



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 544.723.5

doi: 10.17308/sorpchrom.2022.22/10716

Сорбционное извлечение ионов металлов материалами на основе сульфоэтилированного полиаллиламина в динамических условиях

Юлия Сергеевна Петрова¹,

Латифа Махир кызы Алифханова¹✉, Ксения Ярославовна Кузнецова¹,

Людмила Константиновна Неудачина¹, Александр Викторович Пестов^{1,2}

¹Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия, alifkhanova@rambler.ru✉

²Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, Екатеринбург, Россия

Аннотация. Работа посвящена исследованию сорбции ряда ионов металлов (меди (II), никеля (II), кобальта (II), цинка (II), кадмия (II), кальция (II), магния (II), стронция (II), бария (II), серебра (I)) в динамических условиях сорбентами на основе сшитого эпихлоргидрином сульфоэтилированного полиаллиламина с различными степенями модифицирования (СМ) сульфоэтильными группами – 0.5 и 1.0 (СЭПАА 0.5 и СЭПАА 1.0, соответственно). Эксперимент осуществлялся путем пропускания исследуемого раствора через патрон, содержащий исследуемый сорбент с определенной СМ. Контроль содержания ионов металлов в исходном растворе и порциях раствора, выходящего из патрона, осуществляли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой. В результате получены динамические выходные кривые ионов меди (II) и серебра (I) из бинарных и многокомпонентных (в присутствии ряда ионов переходных и щелочноземельных металлов) растворов при их сорбции СЭПАА 0.5 и СЭПАА 1.0. Рассчитаны значения динамической емкости сорбентов, а также коэффициентов селективности серебра (I) по отношению к сопутствующим ионам металлов. Установлено, что СЭПАА 0.5 позволяет селективно и количественно извлекать серебро (I) из многокомпонентных растворов. Максимальной селективности концентрирования при этом отвечает рН 6.0, максимальной сорбции – рН 5.0. Сорбент со степенью модифицирования 1.0 в динамических условиях характеризуется относительно невысокими значениями емкости по всем исследуемым ионам металлов. Установлена закономерность уменьшения селективности сорбции и количества сорбированного серебра (I) с ростом степени модифицирования полиаллиламина сульфоэтильными группами, несмотря на то что ранее для статических условий нами получен противоположный результат. На основании полученных данных сделано предположение о преобладании механизма ионообменного взаимодействия ионов металлов с функциональными группами сорбента при извлечении их материалом с максимальной СМ – СЭПАА 1.0. Получены кривые элюирования серебра (I) и меди (II) с поверхности сорбентов, показано, что количественная десорбция достигается при использовании 50.0 см³ 1 моль/дм³ раствора азотной кислоты.

Ключевые слова: серебро, динамика сорбции, сульфопроизводные, аминопolyмеры.

Благодарности: исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (Russian Science Foundation) № 21-73-00052, <https://rscf.ru/project/21-73-00052>

Для цитирования: Петрова Ю.С., Алифханова Л.М.к., Кузнецова К.Я., Неудачина Л.К., Пестов А.В. Сорбционное извлечение ионов металлов материалами на основе сульфоэтилированного полиаллиламина в динамических условиях // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2022. Т. 22, № 5. С. 737-747. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10716>



Original article

Sorption extraction of metal ions by materials based on sulfoethylated poly(allylamine) under dynamic conditions

Yulia S. Petrova¹, Latifa M.k. Alifkhanova^{1✉}, Kseniia Ya. Kuznetsova¹,
Ludmila K. Neudachina¹, Alexander V. Pestov^{1,2}

¹Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, Ekaterinburg, Russian Federation, alifkhanova@rambler.ru[✉]

²Institute of Organic Synthesis named after I.Ya. Postovsky, Ural Branch of Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, Russian Federation

Abstract. The study is devoted to the investigation of the sorption of a number of metal ions (copper (II), nickel (II), cobalt (II), zinc (II), cadmium (II), calcium (II), magnesium (II), strontium (II), barium (II), silver (I)) under dynamic conditions with sorbents based on sulphoethylated poly(allylamine) cross linked with epichlorohydrin with various degrees of modification (DM) by sulphoethyl groups, 0.5 and 1.0 (SEPAA 0.5 and SEPAA 1.0, respectively). The experiment was carried out by passing the test solution through a cartridge containing the test sorbent with a certain DM. The content of metal ions in the initial solution and portions of the solution leaving the cartridge was monitored by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy. As a result, dynamic output curves of copper (II) and silver (I) ions from binary and multicomponent (in the presence of a number of transition and alkaline earth metal ions) solutions were obtained during their sorption with SEPAA 0.5 and SEPAA 1.0. The values of the dynamic capacity of sorbents, as well as the selectivity coefficients of silver (I) with respect to accompanying metal ions, were calculated. It was established that SEPAA 0.5 allows the selective and quantitative extraction of silver (I) from multicomponent solutions. In this case, pH 6.0 corresponds to the maximum selectivity concentration, and pH 5.0 corresponds to the maximum sorption. The sorbent with a degree of modification of 1.0 under dynamic conditions was characterised by relatively low capacity values for all studied metal ions. A regularity for a decrease in the selectivity of sorption and the amount of sorbed silver (I) with an increase in the degree of modification of poly(allylamine) with sulphoethyl groups was revealed, despite the fact that we previously obtained the opposite result for static conditions. Based on the data obtained, an assumption about the predominance of the ion-exchange interaction mechanism of metal ions with the functional groups of the sorbent during their extraction with a material with a maximum DM - SEPAA 1.0 was made. Elution curves of silver (I) and copper (II) from the surface of sorbents were obtained, it was shown that quantitative desorption was achieved using 50.0 cm³ 1 mol/dm³ nitric acid solution.

Keywords: silver, sorption dynamics, sulpho derivatives, aminopolymers.

Acknowledgments: the study was supported by Russian Science Foundation grant No 21-73-00052, <https://rscf.ru/project/21-73-00052>

For citation: Petrova Yu.S., Alifkhanova L.M.k., Kuznetsova K.I., Neudachina L.K., Pestov A.V. Sorption extraction of metal ions by materials based on sulfoethylated poly(allylamine) under dynamic conditions. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2022. 22(5): 737-747. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10716>

Введение

Серебро – металл, содержание которого в следовых и микроколичествах необходимо контролировать в различных, сложных по составу объектах. Предварительное концентрирование серебра (I) на стадии пробоподготовки позволяет в значительной степени понизить предел его определения, осуществить «сброс» матрицы при анализе многокомпонентных проб, а также избежать возможных

спектральных наложений при использовании спектральных методов анализа.

Несмотря на широкое разнообразие сорбентов, предлагаемых в последние годы для извлечения серебра (I) [1-3], многие из них характеризуются относительно невысокой селективностью: совместно с аналитом могут извлекаться и сопутствующие ионы металлов [1, 4-6]. По этой причине и в настоящее время продолжается поиск новых материалов,



характеризующихся высокой селективностью извлечения отдельных ионов металлов.

Отметим, что извлечение ионов металлов различными сорбционными материалами может осуществляться в статических или динамических условиях. При этом статический метод чаще всего применяется для установления физико-химических параметров сорбции (емкости, коэффициентов селективности, констант устойчивости комплексов в фазе сорбента и т.д.). С практической же точки зрения наибольший интерес представляет сорбция ионов металлов в динамических условиях, представляющая собой пропускание исследуемого раствора через неподвижный слой сорбента. Такой способ осуществления сорбции характеризуется целым рядом преимуществ: он является экспрессным и экономичным, обеспечивает наиболее эффективное разделение ионов металлов, а также легко поддается автоматизации [7].

Ранее [8, 9] нами при исследовании свойств сорбентов на основе сульфозтилированных аминополимеров выявлена закономерность значительного возрастания селективности сорбции серебра (I) по сравнению с медью (II) при извлечении их многокомпонентных растворов в статических условиях. Для прогнозирования возможности применения исследуемых сорбентов в процессах разделения и концентрирования также необходимо изучение их свойств в динамических условиях.

Настоящая работа посвящена исследованию селективности сорбции серебра (I) материалами на основе сшитого эпихлоргидрином сульфозтилированного полиаллиламина (СЭПАА) с различными степенями модифицирования (СМ) в динамических условиях.

Экспериментальная часть

Сульфозтилированные полиаллиламины со степенью модифицирования 0.5 и 1.0, сшитые эпихлоргидрином (СЭПАА

0.5 и СЭПАА 1.0, соответственно), получали и идентифицировали по методикам, описанным в [10]. Степень набухания СЭПАА 0.5 и СЭПАА 1.0 в воде – 140 и 202% [10], динамическая обменная емкость по гидроксид-ионам – 2.72 [10] и 2.67 ммоль/г [11], соответственно.

Динамику сорбции ионов металлов (меди (II), никеля (II), кобальта (II), цинка (II), кадмия (II), кальция (II), магния (II), стронция (II), бария (II), серебра (I)) СЭПАА изучали путем пропускания исследуемых растворов через патрон с сорбентом со скоростью 2 см³/мин. Концентрация каждого иона металла в растворе составляла 1·10⁻⁴ моль/дм³, масса сорбента в патроне – 0.1500 г. Размер частиц сорбента составлял < 0.071 мм, высота слоя сорбента в патроне в набухом состоянии – 1 см, диаметр концентрирующего патрона – 1 см. Изучены растворы, содержащие медь (II) и серебро (I), а также растворы, содержащие все 10 ионов металлов. Для поддержания постоянного значения рН исследуемых систем использовался аммиачно-ацетатный буферный раствор. Контроль кислотности растворов осуществляли с помощью иономера И-160МИ. Раствор, выходящий из патрона, собирали порциями по 10.0 см³, определяли концентрацию ионов металлов в нем методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (спектрометр iCAP 6500 «ThermoElectron»). По полученным данным строили динамические выходные кривые в координатах $C/C_0 = f(V_{p-pa})$, где C_0 – начальная концентрация ионов металлов в растворе, ммоль/дм³; C – концентрация ионов металлов в растворе после сорбции, ммоль/дм³; V – объем раствора, см³ и рассчитывали значения динамической емкости сорбентов.

При исследовании свойств СЭПАА в динамических условиях после проведения сорбции промывали патрон с сорбентом деионизованной водой, проводили десорбцию сорбированных ионов металлов

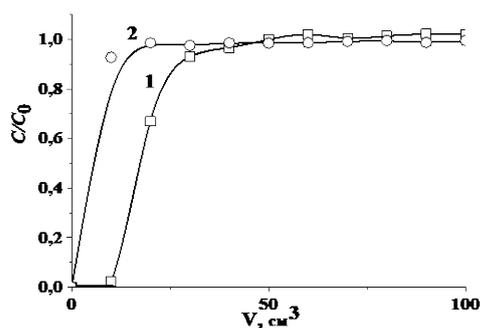


Рис. 1. Динамические выходные кривые ионов серебра (I) и меди (II) при сорбции их СЭПАА 0.5 при различных значениях pH аммиачно-ацетатного буферного раствора. Исходная концентрация ионов металлов $1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³.

1 – серебро (I), 2 – медь (II)

Fig.1. Dynamic output curves of silver (I) and copper (II) ions during their sorption with SEPAA 0.5 at various pH of an ammonium-acetate buffer solution.

70.0 см³ 1.0 моль/дм³ раствора азотной кислоты. Раствор, выходящий из патрона, собирали порциями по 10.0 см³, определяли концентрацию ионов металлов в элюате методом атомно-эмиссионной спектроскопии.

Обсуждение результатов

Влияние pH на сорбцию меди (II) и серебра (I) СЭПАА из бинарных растворов в динамических условиях. Ранее [10] нами установлено, что в статических условиях наибольшее мешающее влияние на сорбцию серебра (I) из многокомпонентных растворов оказывают ионы меди (II), что является общей закономерностью для всех исследованных сульфотетилированных аминополимеров [8, 9]. По этой причине первым этапом работы стало изучение динамического концентрирования меди (II) и серебра (I) СЭПАА в зависимости от pH аммиачно-ацетатного буферного раствора. Для исследований выбран диапазон pH от 4.5 до 6.0 как отвечающий максимальной степени извлечения серебра (I) СЭПАА в статических условиях [10]. На рис. 1 в качестве примера приведены динамические

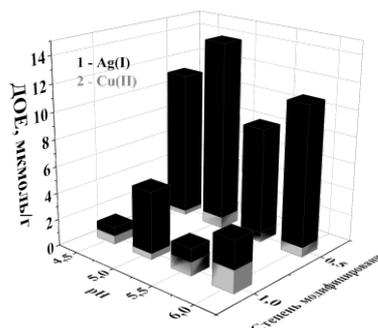


Рис. 2. Влияние кислотности среды на значения ДОО СЭПАА по ионам серебра (I) и меди (II) при совместном присутствии в аммиачно-ацетатном буферном растворе.

1 – серебро (I), 2 – медь (II)

Fig. 2. The influence of the acidity of the medium on the DOE SEPAA values for silver (I) and copper (II) ions in the joint presence in an ammonium-acetate buffer solution.

1 – silver (I), 2 – copper (II)

выходные кривые ионов металлов при их сорбции СЭПАА 0.5 при pH 6.0.

Установлено, что извлечение меди (II) СЭПАА 0.5 в условиях эксперимента является незначительным. Серебро (I) селективно извлекается СЭПАА 0.5, при этом на выходных динамических кривых сорбции присутствует участок «до проскока», соответствующий количественному извлечению иона металла. Это обстоятельство является благоприятным с точки зрения дальнейшей разработки методик сорбционно-спектроскопического определения серебра (I) в различных объектах.

По полученным данным рассчитаны значения динамических обменных емкостей (ДОО, мкмоль/г) СЭПАА в зависимости от кислотности аммиачно-ацетатного буферного раствора и степени модифицирования сорбента сульфотетильными группами (рис. 2).

Установлено, что значения ДОО СЭПАА в зависимости от кислотности среды изменяются немонотонно. Максимальное извлечение серебра (I) СЭПАА 0.5 и СЭПАА 1.0 реализуется при pH 5.0. Оптимальные значения кислотности для



сорбции серебра (I) в динамических условиях определяется рядом факторов: во-первых, определенной степенью депротонирования функциональных аминогрупп сорбента, во-вторых, состоянием, котором в растворе находятся ионы серебра (I) (при различных значениях pH выход аммиачных комплексов серебра (I) также различен [3]), в-третьих – кинетикой процесса сорбции (которая в свою очередь связана в том числе со степенью набухания сорбента), в-четвертых – преобладающим механизмом процесса сорбции: электростатическим взаимодействием положительно заряженных ионов серебра (I) и их аммиачных комплексов с отрицательно заряженными сульфогруппами или комплексообразованием с участием аминогрупп сорбента.

Анализируя влияние CM сорбента на сорбцию ионов металлов из бинарных растворов можно сделать следующие выводы. С ростом содержания в составе сорбента сульфозетильных групп сорбция серебра (I) в значительной степени уменьшается. Наблюдаемая закономерность объясняется уменьшением устойчивости комплексов, образуемых серебром (I) с функциональными аминогруппами сорбента вследствие понижения их основности из-за влияния сульфозетильных групп, обладающих отрицательным индуктивным эффектом. В свою очередь извлечение ионов меди (II) с ростом степени модифицирования сорбента увеличивается. Это можно объяснить, во-первых, значительным вкладом электростатического взаимодействия ионов меди (II) с сульфогруппами в составе сорбента, во-вторых, образованием устойчивых шестичленных хелатных циклов с участием иона металла, амино- и сульфогрупп в составе СЭПАА.

Влияние CM и pH на селективность СЭПАА к различным ионам металлов при их сорбции из многокомпонентных растворов в динамических условиях. Следующим этапом работы стало изучение влияния CM СЭПАА на селективность

сорбента к ионам серебра (I) из многокомпонентных растворов. По динамическим выходным кривым сорбции рассчитаны значения ДОЕ сорбентов по ионам металлов, которые обобщены в табл. 1. В таблице 2 приведены значения коэффициентов селективности сорбции серебра (I) по отношению к сопутствующим ионам металлов.

Анализируя полученные для многокомпонентных растворов данные можно заключить, что основные закономерности сорбции серебра (I) СЭПАА, установленные для бинарных растворов, сохраняются и в случае многокомпонентных систем. Так, во-первых, максимальному извлечению серебра (I) СЭПАА соответствует pH 5.0, во-вторых, рост CM сорбента приводит к значительному уменьшению сорбции данного иона. Сорбция остальных ионов металлов в зависимости от кислотности среды изменяется немонотонно и в целом принимает небольшие значения. Тем не менее, прослеживается закономерность возрастания извлечения сопутствующих ионов металлов с ростом CM СЭПАА, в наибольшей степени характерная для ионов щелочноземельных металлов. Это обстоятельство связано со значительным вкладом электростатического взаимодействия катионов металлов с сульфогруппами сорбента для материала с максимальной степенью модифицирования.

В целом наибольшей селективности извлечения серебра (I) СЭПАА 0.5 по сравнению с сопутствующими ионами металлов отвечают значения pH 5.0 и 6.0. В качестве примера на рис. 3 приведены динамические выходные кривые ионов металлов при их сорбции СЭПАА при pH 5.0. На начальном участке представленных зависимостей количество некоторых сопутствующих ионов металлов в элюате превышает их концентрацию в исходном растворе (на соответствующих кривых сорбции значение C/C_0 превышает 1). Очевидно, что это обстоятельство свя-

Таблица 1. Значения ДОО (мкмоль/г) СЭПАА по ионам металлов при сорбции их из многокомпонентных аммиачно-ацетатных буферных растворов

Table 1. DOE values ($\mu\text{mol/g}$) of SEPAA for metal ions during their sorption from multicomponent ammonium-acetate buffer solutions

Сорбент	СЭПАА 0.5				СЭПАА 1.0			
	4.5	5.0	5.5	6.0	4.5	5.0	5.5	6.0
pH	4.5	5.0	5.5	6.0	4.5	5.0	5.5	6.0
Ag(I)	11.08	14.26	8.57	11.15	1.28	5.07	2.02	3.82
Cu(II)	0.31	0.82	0.73	0.71	0.63	0.44	1.02	1.70
Cd(II)	0.28	0.63	1.14	0.46	0.52	1.63	1.59	0.69
Ni(II)	0.69	0.79	1.20	0.11	0.96	2.15	2.00	0.71
Co(II)	0.62	0.84	1.32	0.11	1.44	4.48	2.25	1.30
Zn(II)	0.04	0.68	0.87	0.43	0.0	1.96	1.61	1.04
Mg(II)	0.35	0.44	0.82	0.55	0.0	1.96	1.75	1.67
Sr(II)	0.55	0.82	1.13	0.81	0.14	2.92	3.16	3.21
Ba(II)	0.51	0.69	1.01	0.78	1.26	3.33	4.19	4.26
Ca(II)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.87	1.18	0.00

Таблица 2. Значения коэффициентов селективности $K_{\text{Ag(I)/Me(II)}}$ СЭПАА в аммиачно-ацетатном буферном растворе

Table 2. Values of $K_{\text{Ag(I)/Me(II)}}$ SEPAA selectivity coefficients in ammonium acetate buffer solution

Сорбент	СЭПАА 0.5				СЭПАА 1.0			
	4.5	5.0	5.5	6.0	4.5	5.0	5.5	6.0
pH	4.5	5.0	5.5	6.0	4.5	5.0	5.5	6.0
Cu(II)	18.3	81.1	27.8	112	1.3	7.8	2.2	2.4
Cd(II)	25.7	24.7	8.9	13.1	1.7	4.3	2.4	7.5
Ni(II)	16.0	19.8	7.9	76.6	1.2	3.2	1.7	10.5
Co(II)	19.0	19.1	8.1	89.3	0.9	1.4	1.8	6.5
Zn(II)	273	24.7	11.7	17.1	$\gg 10^3$	3.8	2.4	6.1
Mg(II)	29.5	33.0	10.9	16.3	$\gg 10^3$	3.2	1.9	4.5
Sr(II)	19.5	18.5	8.8	16.7	10.8	2.2	1.1	2.2
Ba(II)	18.9	20.7	9.2	17.3	1.9	1.7	0.7	1.6
Ca(II)	–	–	–	–	–	3.6	5.9	–

Примечание. Прочерк в таблице означает, что в выбранных условиях данные ионы металлов не сорбируются.

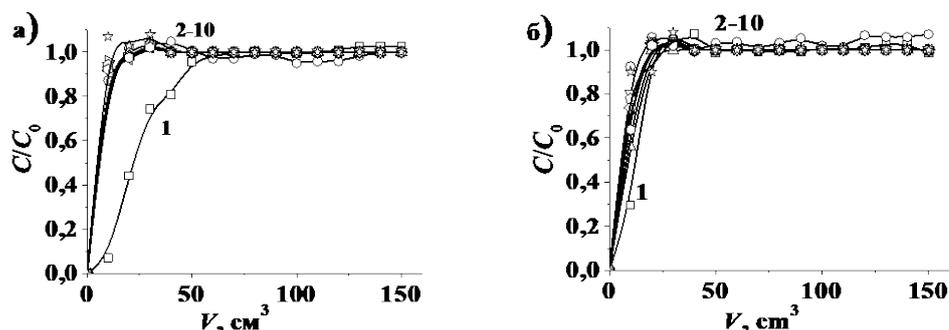
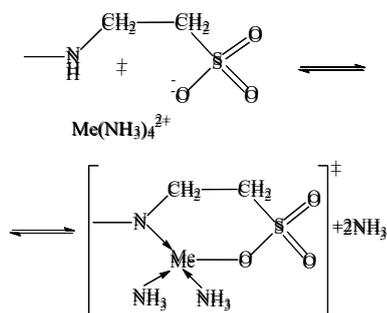


Рис. 3. Динамические выходные кривые ионов переходных и щелочноземельных металлов при сорбции их СЭПАА (а – СЭПАА 0.5, б – СЭПАА 1.0), pH 5.0, скорость пропускания раствора $2 \text{ cm}^3/\text{мин}$. Исходная концентрация ионов металлов $1 \cdot 10^{-4} \text{ моль}/\text{дм}^3$. 1–серебро (I), 2-10–медь (II), барий (II), кадмий (II), кобальт (II), магний (II), никель (II), цинк (II), стронций (II), кальций (II)

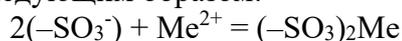
Fig. 3. Dynamic output curves of transition and alkaline earth metal ions during their sorption with SEPAA (a – SEPAA 0.5, b – SEPAA 1.0), pH 5.0, solution flow rate was $2 \text{ cm}^3/\text{min}$. Initial concentration of metal ions was $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol}/\text{dm}^3$. 1-silver (I), 2-10-copper (II), barium (II), cadmium (II), cobalt (II), magnesium (II), nickel (II), zinc (II), strontium (II), calcium (II)

зано с вытеснением быстро сорбирующихся в первые минуты контакта фаз ионов металлов с поверхности СЭПАА серебром(I), образующим более устойчивые комплексные соединения в фазе сорбента. В случае большинства исследуемых ионов переходных металлов в качестве основного механизма сорбции можно предположить образование хелатных комплексов в с участием функциональных групп сорбента:



В случае серебра(I), для которого характерно образование комплексов линейной геометрии, более вероятно образование хелатных комплексов с участием соседних аминогрупп в составе СЭПАА.

Анализируя характер представленных динамических выходных кривых сорбции ионов металлов исследуемыми сорбентами, можно заключить, что ионы металлов СЭПАА 1.0 в условиях эксперимента извлекаются, во-первых, совместно, во-вторых, в небольшой степени. Низкая селективность и степень извлечения ионов металлов СЭПАА 1.0 по сравнению с СЭПАА 0.5 может быть связана с тем, что исследуемые ионы металлов извлекаются преимущественно за счет ионного обмена (электростатического взаимодействия) с участием сульфогрупп, протекающего более быстро по сравнению с комплексобразованием. Схематично этот процесс можно представить следующим образом:



Согласно известным теоретическим представлениям [1] эффективность динамического концентрирования ионов металлов может быть повышена путем увеличения высоты сорбционного слоя

(массы сорбента в колонке). Однако нами установлено, что использование большего количества СЭПАА 1.0 чем 0.1500 г в концентрирующем патроне не позволяет пропускать исследуемый раствор через патрон с сорбентом с требуемой скоростью (порядка 1-2 см³/мин) вследствие высокой степени набухания сорбента и, как следствие, высокого сопротивления потоку. Данное обстоятельство является еще одним фактором, препятствующим эффективному использованию СЭПАА 1.0 в процессах динамического разделения и концентрирования исследуемых ионов металлов в выбранных экспериментальных условиях.

Исследование десорбции серебра с поверхности сульфозетилованных полиаллиламинов. В качестве регенеранта поверхности СЭПАА после сорбции исследуемых ионов металлов исследован 1 моль/дм³ раствор азотной кислоты. Полученные путем пропускания через патроны с СЭПАА кривые элюирования серебра (I) и меди (II) представлены на рис. 4.

Из полученных зависимостей видно, что значительное количество серебра (I) элюируется с поверхности СЭПАА уже первой порцией раствора регенеранта (10.0 см³). Для количественной десорбции исследуемого иона металла достаточно 50.0 см³ 1 моль/дм³ раствора азотной кислоты.

Свойства СЭПАА в сравнении с другими сорбционными материалами. Выявленные нами закономерности концентрирования ионов металлов СЭПАА в динамических условиях можно сравнить с данными, полученными ранее для сорбентов на основе других сульфозетилованных аминополимеров – хитозана (СЭХ) [12] и полиаминостирола (СЭПАС) [13]. Так, СЭХ характеризуются общей с СЭПАА закономерностью уменьшения сорбции серебра (I) и меди (II) с возрастанием СМ сорбента. Но в целом сорбент сохраняет относительно вы

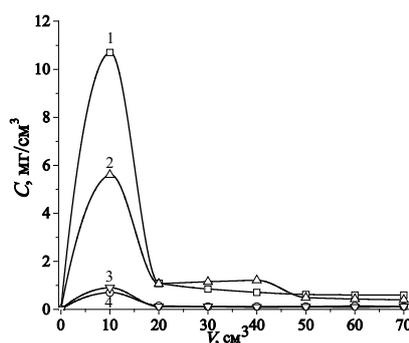


Рис. 4. Кривые элюирования ионов серебра (I) и меди (II) с поверхности СЭПАА 70.0 см³ 1 моль/дм³ раствором HNO₃. 1 – серебро (I) СЭПАА 0.5, 2 – серебро (I) СЭПАА 1.0, 3 – медь (II) СЭПАА 0.5, 4 – медь (II) СЭПАА 1.0

Fig. 4. Elution curves of silver (I) and copper (II) ions from the surface of SEPAA 70.0 cm³ 1 mol/dm³ with HNO₃ solution. 1 – silver (I) SEPAA 0.5, 2 – silver (I) SEPAA 1.0, 3 – copper (II) SEPAA 0.5, 4 – copper (II) SEPAA 1.0

сокую емкость по серебру (I): при переходе от СЭХ 0.5 к СЭХ 1.0 ДОЕ по этому иону уменьшается от 90.0 до 71.6 мкмоль/г. Емкость сорбента по барии(II), стронцию(II), кальцию (II) и магнию (II) при этом с ростом СМ сорбента также увеличивается. Таким образом, как для СЭХ, так и для СЭПАА характерен, во-первых, значительный вклад электростатического взаимодействия в извлечение сопутствующих ионов металлов, во-вторых – существенное влияние содержания сульфогрупп и основности аминогрупп в составе сорбента на извлечение серебра (I). Противоположной закономерностью влияния СМ на сорбцию серебра (I) характеризуется СЭПАС: рост СМ сорбента от 0.5 до 1.0 приводит к возрастанию ДОЕ по данному иону от 459 до 759 мкмоль/г. Это обстоятельство может объясняться, во-первых, тем фактом, что расположение аминогрупп в составе СЭПАС в наибольшей степени отвечает требованиям центрального атома: для серебра (I) характерно координационное число, равное 2, и комплексы линейной геометрии [14]. Во-вторых, аминогруппы в составе полиаминостирола характеризуются большей основностью ($pK_a=7.44$ [15]) по сравнению с полиаллиламином ($pK_a=7$ [16]) и хитозаном ($pK_a=6.39-6.51$ [17]), что определяет и большую устойчи-

вость комплексов, образуемых сорбентами на его основе. В-третьих, поскольку динамическое концентрирование является неравновесным процессом, существенный вклад в извлечение ионов металлов вносит скорость сорбции. В случае исследуемых материалов в значительной степени скорость сорбции определяется сшивкой сорбентов. Особенностью СЭПАС является то, что при синтезе данного сорбента дополнительная сшивка не проводилась, так как сетчатая структура полимера формируется в процессе восстановления нитрополистирола вследствие образования иминогрупп [18]. Для получения же водонерастворимых сорбентов СЭХ [2] и СЭПАА [4] использовали сшивающие агенты, что определяет более высокую степень сшивки этих материалов, и как следствие, большее время установления равновесия сорбции и меньшие значения сорбции серебра (I) в динамических условиях. Таким образом, можно заключить, что природа аминопolyмерной матрицы существенно образом влияет на динамическое концентрирование ионов металлов сульфэтилированными сорбентами.

Другие сорбционные материалы, предложенные для динамического концентрирования серебра (I) характеризуются существенно большими значениями емко-



сти по сравнению с СЭПАА. Так, динамическая емкость биосорбентов на основе хитозана [19] и водорослей [20] составляет порядка 400 мкмоль/г, модифицированного полистирола [21] – 493 мкмоль/г, а для гибридных органико-неорганических сорбентов на основе силикагеля [22] и полисилоксана [23] составляет более 1000 мкмоль/г. Относительно невысокие значения динамической емкости СЭПАА 0.5 по серебру (I) являются благоприятным фактором с точки зрения обеспечения высокой избирательности концентрирования: при необходимости концентрирования микрокомпонентов специально используют низкоемкостные сорбенты [24], высокая же емкость является принципиальным качеством при сорбции матричных компонентов. В случае СЭПАА 1.0 в качестве основного пути улучшения эксплуатационных свойств сорбента (уменьшения степени его набухания) можно предложить нанесение полимера в виде тонкого слоя на поверхность какого-либо ненабухающего носителя (например, оксида кремния). Возможно, что поверхностное расположение сорбента и большая доступность его функциональных групп для взаимодействия с ионами металлов приведут к улучшению кинетики комплексообразования, что может сказаться и на динамической емкости сорбента, и на селективности сорбции. Подводя итог исследованию сорбции ионов металлов СЭПАА из многокомпонентных растворов, можно заключить, что после выбора оптимальных условий извлечения серебра (I) (скорости пропускания раствора, высоты сорбционного слоя, определения диапазона концентраций, соответствующей

этого количественному извлечению аналита, и т. д.) СЭПАА 0.5 может быть рекомендован для разработки методик сорбционного-спектроскопического определения рассматриваемого иона.

Заключение

Получены динамические выходные кривые ионов серебра (I) из бинарных (в присутствии меди (II)) и многокомпонентных растворов при их сорбции материалами на основе сшитого эпихлоргидрином сульфэтилированного полиаллиламина (СЭПАА) с различными степенями модифицирования. Установлена закономерность уменьшения динамической емкости СЭПАА по серебру (I) с ростом СМ, при этом в наибольшей степени исследуемый ион извлекается сорбентами при pH 5.0. Показано, что значительный вклад в извлечение ионов металлов сорбентом с максимальной СМ – СЭПАА 1.0 – вносит ионный обмен. Количественная десорбция серебра (I) с поверхности сорбентов достигается при использовании 50.0 см³ 1 моль/дм³ раствора азотной кислоты. Материал со средней степенью модифицирования – СЭПАА 0.5 – может быть рекомендован для разработки методики сорбционно-спектроскопического определения серебра (I) с предварительным концентрированием аналита в динамических условиях.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы/References

1. 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.

Chem. Eng. J. 2021; 403: ID 126265. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126265>

2. Yun J.I., Bhattarai S., Yun Y.S. et al. Synthesis of thiourea-immobilized polystyrene nanoparticles and their sorption behavior with respect to silver ions in aqueous phase. *J. Hazard. Mater.* 2018; 344: 398-



407. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.10.050>
3. Huang Y., Wu Y., Ding W. et al. Anion-synergistic adsorption enhances the selective removal of silver ions from complex wastewater by chitosan-coated magnetic silica core-shell nanoparticles. *J. Clean. Prod.* 2022; 339: ID 13077. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.130777>
4. Huang Y., Zhao W., Zhang X. Thiole synthesis of thioether/carboxyl-functionalized polymers for selective adsorption of silver (I) ions. *Chem. Eng. J.* 2019; 375: ID 121935. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.121935>
5. Wang S., Li H., Chen X. Selective adsorption of silver ions from aqueous solution using polystyrene-supported trimercaptotriazine resin. *J. Environ. Sci.* 2012; 24: 2166-2171. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(11\)61052-8](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(11)61052-8)
6. Mahlangua T., Das R., Abia L.K. et al. Thiol-modified magnetic polypyrrole nanocomposite: An effective adsorbent for the adsorption of silver ions from aqueous solution and subsequent water disinfection by silver-laden nanocomposite. *Chem. Eng. J.* 2019; 360: 423-432. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.231>
7. Markhol M. Ionoobmeniki v analiticheskoi khimii. Svoistva i primeneniye v neorganicheskoi khimii [Ion Exchangers in Analytical Chemistry. Properties and Use in Inorganic Chemistry]. M.: Mir. 1985; 264 p. (In Russ.)
8. Petrova Y.S., Pestov A.V., Usoltseva M.K. et al. Selective adsorption of silver(I) ions over copper(II) ions on a sulfoethyl derivative of chitosan. *J. Hazard. Mater.* 2015; 299: 696-701. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.08.001>
9. Alifkhanova L.M.K., Pestov A.V., Mekhaev A.V. et al. Sulfoethylated polyaminostyrene – polymer ligand with high selective interaction with silver ions in multicomponent solutions. *J. Environ. Chem. Eng.* 2019; 7: ID 102846. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.102846>
10. Alifkhanova L.M.K., Lopunova K.Y.A., Pestov A.V. et al. Sulfoethylated poly(allylamine) – a new highly selective sorbent for removal of silver(I) ions in the presence of copper(II) ions. *Sep. Sci. Technol.* 2021; 56: 1303-1311. <https://doi.org/10.1080/01496395.2020.1781175>
11. Petrova Y.S., Alifkhanova L.M.K., Bueva E.I. et al. Polymer ligands of taurine – New class of high selective sorbents for extraction of silver from multicomponent solutions. *React. Funct. Polym.* 2022; 181: ID 105394. <https://doi.org/10.1016/j.react-functpolym.2022.105394>
12. Petrova Y.S., Pestov A.V., Neudachina L.K. Removal of metal ions in fixed bed from multicomponent solutions using N-(2-sulfoethyl)chitosan-based sorbents. *Sep. Sci. Technol.* 2016; 51: 1437-1445. <https://doi.org/10.1080/01496395.2016.1157085>
13. Alifkhanova L.M.K., Petrova Y.S., Bosenko S.N. et al. Choice of Optimal Conditions for the Dynamic Concentration of Silver(I) Ions from Complex Solutions with Sulfoethylated Polyaminostyrenes. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021; 66: 578-585. <https://doi.org/10.1134/S0036023621040033>
14. Umland F, Iansen A. Kompleksnyye soedineniia v analiticheskoi khimii. Teoriia i praktika primeneniia [Complex connections in analytical chemistry. Theory and practice of application]. M.: Mir, 1975; 531 p. (In Russ.)
15. Basargin N.N., Oskotskaya E.R., Yushkova E.Yu. et al. Physicochemical properties of complexing para-substituted polystyrene sorbents containing functional amino groups. *Russ. J. Phys. Chem.* 2006; 80: 115-119. <https://doi.org/10.1134/S0036024406010183>
16. Suh J., Paik H.J. Ionization of Poly(ethylenimine) and Poly(allylamine) at Various pH's. *Bioorg. Chem.* 1994; 22: 318-327. <https://doi.org/10.1006/bioo.1994.1025>
17. Wang Q.Z., Chen X.G., Liu N. et al. Protonation constants of chitosan with different molecular weight and degree of deacetylation. *Carbohydr. Polym.* 2006; 65:



194-201. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2006.01.001>

18. Petrova Y.S., Alifkhanova L.M.K., Neudachina L.K. et al. Sulfoethylated polyaminostyrene: Synthesis in a gel and selectivity of sorption of silver(I) and copper(II) ions. *Russ. J. Appl. Chem.* 2016; 89: 1500-1505.

<https://doi.org/10.1134/S1070427216090184>

19. Lasko C.L., Hurst M.P. An investigation into the use of chitosan for the removal of soluble silver from industrial wastewater. *Environ. Sci. Technol.* 1999; 33: 3622-3626. <https://doi.org/10.1021/es980443r>

20. Nascimento W.J.J., Silva M.G.C., Vieira M.G.A. Competitive fixed-bed biosorption of Ag(I) and Cu(II) ions on *Sargassum filipendula* seaweed waste. *J. Water Process Eng.* 2020; 36: ID 101294. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101294>

21. El-Menshawey A.M., Kenawy I.M., El-Asmy A.A. Modification of chloromethylated polystyrene with 2-mercaptobenzothiazole for application as a new sorbent for preconcentration and determination of Ag⁺

from different matrices. *J. Hazard. Mater.* 2010; 173: 523-527.

<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.08.116>

22. Behbahani M., Najafi F., Amini M.M. et al. Solid phase extraction using nanoporous MCM-41 modified with 3,4-dihydroxybenzaldehyde for simultaneous preconcentration and removal of gold (III), palladium (II), copper (II) and silver (I). *J. Ind. Eng. Chem.* 2014; 20: 2248-2255. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.09.057>

23. Kholmogorova A.S., Chernysh M.L., Neudachina, L.K. et al. Method of adsorption-atomic-absorption determination of silver (I) using a modified polysiloxane. *React. Funct. Polym.* 2014; 87: 715-719. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2020.104596>

24. Noresson B., Hashemi P., Olin A. Effect of capacity on the preconcentration of trace metals and matrix elimination by an iminodiacetate chelating adsorbent. *Talanta.* 1998; 46: 1051-1063.

Информация об авторах / Information about the authors

Ю.С. Петрова – к.х.н., доцент кафедры аналитической химии и химии окружающей среды Института естественных наук и математики, Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

Л.Ф. К. Алифханова – инженер второй категории кафедры аналитической химии и химии окружающей среды Института естественных наук и математики, Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

К.Я. Кузнецова – инженер кафедры аналитической химии и химии окружающей среды Института естественных наук и математики, Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

Л.К. Неудачина – доцент, к.х.н., зав. кафедрой аналитической химии и химии окружающей среды Института естественных наук и математики, Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

А.В. Пестов – доцент, к.х.н., доцент кафедры органической химии и высокомолекулярных соединений Института естественных наук и математики, Уральский федеральный университет, Екатеринбург; и.о. заведующего лабораторией органических материалов Института органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, Россия

Yu. S. Petrova – Ph.D. (chemistry), associate prof., department of analytical and environmental chemistry, Institute of natural sciences and mathematics, Ural Federal University, Ekaterinburg, Russian Federation

L.M. K. Alifkhanova – engineer of the second category, department of analytical and environmental chemistry, Institute of natural sciences and mathematics, Ural Federal University, Ekaterinburg, Russian Federation

K.Ya. Kuznetsova – engineer, department of analytical and environmental chemistry, Institute of natural sciences and mathematics, Ural Federal University, Ekaterinburg, Russian Federation

L.K. Neudachina – Ph.D. (chemistry), docent, head of the department of analytical and environmental chemistry, Institute of natural sciences and mathematics, Ural Federal University, Ekaterinburg, Russian Federation

A.V. Pestov – Ph.D. (chemistry), docent, associate prof., Department of Organic Chemistry and Macromolecular Compounds, Institute of Natural Sciences and Mathematics, Ural Federal University, Ekaterinburg; Acting Head of the Laboratory of Organic Materials of the I. Ya. Postovsky Institute of Organic Synthesis, Ural Division of Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, Russian Federation

Статья поступила в редакцию 26.04.2022; одобрена после рецензирования 28.11.2022; принята к публикации 07.12.2022.

The article was submitted 26.04.2022; approved after reviewing 28.11.2022; accepted for publication 07.12.2022.