38; 3,67; 3,46; 3,10; 2,46; 2,24 mmol/g. Jony metali szlachetnych z powodzeniem zdesorbowano z żywicy za pomocą 2-proc. r-ru tiomocznika w 0,1 M HCl.

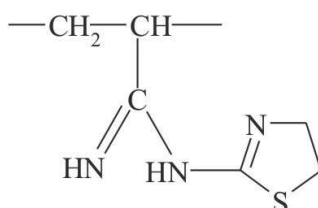
Przydatność polimeru modyfikowanego ditizonem w procesie sorpcji i separacji 27 pierwiastków w tym platynowców i złota z r-rów HCl i HNO<sub>3</sub> zbadali Grote i Kettrup [65]. Jonit z powodzeniem znalazł zastosowanie w procesie separacji jonów Pd(II), Au(III) oraz Pt(IV) od innych jonów metali.

Komercyjnie dostępna matryca poliakrylanowa Diaion HP-2MG znajduje zastosowanie w procesach wydzielania jonów Pd(II) oraz Pt(IV) z próbek gleby, trawy, pyłu i kurzu pobieranych przy drogach szybkiego ruchu [66]. Pojemność sorpcyjna żywicy dla obu jonów metali wynosiła ok. 0,16 mmol/g. Stosując tiomocznik lub stężony HNO<sub>3</sub> dokonano skutecznej desorpcji jonów metali szlachetnych.

Wśród badanych jonitów chelatujących na uwagę zasługują jonity o makrocyklicznych ligandach. Garcia i współpr [67]. Zastosowali żywicę polistyrenową o 15-członowych triolefinowych pierścieniach azamakrocyklicznych w procesie sorpcji jonów Pd(II) oraz Pt(IV) z roztworów wodnych i wodno-dioksanowych. Pojemność sorpcyjna dla jonów Pd(II) oraz Pt(IV) wynosiła odpowiednio 0,36 mmol/g oraz 0,28 mmol/g. Efektywność desorpcji ww jonów metali za pomocą 0,5 M tiomocznika w 0,1 M HCl to odpowiednio 100 i 79%.

Żywica otrzymana poprzez modyfikację mocno zasadowego anionitu D 290 chromazuolem S (CAS) zastosowano w procesie wydzielania jonów Pd(II) oraz Au(III) z próbek geologicznych [68]. Skutecznym eluentem zaadsorbowanych jonów metali szlachetnych był 3-proc. r-r tiomocznika w 0,5 M HCl (3 cykle sorpcja-desorpcja).

Przydatność usieciowanego poliakrylonitrylu modyfikowanego 2-amino-2-tiazolem (PAN-ATAL) (rys. 4) w procesie separacji jonów Pd(II), Rh(III), Ru(IV) i Ir(IV) zbadali Chen i Zhao [69], uzyskując odpowiednio następujące wartości pojemności sorpcyjnej 230,7 mg/g, 72,1 mg/g, 137,6 mg/g oraz 141 mg/g.



Rys. 4. Struktura jonitu PAN-ATAL [69].

Warto również wspomnieć o jonitach chelatujących o fosfonowych lub aminometylofosfonowych grupach funkcyjnych. Przykładem takiego jonitu może być handlowo dostępny Purolite S-940, który z powodzeniem zastosowano w procesie odzysku jonów Pd(II) z roztworów chlorokowych [70]. Efektywność procesu sorpcji jonów Pd(II) na w/w jonicie wynosiła 80-90% (pH 2-6).

Poza omówionymi przykładami wykorzystania jonitów chelatujących do efektywnej sorpcji jonów metali szlachetnych, w procesie tym zastosowanie ze względu na dobre właściwości sorpcyjne znalazło także wiele innych jonitów o następujących grupach funkcyjnych: sulfoguanidynowych [71], tiosemikarbazydowych [72], 8-hydroksychinolinowych [59], salicylowych [59], aminoizopropylmerkaptanowych [73] itd.

### 3. Podsumowanie

Wymiana jonowa ma już od dawna ugruntowane miejsce w technologii chemicznej wydzielania i rozdzielania jonów metali szlachetnych. Wiąże się to z upowszechnieniem metod wykorzystujących różne żywice jonowymienne, bez których obecnie trudno byłoby się obejść w wielu dziedzinach przemysłu chemicznego [11]. Jak pokazuje przedstawiony przegląd literaturowy

jonity różnego typu jako adsorbenty jonów metali szlachetnych wykazują bardzo dobre właściwości sorpcyjne, które pozwalają zarówno na efektywny odzysk jak i separacje tych drogich metali. Dlatego też ze względu na ubożenie naturalnych surowców zawierających metale szlachetne, ich niewielkie rozpowszechnienie w skorupie ziemskiej oraz stale wzrastające zapotrzebowanie przemysłowe, jonity różnego typu mogą znaleźć praktyczne zastosowanie w procesach sorpcji oraz separacji jonów metali szlachetnych.

### Podziękowania

Serdeczne podziękowania dla Pani dr Anny Wołowicz za okazaną pomoc merytoryczną.

### Literatura

- [1] J.K. Stolarski, *Rudy i Met. Nieżel.*, **8** (2006) 488.
- [2] M. Szczepanik, *Rudy i Met. Nieżel.*, **10** (2006) 601.
- [3] J. Malejko, B. Leśniewska, B. Godlewska-Żyłkiewicz, *Wiad. Chem.*, **61** (2007) 387.
- [4] A. Bielański, *Chemia Nieorganiczna*, PWN, Warszawa, 2002, 965-992.
- [5] A. Bielska, M. Bielski, *Przegląd Tech.*, **10-11** (2010) 17.
- [6] A. Wołowicz, *Przem. Chem.*, **1** (2012) 53.
- [7] A. Cieszyńska, M. Regel-Rosocka, M. Wiśniewski, *Przem. Chem.*, **8** (2011) 1579.
- [8] A. Fornalczyk, M. Saturnus, *Rudy i Met. Nieżel.*, **6** (2007) 326.
- [9] J. Willner, A. Fornalczyk, *Przem. Chem.*, **4** (2012) 517.
- [10] G. Wroński, A. Łuczak, *Przem. Chem.*, **3** (2010) 224.
- [11] Z. Hubicki, M. Leszczyńska, *Przem. Chem.*, **10** (2005) 224.
- [12] A. M. Anielak, *Chemiczne i fizykochemiczne oczyszczanie ścieków*, PWN, Warszawa, 2000, 167-197.
- [13] A. Dąbrowski, Z. Hubicki, P. Podkościelny, M. Barczak, *Przem. Chem.*, **3** (2006) 232.
- [14] R. Bogoczek, J. Surowiec, *Przem. Chem.*, **57** (1978) 51.
- [15] J. Minczewski, J. Chwastowska, R. Dybczyński, *Analiza śladowa*, WNT, Warszawa, 1973, 306-322.
- [16] A. Wołowicz, Praca doktorska, UMCS, Lublin, 2010, 88-98.
- [17] E. Chajduk-Maleszewska, R. Dybczyński, *Chem. Anal.*, **49** (2004) 281-297.
- [18] R. Dybczyński, Z. Hubicki, K. Kulisa, *Solv. Extr. Ion Exch.*, **6** (1988) 699.
- [19] Z. Hubicki, M. Leszczyńska, B. Łodyga, A. Łodyga, *Miner. Eng.*, **19** (2006) 1341.
- [20] Z. Samczyński, B. Danko, R. Dybczyński, *Chem. Anal.*, **45** (2000) 843.
- [21] O.N. Kovaheva, A.G. Kholmogorov, E.V. Mikhlina, *Hydrometallurgy*, **48** (1998) 65.
- [22] R. Gaita, J.S. Al-Bazi, *Talanta*, **42** (1995) 249.
- [23] I. Matsubara, Y. Takeda, K. Ishida, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **366** (2000) 213.
- [24] A. Wołowicz, Z. Hubicki, *Chem. Eng. J.*, **174** (2011) 510.
- [25] Z. Hubicki, A. Wołowicz, M. Wawrzekiewicz, *Chem. Eng. J.*, **150** (2009) 96.
- [26] Z. Hubicki, A. Wołowicz, M. Leszczyńska, *J. Hazard. Mater.*, **159** (2008) 280.
- [27] Z. Hubicki, M. Leszczyńska, *Desalination*, **175** (2005) 227.
- [28] A. Wołowicz, Z. Hubicki, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **51** (2012) 7223.
- [29] Z. Hubicki, A. Wołowicz, *Hydrometallurgy*, **96** (2009) 159.
- [30] A. Wołowicz, Z. Hubicki, *Chem. Eng. J.*, **160** (2010) 660.
- [31] P. Kovacheva, R. Djingova, *Anal. Chim. Acta*, **464** (2002) 7.
- [32] J. Enzweiler, P. J. Potts, *Talanta*, **42** (1995) 1411.
- [33] E.R. Els, L. Lorenzen, C. Aldrich, *Min. Eng.*, **10** (1997) 1177.
- [34] E.R. Els, L. Lorenzen, C. Aldrich, *Min. Eng.*, **13** (2000) 401.
- [35] N. El-Said, A. Mekhail, S.M. Khailfa, H.F. Aly, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **208** (1996) 243.
- [36] K.R. Kim, M.S. Lee, D.H. Ahn, S.P. Yim, H. Chung, *J. Ind. Eng. Chem.*, **8** (2002) 472.
- [37] S.H. Lee, K.R. Kim, C.H. Jung, H. Chung, *Korean J. Chem. Eng.*, **16** (1999) 571.
- [38] S.H. Lee, H. Chung, *Sep. Sci. Technol.*, **38** (2003) 3459.
- [39] S.H. Lee, H. Chung, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **37** (2000) 281.
- [40] R. Valašánková, L. Sommer, *Chem. Papers*, **53** (1999) 200.
- [41] G. Beneke, K. Anyszkiewicz, K. Leszczyńska-Sejda, *Przem. Chem.*, **82** (2003) 808.
- [42] E. A. Moawed, *Anal. Chim. Acta*, **580** (2006) 263.

- [43] Z. Hubicki, G. Wójcik, *Desalination*, **197** (2006) 82.  
[44] Z. Hubicki, M. Leszczyńska, *Desalination*, **175** (2005) 289.  
[45] A. Wołowicz, Z. Hubicki, *Chem. Eng. J.*, **171** (2011) 206.  
[46] A. Wołowicz, Z. Hubicki, *Hydrometallurgy*, **98** (2009) 206.  
[47] A. Wołowicz, Z. Hubicki, *Chem. Eng. J.*, **152** (2009) 72.  
[48] Z. Hubicki, M. Leszczyńska, B. Łodyga, A. Łodyga, *Desalination*, **207** (2007) 80.  
[49] L. Labošová, M. Štofková, K. Kračimovská, *Acta Metall. Slov.* **12** (2006) 235.  
[50] J. Szymanowski, *Rudy i Met. Nieżel.*, **34** (1989) 54.  
[51] G. V. Mayasoedova, I.I. Antokol'skaya, S. B. Savvin, *Talanta*, **32** (1985) 1105.  
[52] D. Jermakowicz-Bartkowiak, *React. Func. Polym.* **62** (2005) 1145.  
[53] G. Zuo, M. Muhammed, *React. Polym.*, **24** (1995) 16.  
[54] K.A. Venkatesan, B.R. Selvan, M.P. Antony, T.G. Srinivasan, P.R. V. Rao, *J. Radioanal. Nucl Chem.*, **266** (2005) 431.  
[55] B. Saha, M. Iglesias, I. W. Cumming, M. Streat, *Solv. Extr. Ion Exch.*, **18** (2000) 133.  
[56] M. Iglesias, E. Anticó, V. Salvado, *Anal. Chim. Acta*, **381** (1999) 61.  
[57] A.A. Blokhin, N.D. Abovskii, Y.V. Murashkin, *Russ. J. Appl. Chem.*, **80** (2007) 1058.  
[58] Z. Slovák, M. Smarž, B. Dočekal, S. Slováková, *Anal. Chim. Acta*, **111** (1979) 243.  
[59] E. Anticó, A. Masana, V. Salvadó, M. Higo, M. Valiente, *Anal. Chim. Acta*, **296** (1994) 325.  
[60] J. Polakovičová, J. Madved, V. Sreško, J. Kubová, A. Čelková, *Anal. Chim. Acta*, **320** (1994) 145.  
[61] A. Parodi, T. Vincent, M. Pilśniak, A. Trochimczuk, E. Guibal, *Hydrometallurgy*, **92** (2008) 1.  
[62] K.A. Venkatesan, B.R. Selvan, M.P. Antony, T.G. Srinivasan, P.R. Vasudeva Rao, *Hydrometallurgy*, **86** (2007) 221.  
[63] D. Das, A.K. Das, Ch. Sinha, *Talanta*, **48** (1999) 1013.  
[64] Y.Y. Chen, X.Z. Zhong, *React. Polym.* **23** (1994) 165.  
[65] M. Grote, A. Kettrup, *Anal. Chim. Acta*, **172** (1985) 223.  
[66] J. Chwastowska, W. Skwara, E. Strlińska, L. Pszonicki, *Talanta*, **64** (2004) 224.  
[67] L. Garcia, A. Torrent, E. Anticó, C. Fontàs, A. Roglans, *React. Func. Polym.* **68** (2008) 1088.  
[68] C. Bao, Z. Li, K. Hang, Q. Shun, Y. Z. Chen, *Microchem. J.* **54** (1996) 1.  
[69] Y. Chen, Y. Zhao, *React. Func. Polym.*, **55** (2003) 89.  
[70] C. Paduraru, D. Bilba, I. Sarghie, L. Tofan, *J. Serb. Chem. Soc.*, **70** (2005) 1205.  
[71] G. Koster, G. Schmuckler, *Anal. Chim. Acta*, **38** (1967) 179.  
[72] S. Sidhanta, H.R. Das, *Talanta*, **32** (1985) 457.  
[73] Y. Wu, Z. Jiang, B. Hu, J. Duan, *Talanta*, **63** (2004) 585.