

## Изучение сорбции серебра из водных растворов твердофазномодифицированным поли(п-тиокарбамоил-3-аминопропилсилсесквиоксаном)

**\*Е.А. Мельник<sup>1,2</sup>, А.А. Сысолятина<sup>1,2</sup>, Ю.С. Петрова<sup>2</sup>,  
А.С. Холмогорова<sup>2</sup>, Л.К. Неудачина<sup>2</sup>, В.А. Осипова<sup>3</sup>, А.В. Пестов<sup>2,3</sup>**

<sup>1</sup>Уральский научно-исследовательский институт метрологии  
– филиал ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии  
им.Д.И. Менделеева»,

Российская Федерация, 620075, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4

<sup>2</sup>ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет

имени первого Президента России Б. Н. Ельцина»,

Российская Федерация, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19

<sup>3</sup>Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского

Уральского отделения Российской академии наук,

Российская Федерация, 620137, г. Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, 22/20

\*Адрес для переписки: Мельник Екатерина Андреевна, E-mail: ea-melnik@mail.ru

Поступила в редакцию 12 марта 2023 г., после доработки – 10 апреля 2023 г.

С целью прогнозирования возможности использования поли(п-тиокарбамоил-3-аминопропилсилсесквиоксанов) (ТКПС) в методах разделения и концентрирования изучены сорбционные свойства поли(3-аминопропилсилсесквиоксанов), модифицированных тиомочевинными группами. Сорбенты синтезированы золь-гель методом с последующим твердофазным модифицированием с использованием в качестве модификатора тиоцианата аммония или тиосемикарбазида. Установлено, что сорбенты с наибольшим содержанием функциональных тиокарбамидных групп (модифицированные с помощью тиоцианата аммония) позволяют количественно и селективно извлекать Ag (I) из сильноокислых растворов. При pH>5 степень извлечения Ag (I) незначительно понижается, что связано с увеличением сорбции Cu (II), Ca (II), Mg (II), Mn (II) и Fe (III). Наибольшее извлечение Ag (I) для ТКПС-0.63 и ТКПС-0.68 реализуется при pH от 4 до 8 (степень извлечения 55–68 % (ТКПС-0.63); 21–26 % (ТКПС-0.68)) одновременно с этим наблюдается преобладание конкурентной сорбции Ca (II), Mg (II), Mn (II) и Fe (III). На основании вышесказанного можно сделать вывод о том, что сорбенты, модифицированные при помощи тиоцианата аммония, характеризуются высокой концентрацией привитых тиокарбамидных групп, благодаря чему они пригодны для селективного извлечения Ag (I) из многокомпонентных растворов при pH 1–2.

**Ключевые слова:** твердофазная экстракция, селективное извлечение, разделение металлов, концентрирование, функциональные материалы, полисилсесквиоксан, тиомочевина, тиокарбамид, серебро, золь-гель метод

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2023, vol. 27, no. 1, pp. 42-50

DOI:10.15826/analitika.2023.27.1.004

## A study of silver sorption from aqueous solutions by solid-phase modified poly(n-thiocarbamoyl-3-aminopropyl silsesquioxane)

**\*E.A. Melnik<sup>1,2</sup>, A.A. Sysolyatina<sup>1,2</sup>, Yu.S. Petrova<sup>2</sup>, A.S. Kholmogorova<sup>2</sup>,  
L.K. Neudachina<sup>2</sup>, V.A. Osipova<sup>3</sup>, A.V. Pestov<sup>2,3</sup>**

<sup>1</sup> Ural Scientific Research Institute of Metrology – branch of the Federal State Unitary Enterprise “D.I.Mendeleev All-Russian Scientific Research Institute of Metrology”,  
4 Krasnoarmeyskaya St., Yekaterinburg, 620075, Russian Federation

<sup>2</sup> Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin (UrFU),  
19 Mira St., Yekaterinburg, 620002, Russian Federation

<sup>3</sup> I.Ya. Postovsky Institute of Organic Synthesis of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,  
22/20 Sofya Kovalevskaya St., Yekaterinburg, 620137, Russian Federation

\*Corresponding author: Melnik Ekaterina Andreevna, E-mail: ea-melnik@mail.ru

Submitted 12 March 2023, received in revised form 10 April 2023.

Sorption properties of poly(3-aminopropylsilsesquioxanes) modified with thiourea groups were studied to predict the possibility of using poly(n-thiocarbamoyl-3-aminopropylsilsesquioxanes) (TCPS) in separation and concentration techniques. The sorbents were synthesized by the sol-gel method followed by solid-phase modification using ammonium thiocyanate or thiosemicarbazide as modifiers. It was established that sorbents with the highest content of thiocarbamide functional groups (modified with ammonium thiocyanate) enabled quantitative and selective recovery of Ag (I) from strongly acidic solutions. The degree of Ag (I) recovery slightly decreases at pH>5, which is associated with increasing competitive sorption of Cu (II), Ca (II), Mg (II), Mn (II) and Fe (III). The highest recovery of Ag (I) for TCPS-0.63 and TCPS-0.68 was achieved at pH ranging from 4 to 8 (degree of recovery was 55–68% (TCPS-0.63); 21–26% (TCPS-0.68 )); at the same time, there was a predominance of competitive sorption of Ca (II), Mg (II), Mn (II), and Fe (III). Based on the aforementioned, it can be concluded that the sorbents modified with ammonium thiocyanate are characterized by high concentration of attached thiocarbamide groups that make them suitable for the selective recovery of Ag (I) ions from multicomponent solutions at pH 1–2.

**Keyword:** solid-phase extraction, **selective recovery**, separation of metals, concentration, functional materials, polysilsesquioxane, thiourea, thiocarbamide, silver, sol-gel method.

## ВВЕДЕНИЕ

Высокая антропогенная нагрузка является причиной загрязнения объектов окружающей среды ионами тяжелых металлов и их соединениями [1 – 3], что оказывает токсическое воздействие на все живые организмы. Одним из таких металлов является серебро, ионы которого в зависимости от концентрации могут стимулировать или угнетать активность некоторых ферментов [4, 5]. Известно множество научных работ, посвященных применению Ag (I) в медицине [6], поскольку они способны взаимодействовать с бактериальной или грибковой клеточной мембраной [7], но с другой стороны, ионы серебра способны оказывать и отрицательное влияние на организм человека. Например, при лечении кожных инфекций они могут как ускорять заживление, так и замедлять [8], а их длительное воздействие на организм приводит к необратимой пигментации кожи (аргирия) или глаз (аргироз) [9], поэтому становится важным контроль концентрации Ag<sup>+</sup> в объектах окружающей среды и возможность их извлечения при потенциальном загрязнении.

Достаточно низкий уровень значений допустимых концентраций серебра в воде (СанПиН 1.2.3685-21, ТР ЕАЭС 044/2017) определяет необходимость использования методов разделения и концентрирования на стадии пробоподготовки. В настоящее время для селективного извлечения и концентрирования Ag (I) из водных растворов широко используется метод твердофазной экстракции (ТФЭ) благодаря своим преимуществам (легкое удаление матрицы, высокая селективность, высокая степень извлечения, простота исполнения, возможность автоматизации, низкая стоимость оборудования) по сравнению с жидкостной экстракцией [10]. Поэтому

разработка высокоэффективных сорбентов становится актуальной.

Известно, что для сорбции ионов благородных металлов, в том числе Ag (I), наиболее широко используются сорбенты с функциональными группами, содержащими донорный атом серы, например, сульфгидрильными [11], дитиооксамидными [12] и тиокарбамидными [13]. Последние заслуживают особого внимания: они позволяют извлекать широкий спектр ионов благородных металлов, обладают высокой сорбционной емкостью. Тем не менее, большое разнообразие тиокарбамоилированных сорбентов, отличающихся как строением матрицы, так и содержанием функциональных групп в своем составе, делает труднообозримой всю картину, характеризующую селективные свойства таких материалов. Ситуация также осложняется тем, что сорбцию Ag (I) тиокарбамоилированными материалами как правило исследуют из двух- [14, 15], четырехкомпонентных [16] растворов, что не всегда позволяет спрогнозировать возможность извлечения аналита из более сложных по составу объектов. Ранее нами установлено, что тиокарбамоилированный поли(3-аминопропилсилсесквиоксан) является селективным сорбентом по отношению к ионам Ag (I) [17], однако данный сорбент характеризуется невысоким значением сорбционной емкости и концентрации привитых серосодержащих групп.

Настоящая работа посвящена исследованию возможности улучшения сорбционных свойств поли(n-тиокарбамоил-3-аминопропилсилсесквиоксана) путем варьирования условий твердофазного модифицирования сорбента с целью получения материала, пригодного для сорбционно-спектрометрического определения Ag (I) в растворах сложного состава.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Реактивы

AgNO<sub>3</sub>, Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, NH<sub>4</sub>SCN, тиомочевина, толуол, хлороформ квалификации «х. ч.»; HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>COOH, NH<sub>3</sub> квалификации «ос. ч.»; 3-аминопропилтриэтоксисилан фирмы AlfaAesar (98 %, США), тетраэтоксисилан фирмы AlfaAesar (98 %, США), этанол «Константа-Фарм М» (95 %, Россия).

### Оборудование

Деионизованная вода получена при помощи системы высокой очистки Milli-Q Academic (Millipore, США). Определение концентрации ионов металлов в растворах до и после сорбции проводили методом пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии с помощью спектрометра Solaar M6 (Thermo Scientific, США). Кислотность растворов контролировали при помощи иономера И 160МИ, оснащенного стеклянным комбинированным электродом ЭСК 10601/7 (Измерительная техника, Россия). Точные навески брали с использованием аналитических весов ALC-210d4 фирмы «Acculab» (Sartorius, Германия). ИК-спектр синтезированных полисилсесквиоксанов получали на ИК-Фурье-спектрометре с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения (Thermo Scientific, США). Элементный анализ полученного сорбента на содержание C, H, N, S проводили с помощью системы элементного CHNS анализа PE 2400-II (Perkin Elmer, США) в Институте органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук.

### Синтез

#### поли(3-аминопропилсилсесквиоксана)

К смеси 24.96 г тетраэтоксисилана и 13.26 г 3-аминопропилтриэтоксисилана при перемешивании добавляли 5.94 см<sup>3</sup> дистиллированной воды (T=0 °C). Образованный гель измельчали, промывали

этанолом 8 раз порциями по 25 см<sup>3</sup>. Полученный поли(3-аминопропилсилсесквиоксан) (АППСС) сушили при 70 °C до постоянной массы. Выход 14.53 г.

#### Тиокарбамоилирование поли(3-аминопропилсилсесквиоксана)

Тиокарбамоилирование проводили путем нагревания АППСС с роданидом аммония или тиосемикарбазидом в мольном соотношении 1:2 (табл. 1). Продукт промывали дистиллированной водой до отрицательной реакции на роданид-ион, сушили при 25 °C до постоянной массы. Цифры в обозначении сорбентов соответствуют концентрациям тиомочевинных групп, выраженных в ммоль групп на грамм сорбента.

#### Исследование влияния кислотности среды на сорбцию ионов металлов в статическом режиме

На аналитических весах в сухие конические колбы помещали навески сорбента (с диаметром частиц  $d < 0,071$  мм) массой 0.0100 г. Далее приливали 50.0 см<sup>3</sup> модельного раствора, содержащего Ag<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> (pH от 1 до 6); при pH от 7 до 8 в раствор не вводили Pb<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, концентрация каждого иона металла в растворе составляла  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>, далее оставляли системы при постоянном перемешивании на 24 ч. Кислотность среды создавали с помощью азотной кислоты (pH 1–2) или аммиачно-ацетатного буферного раствора (pH 3–8). Далее смесь фильтровали. Дополнительно изучена сорбция ионов металлов из растворов следующего состава: Ag<sup>+</sup> –  $4 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>; Cu<sup>2+</sup> –  $2 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>; Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> –  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>.

По разнице концентраций растворов до и после сорбции с учетом массы сорбента и объема модельного раствора рассчитали значения количества сорбированного иона металла в ммоль/г. Значения коэффициентов селективности определяли как отношение соответствующих коэффициентов распределения ионов металлов между раствором и сорбентом.

Таблица 1

Условия тиокарбамоилирования поли(3-аминопропилсилсесквиоксана)

Table 1

Conditions for poly(3-aminopropylsilsesquioxane) thiocarbamylation

Сорбент	Модификатор	Температура спекания, °C	Время спекания, мин	Содержание, %	
				N	S
Одностадийный синтез					
ТКПС-2.13	NH <sub>4</sub> SCN	150	120	6.13	6.83
ТКПС-0.68	CH <sub>5</sub> N <sub>3</sub> S			4.34	2.20
Двухстадийный синтез					
ТКПС-2.56	NH <sub>4</sub> SCN	1 стадия: 190	20	7.99	8.24
ТКПС-0.63	CH <sub>5</sub> N <sub>3</sub> S	2 стадия: 150	120	4.76	2.03

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

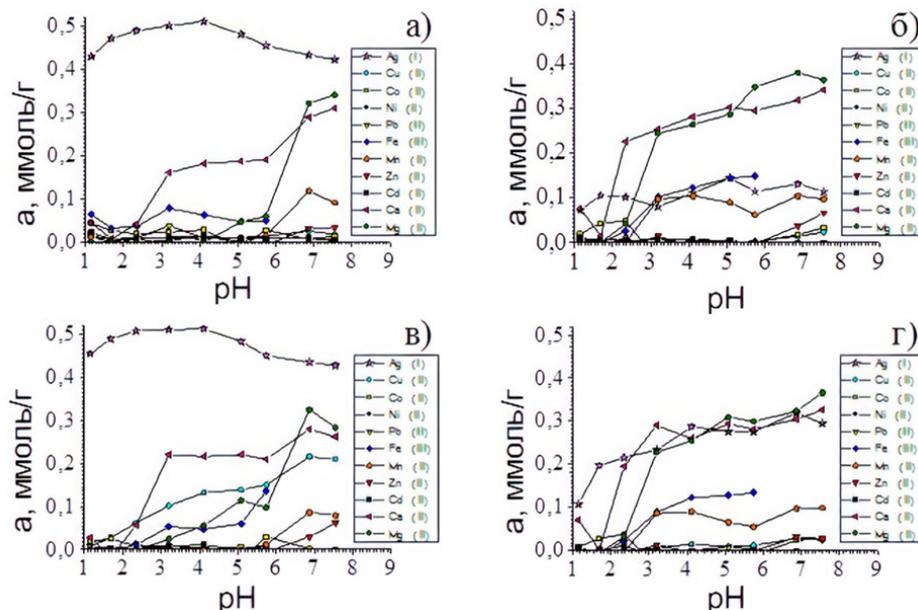
Получение тиокарбамоилированных поли(3-аминопропилсилсесквиоксанов) (ТКПС) осуществляли с использованием роданида аммония [17] и тиосемикарбазида. Как следует из полученных данных (табл. 1), использование роданида аммония, в отличие от тиосемикарбазида, приводит к образованию сорбента с более высокой концентрацией монозамещенных тиомочевинных групп. При этом двустадийная температурная обработка увеличивает их содержание от 2.13 до 2.58 ммоль групп на грамм сорбента (табл. 1). При применении тиосемикарбазида образуется сорбент с более плотной сетчатой структуры за счет формирования дизамещенных тиомочевинных групп, обеспечивающих дополнительную шивку АППСС. По этой причине содержание тиомочевинных групп не превышает 0.68 ммоль групп на грамм сорбента (табл. 1).

Зависимость количества извлеченного металла от pH (рис. 1) имеет одинаковый характер для ТКПС-0.68 и ТКПС-0.63: извлечение Ag (I) происходит во всем исследуемом диапазоне pH, причем с увеличением pH возрастает сорбция данного иона. Это связано с уменьшением концентрации  $H^+$  в растворе, вследствие чего происходит депротонирование тиомочевинных групп сорбента. Данный эффект также описан в следующих работах [15, 18, 21]. Помимо Ag (I) рассматриваемые сорбенты в значительной степени извлекают Ca (II), Mg (II), Mn (II) и Fe (III), сорбция которых также возрастает с ростом pH. Так, степень извлечения Ag (I) на ТКПС-0.68 увеличивается от 16 до 21 %, на ТКПС-0.63 от 23

до 73 %; Ca (II) и Mg (II) на ТКПС-0.68 от 15 до 73 %, на ТКПС-0.63 от 14 до 70 % при увеличении pH от 1 до 8. Наибольшая степень извлечения Ag (I) для ТКПС-0.63 и ТКПС-0.68 реализуется при pH от 4 до 8 и составляет 55–68 % и 21–26 %, соответственно.

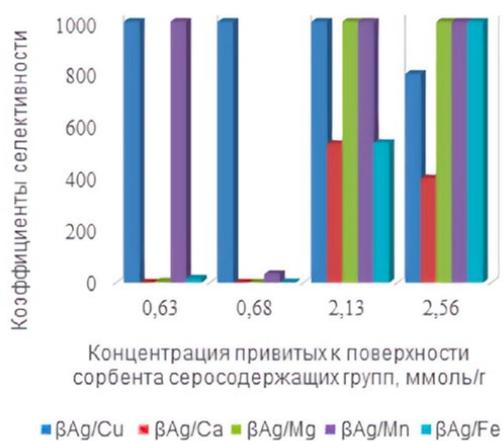
Зависимость сорбции Ca (II), Mg (II), Mn (II), Cu (II) и Fe (III) от pH имеет одинаковый характер как для сорбентов, модифицированных тиосемикарбазидом, так и для сорбентов, модифицированных тиоцианатом аммония (ТКПС-2.13 и ТКПС-2.56). Однако возрастание концентрации поверхностных тиомочевинных групп сорбентов приводит к значительному увеличению сорбции Ag (I). Так, Ag (I) в наибольшей степени сорбируются ТКПС-2.13 и ТКПС-2.56 при pH от 1 до 5, степень извлечения при этом составляет 92–99 %. При pH > 5 степень извлечения  $Ag^+$  незначительно понижается, что связано с увеличением сорбции Cu (II), Ca (II), Mg (II), Mn (II) и Fe (III).

Результаты, характеризующие влияние значений концентрации поверхностных тиомочевинных групп сорбентов на селективность сорбции Ag (I) из многокомпонентных растворов, обобщены на рис. 2 и 3. Из представленных данных видно, что возрастание концентрации поверхностных тиомочевинных групп сорбентов благоприятно сказывается на селективности сорбции Ag (I). Так, с ростом концентрации поверхностных тиокарбамидных групп поли(3-аминопропилсилсесквиоксана) от 0.63 до 2.56 ммоль/г извлечение Ag (I) возрастает от 40 до 99 % при pH 2 (рис. 3). В случае сопутствующих ионов металлов наиболее существенным образом возрастание концентрации привитых групп сорбен-



**Рис. 1.** Влияние значения pH раствора на сорбцию ионов металлов на ТКПС. pH 1–2 – азотная кислота, pH 3–9 – аммиачно-ацетатный буферный раствор.  $C_{0(Me)} = 1 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>,  $m = 0,0100$  г,  $T = 293$  К. а) ТКПС-2,13; б) ТКПС-0,68; в) ТКПС-2,56; г) ТКПС-0,63

**Fig. 1.** The effect of pH value of the solution on the sorption of metal ions on TCPS. pH 1–2 – nitric acid; pH 3–9 – ammonium acetate buffer solution.  $C_{0(Me)} = 1 \cdot 10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup>,  $m = 0.0100$  g,  $T = 293$  K. a) TCPS-2.13; б) TCPS-0.68; в) TCPS-2.56; г) TCPS-0.63

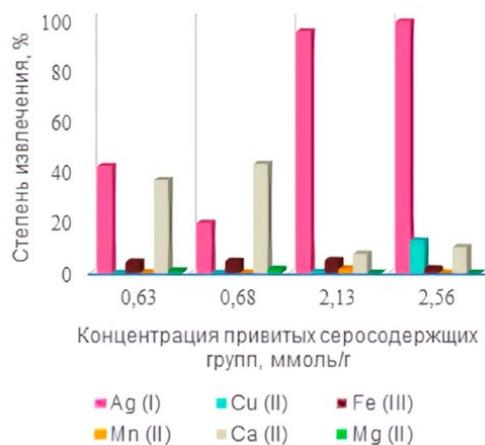


**Рис. 2.** Зависимость значений коэффициентов селективности от концентрации привитых к поверхности сорбента серосодержащих групп, pH = 2

**Fig. 2.** The dependence of selectivity coefficient values on concentration of sulfur-containing groups attached to the surface of the sorbent, pH = 2

тов влияет на сорбцию Ca (II): степень извлечения данного иона уменьшается от 30–40 % до 10 % (рис. 3). Как следствие, с ростом концентрации функциональных серосодержащих групп существенно возрастают коэффициенты селективности  $\beta_{Ag/Ca}$ . В целом по результатам эксперимента в статических условиях можно сделать вывод о том, что наибольшей селективности сорбции Ag (I) на ТКПС-2.13 и ТКПС-2.56 отвечает диапазон pH 1–2, в котором реализуется количественное извлечение данного иона. Таким образом, изменение условий твердофазного модифицирования ТКПС позволяет значительно улучшить сорбционные свойства данного материала по сравнению с изученным ранее [17].

Дополнительно проведено исследование селективности сорбции Ag (I) ТКПС при его более высокой исходной концентрации, равной  $4 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>, концентрация Cu (II) составляла  $2 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>, остальных сопутствующих ионов металлов –  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>. Установлено, что увеличение концентрации Ag (I) приводит к увеличению сорбции данного иона в случае ТКПС-2.13 и ТКПС-2.56, а для сорбентов с более низкими значениями концентрации поверхностных тиомочевинных групп изменений не происходит. Так, сорбция Ag (I) в интервале pH 3–4 составила 0,685 ммоль/г для ТКПС-2.13 (степень извлечения 31 %) и 1,781 ммоль/г для ТКПС-2.56 (степень извлечения 80 %). При этом повышение концентрации Ag (I) по сравнению концентрацией других ионов металлов в модельном растворе практически полностью подавляет сорбцию Cu (II) на ТКПС-2.13 и ТКПС-2.56 в кислой среде, сорбция Ca (II), Mg (II), Fe (III) и Mn (II) остается на том же уровне. На основании полученных данных можно сделать ряд выводов о механизме сорбции ионов металлов



**Рис. 3.** Зависимость степени извлечения ионов металлов от концентрации привитых к поверхности сорбента серосодержащих групп, pH = 2

**Fig. 3.** The dependence of the degree of recovery of metal ions on the concentration of sulfur-containing groups attached to the surface of the sorbent, pH = 2

на ТКПС. Поскольку увеличение концентрации Ag (I) не сказывается на сорбции Ca (II) и Mg (II), можно предположить, что сорбция данных ионов ТКПС реализуется за счет ионообменной сорбции с участием поверхностных гидроксильных групп. Возрастание степени извлечения Ca (II) и Mg (II) с повышением pH связано с уменьшением количества конкурирующих ионов H<sup>+</sup> [19]. Возрастание же сорбции Ag (I) с ростом концентрации поверхностных тиомочевинных групп сорбента указывает на комплексообразование с функциональными группами сорбента, содержащими донорные атомы азота и серы. Высокая устойчивость образуемых комплексов обеспечивает количественную сорбцию Ag (I), в том числе из сильноокислых сред. Аналогичный механизм сорбции реализуется и для Cu (II), сорбция которых в присутствии Ag (I) в значительной степени подавляется.

Сравнение полученных результатов с литературными данными для других сорбентов с серосодержащими функциональными группами затрудняется тем обстоятельством, что во многих случаях сорбцию Ag (I) исследуют из растворов относительно простого состава: индивидуальных [20], двух- [14–15, 21], четырех- [16] и пятикомпонентных [12].

В табл. 2 приведены результаты исследований сорбции Ag (I) материалами, содержащими в составе функциональных групп донорные атомы серы. На основании представленных данных можно сделать вывод о том, что сорбенты, модифицированные группами тиомочевинны, проявляют селективные свойства по отношению к Ag (I) в двухкомпонентной [16, 18, 21] и пятикомпонентной [12] системах.

В настоящей работе исследована система, содержащая 11 ионов металлов в широком диапазоне

Таблица 2

Результаты исследований сорбции Ag (I) материалами, содержащими в составе функциональных групп донорные атомы серы

Table 2

The results of studying sorption of Ag (I) on materials with donor sulfur atoms in the functional groups

Сорбент	Ионы металлов		Концентрация ионов серебра (I), мкг/см <sup>3</sup>	pH	Источник
	Сорбируются	Не сорбируются			
Ди(н-пропил) тиурамдисульфид на силикагеле	Ag <sup>+</sup> , Hg <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Al <sup>3+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> (100 мкг/см <sup>3</sup> )	5	4	[22]
Магнитный нанокompозит, модифицированный лигандом на основе тиомочевины*	Ag <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> (100 мкг/см <sup>3</sup> ) Mg <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> (75 мкг/см <sup>3</sup> ) Fe <sup>3+</sup> , Al <sup>3+</sup> (5 мкг/см <sup>3</sup> ) Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> (2 мкг/см <sup>3</sup> ) Pb <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> (0.1 мкг/см <sup>3</sup> ) Pd <sup>2+</sup> , Hg <sup>2+</sup> (0.05 мкг/см <sup>3</sup> ) SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (50 мкг/см <sup>3</sup> )	0.00005	4	[18]
О-карбоксиметилхитозан с отпечатками Ag <sup>+</sup> -привитой тиомочевини/глутарового альдегида (ITG-ОСМС)	Ag <sup>+</sup>	Cu <sup>2+</sup> (100 мкг/см <sup>3</sup> )	100	1 – 6	[16]
Композитный монолит кремний/тиомочевина-формальдегид*	Ag <sup>+</sup> , Hg <sup>2+</sup> Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Ba <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Al <sup>3+</sup> , Pd <sup>2+</sup> , Au <sup>3+</sup> , Rh <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Cd <sup>2+</sup>	V <sup>3+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Bi <sup>3+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , и Zn <sup>2+</sup> (5 мкг/см <sup>3</sup> )	5	6.5	[15]
Смола дитиооксамид-формальдегид (DТОF)	Ag <sup>+</sup>	Co <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> (200 мкг/см <sup>3</sup> )	200	1	[12]
Хитозановая смола, модифицированная тиомочевинной*	Ag <sup>+</sup>	Cd <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> (1000 мкг/см <sup>3</sup> )	1000	1	[21]
Дитиооксамидированный полисилоксан	Ag <sup>+</sup> , Cu <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> (10 мкг/см <sup>3</sup> )	10	2.5	[23]
ТКПС-0.63	Ag <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup>	Ni <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> (10 мкг/см <sup>3</sup> )	10	1 – 2	Результаты настоящей работы
ТКПС-0.68	Ag <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup>	Ni <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> (10 мкг/см <sup>3</sup> )			
ТКПС-2.13	Ag <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> ,			
ТКПС-2.56	Ag <sup>+</sup>	Mn <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> (10 мкг/см <sup>3</sup> )			

\*конкурентная сорбция изучена в бинарных растворах

pH модельных растворов, при этом ТКПС-2.13 и ТКПС-2.56 обеспечивают селективное извлечение Ag (I). В большинстве работ, приводимых в литературе [12, 15, 18, 21, 22], исследована конкурентная сорбция только при одном значении pH, что не позволяет оценить влияние pH на конкурентную сорбцию. В работе [23] поверхность поли(3-аминопропилсилсесквиоксана) модифицирована дитиооксамидными группами, данный сорбент из многокомпонентной системы извлекает Ag (I) в широком диапазоне pH, но только совместно с Cu (II), в отличие от исследуемых в настоящей работе ТКПС-2.13 и ТКПС-2.56 при pH 1-2.

Коэффициенты селективности ( $\beta_{Ag/Cu}$ ,  $\beta_{Ag/Zn}$ ,  $\beta_{Ag/Ni}$ ,  $\beta_{Ag/Pb}$ ,  $\beta_{Ag/Fe}$ ,  $\beta_{Ag/Cd}$ ,  $\beta_{Ag/Ca}$ ,  $\beta_{Ag/Mg}$ ) сорбентов ТКПС примерно в 100 раз выше, чем для тиокарбамоилированных сорбентов, представленных в литературе [14, 24, 25, 26]. Для хитозана, модифицированного 2-меркаптобензимидазолом (магнитного и немагнитного) [24] и магнитного хитозана, функционализированного путем прививки двух производных пиримидина [25] значения коэффициентов селективности не превышает 20. Угольно-магнитные гранулы летучей золы, модифицированные полидофамином и тиомочевинной [14] и хелатирующий полимер, полученный из 3-амино-1,2,4-триазол-5-тиола и глутарового альдегида [26] проявляют наиболее селективные свойства к Ag (I) на фоне сопутствующих ионов ( $\beta_{Ag/Me} = 35-100$ ). Соизмеримые коэффициенты селективности с ТКПС демонстрирует только поливиниловый спирт, модифицированный тиомочевинными группами [27] ( $\beta_{Ag/Me} = 440-2260$ ). Следовательно, сорбенты ТКПС являются селективными материалами для извлечения Ag (I) из разбавленных растворов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что селективность сорбции Ag (I) сорбентами на основе поли(3-аминопропилсилсесквиоксанов), содержащими привитые тиокарбамидные группы, может быть значительно повышена путем твердофазного модифицирования с тиоцианатом аммония. Синтезированные сорбенты ТКПС проявляют селективные свойства по отношению к Ag (I), их большим достоинством является легкость получения сорбционных материалов с высокими значениями концентрации тиомочевинных групп и возможность ее варьирования в зависимости от предполагаемого назначения сорбента. Увеличение концентрации привитых тиокарбамидных групп на поверхности сорбента приводит к увеличению конкурентной сорбции Cu (II), при этом степень извлечения Ag (I) не изменяется. Нужно отметить, что поли(3-аминопропилсилсесквиоксаны), модифицированные тиосемикарбазидом уступают по значениям степени извлечения и коэффициентам селективности сорбции Ag (I) поли(3-аминопропилсилсесквиоксанам), модифицированным тиоцианатом аммония. Тем не менее, если в растворе отсутствуют  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,

$Fe^{3+}$ , то для сорбции ионов благородного металла возможно применение ТКПС-0.63 и ТКПС-0.68. Из четырех синтезированных сорбентов для разработки методик сорбционно-спектрометрического определения Ag (I) в сложных по составу объектах на основании рассчитанных значений коэффициентов селективности можно рекомендовать ТКПС-2.56 и ТКПС-2.13 (pH 1–2).

## БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Программы развития Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина в соответствии с программой стратегического академического лидерства «Приоритет-2030»

## ACKNOWLEDGEMENTS

The research was carried out with the financial support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within the framework of the Development Program of the Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin in accordance with the strategic academic leadership program "Priority-2030".

## ЛИТЕРАТУРА

- Multivariate studies and heavy metal pollution in soil from gold mining area / Akoto O. [et al.] // *Heliyon*. 2023. V. 9. Article 12661.
- Overview assessment of risk evaluation and treatment technologies for heavy metal pollution of water and soil / Wang Z. [et. al.] // *J. of Cleaner Production*. 2022. V. 379. Article 134043.
- Environmental behavior, human health effect, and pollution control of heavy metal(loid)s toward full life cycle processes / Deng H. [et al.] // *Eco-Environment & Health*. 2022. V. 1. P. 229–243.
- Серебро: области практического использования – от военной техники до медицины / Родионов А. П. [и др.] // Препринт № 4 «Серебро в медицине и технике». Новосибирск: Издательство СО РАМН, 1995. С. 7-18.
- Дулин М. Н., Богданчикова Н. Е. Серебро в ультратрадисперсном состоянии // Препринт № 4 «Серебро в медицине и технике». Новосибирск: Издательство СО РАМН, 1995. С. 19–24.
- Nano based drug delivery systems: recent developments and future prospects / Patra J. K. [et al.] // *J. of Nanobiotechnology*. 2018. V. 16. Article 100134.
- Taylorab P. L., Usshera A. L., Burrella R. E. Impact of heat on nanocrystalline silver dressings: Part I: Chemical and biological properties // *Biomaterials*. 2005. V. 26. P. 7221–7229.
- Effect of silver on burn wound infection control and healing: Review of the literature / Atiyeha B. S. [et al.] // *Burns*. 2007. V. 33. P. 139–148.
- Серебро - польза и вред / Аكوпова Э. Г. [и др.] // *Кубанский научный медицинский вестник*. 2007. №1–2. С. 8–11.
- Preparation of ionic covalent organic frameworks and their applications in solid-phase extraction / Mingxia S. [et al.] // *Trends in Analyt. Chem*. 2022. V. 157. Article 116829.

11. Maleki H., Durães L., Portugal A. An overview on silica aerogels synthesis and different mechanical reinforcing strategies // *J. of Non-Crystalline Solids*. 2014. V. 385. P. 55–74.
12. Çelik Z., Gülfen M., Aydın A. O. Synthesis of a novel dithioamide–formaldehyde resin and its application to the adsorption and separation of silver ions // *J. Hazardous Materials*. 2010. V. 174, № 1–3. P. 556–562.
13. Adsorption of silver ion from the aqueous solution using a polyvinylidene fluoride functional membrane bearing thiourea groups / Liu P. [et al.] // *J. Water Process Engineering*. 2020. V. 34. Article 101184.
14. Selective adsorption for Ag (I) from wastewater by carbon-magnetic fly ash beads modified with polydopamine and thiourea / Zhang L. [et al.] // *Sustainable Chemistry and Pharmacy*. 2020. V. 17. Article 100287.
15. Zhang M., Zhang Y., Helleur R. Selective adsorption of Ag<sup>+</sup> by ion-imprinted O-carboxymethyl chitosan beads grafted with thiourea–glutaraldehyde // *Chemical Engineering Journal*. 2015. V. 264. P. 56–65.
16. Unexpected ultrafast and high adsorption performance of Ag (I) and Hg (II) ions from multiple aqueous solutions using microporous functional silica-polymer sponge-like composite / Alsulami Q. A. [et al.] // *J. Materials Research and Technology*. 2022. V. 17. P. 2000–2013.
17. Мельник Е.А., Сысолятина А.А., Холмогорова А.С., Нудачина Л.К., Осипова В.А., Пестов В.А. Селективная сорбция ионов серебра из водных растворов поли(Н-тиокарбамоил-3-аминопропилсилсесквиоксаном) // Эталоны. Стандартные образцы. 2022. Т. 18 (2). С. 57–71.
18. Application of magnetic nanocomposite modified with a thiourea based ligand for the preconcentration and trace detection of silver (I) ions by electrothermal atomic absorption spectrometry / Ghanei-Motlagh M. [et al.] // *Chemical Engineering J.* 2016. V. 290. P. 53–62.
19. Громов В. В., Спицын В. И. Изучение сорбционных свойств силикагеля, облученного нейтронами // Атомная энергия. 1963. Т. 14. С. 490–493.
20. Powerful adsorption of silver (I) onto thiol-functionalized polysilsesquioxane microspheres / Lu X. [et al.] // *Chemical Engineering Science*. 2010. V. 65. P. 6471–6477.
21. Recovery of silver (I) using a thiourea-modified chitosan resin / Wang L. [et al.] // *J. Hazardous Materials*. 2010. V. 180. P. 577–582.
22. Di (n-propyl) thiuram disulfide bonded on silica gel as a new sorbent for separation, preconcentration, and measurement of silver ion from aqueous samples / Akhond M. [et al.] // *Separation and Purification Technology*. 2006. V. 52. P. 53–59.
23. Method of adsorption-atomic-absorption determination of silver (I) using a modified polysiloxane / Kholmogorova A. S. [et al.] // *Reactive and Functional Polymers*. 2020. V. 152. Article 104596.
24. Elwakeel K. Z., Al-Bogami A. S., Guibal E. 2-Mercapto-benzimidazole derivative of chitosan for silver sorption – Contribution of magnetite incorporation and sonication effects on enhanced metal recovery // *Chemical Engineering Journal*. 2021. V. 403. Article 126265.
25. Functionalization of magnetic chitosan microparticles – Comparison of trione and trithione grafting for enhanced silver sorption and application to metal recovery from waste X-ray photographic films / Hamza M. F. [et al.] // *J. Environmental Chemical Engineering*. 2022. V. 10. Article 107939.
26. Abd El-Ghaffar M. A., Mohamed M. H., Elwakeel K. Z. Adsorption of silver (I) on synthetic chelating polymer derived from 3-amino-1,2,4-triazole-5-thiol and glutaraldehyde // *Chemical Engineering J.* 2009. V. 151. P. 30–38.
27. Selective adsorption of Ag (I) ions with poly(vinyl alcohol) modified with thiourea (TU–PVA) / Yang T. [et al.] // *Hydro-metallurgy*. 2018. V. 175. P. 179–186.

## REFERENCES

1. Akoto O., Yakubu S., Ofori L.A., Bortey-sam N., Boadi N.O., Horgah J. [et al.]. Multivariate studies and heavy metal pollution in soil from gold mining area. *Heliyon*, 2023, vol. 9, article12661. doi: 10.1016/j.heliyon.2022.e12661.
2. Wang Z., Luo P., Zha X., Xu C., Kang S., Zhou M. [et al.] Overview assessment of risk evaluation and treatment technologies for heavy metal pollution of water and soil. *J. Cleaner Production*, 2022, vol. 379, article 134043. doi: 10.1016/j.jclepro.2022.134043.
3. Deng H., Tu Y., Wang H., Wang Z., Li Y., Chai, Zhang W., [et al.]. Environmental behavior, human health effect, and pollution control of heavy metal(loid)s toward full life cycle processes. *Eco-Environment & Health*, 2022, vol. 1, pp. 229–243. doi: 10.1007/s12665-018-7300-2.
4. Rodionov A.P., Rodionova S.S., Rodionova T.P., Rodionov P.P. [Silver: areas of practical use - from military equipment to medicine]. Preprint № 4 «Serebro v meditsine i tekhnologii. [Preprint № 4 «Silver in medicine and technology». Novosibirsk. SO RAMN Publ.,1995, pp. 7-18. (in Russian).
5. Dulin M.N., Bogdanchikova N.E. [Silver in the ultrafine state]. Preprint № 4 «Serebro v meditsine i tekhnologii. [Preprint No. 4 «Silver in medicine and technology». Novosibirsk. SO RAMN Publ., 1995, pp. 19–24. (in Russian).
6. Patra J.K., Das G., Fraceto L.F., Campos E.V.R., Rodriguez-Torres M. del P., Acosta-Torres L.S., [et al.]. Nano based drug delivery systems: recent developments and future prospects. *J. Nanobiotechnology*, 2018, vol. 16, no. 71, article 100134. doi.: 10.1186/s12951-018-0392-8.
7. Taylorab P.L., Usshera A.L., Burrella R.E. Impact of heat on nanocrystalline silver dressings: Part I: Chemical and biological properties. *Biomaterials*, 2005, vol. 26, pp. 7221–7229. doi: 10.1016/j.biomaterials.2005.05.040.
8. Atiyeha B.S., Costagliola M., Hayek S.N., Dibo S.A. Effect of silver on burn wound infection control and healing: Review of the literature. *Burns*, 2007, vol. 33, pp. 139-148. doi: 10.1016/j.burns.2006.06.010.
9. Akopova E.G., Kade A.X., Kurnosenkova E.F., Egorova N.G., Gubareva E.A. [Silver - benefits and harms]. *Kubanskij nauchnyj medicinskij vestnik*, 2007, no. 1-2, pp. 8-11. (in. Russian).
10. Sun M., Feng J., Feng Y., Xin X., Ding Y., Sun M. Preparation of ionic covalent organic frameworks and their applications in solid-phase extraction. *Trends in Analytical Chemistry*, 2022, vol. 157, article 116829. doi: 10.1016/j.trac.2022.116829.
11. Maleki H., Durães L., Portugal A. An overview on silica aerogels synthesis and different mechanical reinforcing strategies. *J. Non-Crystalline Solids*, 2014, vol. 385, pp. 55-74. doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2013.10.017.
12. Çelik Z., Gülfen M., Aydın A.O. Synthesis of a novel dithioamide–formaldehyde resin and its application to the adsorption and separation of silver ions. *J. Hazardous Materials*, 2010, vol. 174, pp. 556-562. doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.09.087.
13. Liu P., Wang X., Tian L., He B., Lv X., Li X. [et al.]. Adsorption of silver ion from the aqueous solution using a polyvinylidene fluoride functional membrane bearing thiourea groups. *J. of Water Process Engineering*, 2020, vol. 34, article 101184. doi: 10.1016/j.jwpe.2020.101184.
14. Zhang L., Zhao Y., Mu C., Zhang X. Selective adsorption for Ag (I) from wastewater by carbon-magnetic fly ash beads modified with polydopamine and thiourea. *Sustainable*

- Chemistry and Pharmacy*, 2020, vol. 17, article 100287. doi: 10.1016/j.scp.2020.100287.
15. Zhang M., Zhang Y., Helleur R. Selective adsorption of Ag<sup>+</sup> by ion-imprinted O-carboxymethyl chitosan beads grafted with thiourea–glutaraldehyde. *Chemical Engineering J.*, 2015, vol. 264, pp. 56–65. doi: 10.1016/J.CEJ.2014.11.062.
16. Alsulami Q.A. Hussein M.A., Alsheheri S.Z., Elshehy E.A., El-Said W.A. Unexpected ultrafast and high adsorption performance of Ag (I) and Hg (II) ions from multiple aqueous solutions using microporous functional silica-polymer sponge-like composite. *J. Materials Research and Technology*, 2022, vol. 17, pp. 2000-2013. doi: 10.1016/j.jmrt.2022.01.048.
17. Melnik E.A., Sysolyatina A.A., Kholmogorova A.S., Neudachina L.K., Osipova V.A., Pestov A.V. [Selective Sorption of Silver Ions from Aqueous Solutions Using Poly(N-thiocarbamoyl-3-aminopropylsilsesquioxane)]. *Measurement Standards. Reference Materials*, 2022, vol. 18 (2), pp.57-71. doi: 10.20915/2077-177-2022-18-2-57-71. (in Russian).
18. Ghanei-Motlagh M., Fayazi M., Taher M.A., Jalalinejad A. Application of magnetic nanocomposite modified with a thiourea based ligand for the preconcentration and trace detection of silver (I) ions by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Chemical Engineering J.*, 2016, vol. 290. pp. 53-62. doi: 10.1039/C5RA11561B.
19. Gromov V.V., Spicyn V.I. [Study of sorption properties of silica gel irradiated with neutrons]. *Atomnaya energiya [Nuclear power]*, 1963, vol. 14, pp. 490-493. (in Russian).
20. Lu X., Yin Q., Xin Z., Zhang Z. Powerful adsorption of silver (I) onto thiol-functionalized polysilsesquioxane microspheres. *Chemical Engineering Science*, 2010, vol. 65. pp. 6471–6477. doi: 10.1016/j.ces.2010.10.001.
21. Wang L., Xing R., Liu S., Yu H., Qin Y., Li K. [et al. Recovery of silver (I) using a thiourea-modified chitosan resin. *J. Hazardous Materials*, 2010, vol. 180, pp. 577-582. doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.04.072.
22. Akhond M., Absalan G., Sheikhan L., Eskandari M. M., Sharghi H. Di (n-propyl) thiuram disulfide bonded on silica gel as a new sorbent for separation, preconcentration, and measurement of silver ion from aqueous samples. *Separation and Purification Technology*, 2006, vol. 52. pp. 53–59. doi: 10.1016/j.seppur.2006.03.014.
23. Kholmogorova A.S., Chernysh M.L., Neudachina L.K., Puzyrev I.S. Method of adsorption-atomic-absorption determination of silver (I) using a modified polysiloxane. *Reactive and Functional Polymers*, 2020, vol. 152, article 104596. doi: 10.1016/j.reactfunctpolym.2020.104596.
24. Elwakeel K.Z., Al-Bogami A.S., Guibal E. 2-Mercaptobenzimidazole derivative of chitosan for silver sorption – Contribution of magnetite incorporation and sonication effects on enhanced metal recovery. *Chemical Engineering J.*, 2021, vol. 403, article 126265. doi: 10.1016/j.cej.2020.126265.
25. Hamza M.F., Abdel-Rahman A.A.-H., Hawata M.A., Arabby R.E., Guibal E., Fouda A. Functionalization of magnetic chitosan microparticles – Comparison of trione and trithione grafting for enhanced silver sorption and application to metal recovery from waste X-ray photographic films. *J. Environmental Chemical Engineering*, 2022, vol. 10, article 107939. doi: 10.1016/j.jece.2022.107939.
26. Abd El-Ghaffar M.A., Mohamed M.H., Elwakeel K.Z. Adsorption of silver (I) on synthetic chelating polymer derived from 3-amino-1,2,4-triazole-5-thiol and glutaraldehyde. *Chemical Engineering J.*, 2009, vol. 151, pp. 30–38. doi: 10.1016/j.cej.2009.01.039.
27. Yang T., Zhang L., Zhong L., Han X., Dong S., Li Y. Selective adsorption of Ag (I) ions with poly(vinyl alcohol) modified with thiourea (TU–PVA). *Hydrometallurgy*, 2018, vol. 175, pp. 179–186. doi: 10.1016/J.HYDROMET.2017.11.007.