



## ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 544.723

doi: 10.17308/sorpchrom.2023.23/11713

### Оценка селективности извлечения Ag(I) на тиосемикарбазон-силикагелях

Джамиля Наибова Коншина<sup>1</sup>✉, Никита Александрович Ельков<sup>1</sup>,  
Игорь Владимирович Сухно<sup>2</sup>, Валерий Викторович Коншин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия, jfox@list.ru✉

<sup>2</sup>Кубанский государственный аграрный университет имени И.Т. Трубилина, Краснодар, Россия

**Аннотация.** Описано получение серии новых функционизированных силикагелей с закрепленными тиосемикарбазонными фрагментами по реакции альдегид-силикагелей с тиосемикарбазидом в этанольной среде в присутствии каталитического количества соляной кислоты. Материалы охарактеризованы данными термогравиметрического анализа и инфракрасной спектроскопии. Обоснован выбор унифицированных условий концентрирования и разделения на примере ионов серебра (I), который позволяет проводить сравнение модифицированных материалов с различной функциональной емкостью. Получены изотермы сорбции ионов серебра (I), рассчитаны значения максимальной сорбционной емкости материалов. Изучено распределение серебра (I) в двухфазных системах модифицированный силикагель – раствор для модельных систем, содержащих эквимольные соотношения ионов серебра (I) и функциональных групп, а также двух-, трех-, пяти- и десятикратные избытки аналита, рассчитаны коэффициенты распределения. Смоделированы мультикомпонентные системы в условиях 10 и 100 кратных мольных избытков ионов алюминия (III), кадмия (II), никеля (II), цинка (II), железа (III), меди (II) по отношению к аналиту. Показано, что для систем, содержащих ионы серебра (I) на уровнях 1/100 и 1/10 от максимальной емкости материала, характер изменения коэффициента распределения схож с системами, содержащими эквимольные количества функциональных групп и аналита. Рассчитаны значения коэффициентов распределения и селективности. Выявлены сходство и различия сорбционного извлечения Ag(I) органоинеральными материалами с одинаковой по природе комплексообразующей функциональной группой из мультикомпонентных систем.

**Ключевые слова:** силикагель, ковалентная модификация, серебро (I), селективность

**Благодарности:** исследование проведено в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки РФ (номер темы FZEN-2023-0006) с использованием оборудования ЦКП «Эколого-аналитический центр» КубГУ

**Для цитирования:** Коншина Дж.Н., Ельков Н.А., Сухно И.В., Коншин В.В. Оценка селективности извлечения Ag(I) на тиосемикарбазон-силикагелях // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2023. Т. 23, № 5. С. 822-836. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11713>

Original article

### Evaluation of the selectivity of Ag(I) extraction on thiosemicarbazone-silica gels

Dzhamilya N. Konshina<sup>1</sup>✉, Nikita A. Elkov<sup>1</sup>, Igor V. Sukhno<sup>2</sup>, Valery V. Konshin<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Kuban State University, Krasnodar, Russia, jfox@list.ru✉

<sup>2</sup>Kuban State Agrarian University named after I.T. Trubilin, Krasnodar, Russia

**Abstract.** The preparation of a series of new functionalised silica gels with fixed thiosemicarbazone fragments by the reaction of aldehyde silica gels with thiosemicarbazide in an ethanol medium in the presence of a catalytic amount of hydrochloric acid is described. The materials were characterized by thermogravimetric analysis and infrared spectroscopy. The choice of unified conditions for concentration and separation is substantiated using the example of silver (I) ions, which allows for comparison of modified materials with different functional capacities. Sorption isotherms of silver (I) ions were obtained and the values of the maximum sorption



capacity of materials were calculated. The distribution of silver (I) in two-phase systems modified silica gel - solution for model systems containing equimolar ratios of silver (I) ions and functional groups, as well as two-, three-, five- and ten-fold excesses of the analyte, was studied, distribution coefficients were calculated. Multicomponent systems were simulated under conditions of 10 and 100 times the molar excess of aluminium (III), cadmium (II), nickel (II), zinc (II), iron (III), copper (II) ions relative to the analyte. It has been shown that for systems containing silver (I) ions at levels of 1/100 and 1/10 of the maximum capacity of the material, the nature of the change in the distribution coefficient is similar to systems containing equimolar amounts of functional groups and analyte. The distribution and selectivity coefficients were calculated. The similarities and differences in the sorption extraction of Ag(I) by organomineral materials with the same complex-forming functional group from multicomponent systems have been revealed.

**Keywords:** silica gel, covalent modification, silver (I), selectivity

**Acknowledgments:** this work was performed in accordance with the state task of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (state registration number FZEN-2023-0006) using the equipment of the Centre for Collective Use "Ecological Analytical Centre" of Kuban State University.

**For citation:** Konshina J.N., Elkov N.A., Sukhno I.V., Konshin V.V. Evaluation of the selectivity of Ag(I) extraction on thiosemicarbazone-silica gels. *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy*. 2023. 23(5): 822-836. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11713>

## Введение

Современная химия аналитических реагентов и материалов развивается по нескольким направлениям. Следует выделить дизайн принципиально новых структур, которые способны давать аналитический отклик на определяемые вещества. В подавляющем большинстве случаев это достигается за счёт экзотизации молекул реагентов, так как большинство простых структур уже давно получены и их свойства подробно изучены. Второй путь – это модификация молекул аналитических реагентов, хорошо зарекомендовавших себя в практике химического анализа, путём подстройки их свойств под конкретные задачи. Например, введение заместителей, обеспечивающих растворимость в определённых средах, изменение кислотно-основных свойств, введение гидрофильных или гидрофобных фрагментов, получение конъюгатов с флуорофорами, твердофазными матрицами.

Модифицирование различных матриц N,S-лигандами позволяет получать эффективные материалы для концентрирования переходных металлов [1-3]. Одним из самых простых и доступных N,S-лигандов является тиосемикарбазид, который сам по себе и в виде производных эффективно координирует многие ме-

таллы, что используется в различных методиках выделения и определения широкого круга элементов.

К настоящему моменту получен широкий ряд сорбционных материалов для разделения и концентрирования, в которых тиосемикарбазид ковалентно иммобилизован на природных полимерах – целлюлозе и хитозане [4-7], синтетических полимерах, например акрилонитриле [8-10], неорганических оксидных материалах, в том числе силикагелях [11-15]. Описано несколько подходов к получению силикагелей с иммобилизованными тиосемикарбазонными группами (рис. 1).

Один из подходов основан на взаимодействии моно тиосемикарбазонов различных дикарбонильных соединений, содержащих в молекуле реакционноспособные оксо-группы, с предварительно функционализированными силикагелями [16, 17], (рис. 1, материалы I, II). Еще один подход заключается во взаимодействии тиосемикарбазида с карбонильными группами, ковалентно иммобилизованными на силикагеле (рис. 1, материалы III, IV). Например, известен способ получения материала III на основе наносиликагеля, реализующийся посредством обработки 3-(аминопропил)-силикагеля глутаровым диальдегидом и тиосемикарбазидом [18, 19]. Полученный материал демонстрирует хорошие характеристики

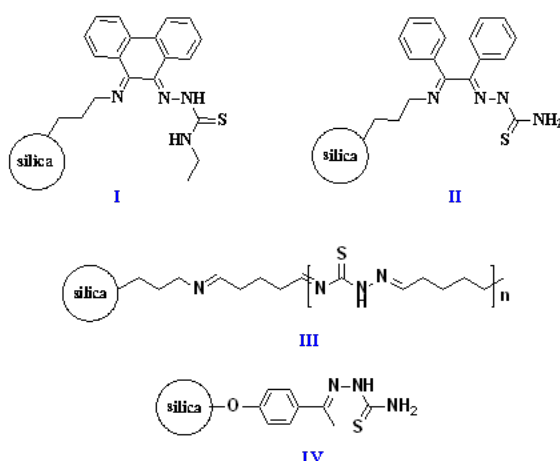


Рис. 1. Примеры материалов на основе силикагеля с иммобилизованными тиосемикарбазонными фрагментами.

Fig. 1. Examples of materials based on silica gel with immobilized thiosemicarbazone fragments.

при селективной сорбции Au(III) из водных растворов.

Ранее нами продемонстрирована возможность ковалентного закрепления тиосемикарбазида на примере взаимодействия с (3-глицидилоксипропил)-силикагелем [20]. В рамках настоящей работы нам представлялось интересным осуществить иммобилизацию тиосемикарбазида на серии новых альдегидфункционализированных силикагелей [21]. Наличие в составе материала серосодержащих групп придает такие ценные свойства, как комплексообразующую способность к достаточно широкому ряду халькофильных элементов – Ag, Hg, Cu, Pb, Cd, Bi, Zn [22]. При использовании подобных комплексообразующих материалов для разделения и концентрирования ионов из реальных водных растворов необходимо учитывать присутствие других ионов, способных вступать в процесс конкурентного связывания с функциональными группами. В этом случае для выбора условий извлечения часто используют коэффициенты селективности [23-25], рассчитанные в условиях максимальной сорбции ионов металлов из многокомпонентных систем [26-28]. Стоит отметить, что даже для предложенных высокоселективных материалов при извлечении Ag(I) можно наблюдать значитель-

ный разброс значений коэффициентов селективности, например  $K_d(\text{Ag(I)})/K_d(\text{Cu(II)}) - 1.27$  [24],  $34.7$  [26],  $143$  [28];  $K_d(\text{Ag(I)})/K_d(\text{Ni(II)}) 84.3$  [27],  $21.8$  [28],  $192$  [25], который не позволяет оценить селективность извлечения. При этом системы, для которых изучается влияние сопутствующих ионов, не учитывают, что концентрации конкурирующих ионов могут быть не только сопоставимы, но и гораздо выше выделяемых целевых аналитов.

Целью работы являлось систематическое изучение сорбционных свойств полученных новых органоминеральных материалов, с ковалентно-иммобилизованными тиосемикарбазонными фрагментами, выбор условий разделения и концентрирования Ag(I) из мультикомпонентных систем в статических условиях.

### Экспериментальная часть

В работе использовали альдегид-силикагели, полученные по описанной методике [21]. Перед проведением иммобилизации тиосемикарбазида устанавливали содержание альдегидных групп на поверхности [21].

*Общая методика получения тиосемикарбазон-силикагелей.* В колбу, снабженную магнитным перемешивающим элементом и обратным холодильником, по-

мешают 30 см<sup>3</sup> этанола, 3 г альдегид-силикагеля (емкость 0.25-0.35 ммоль/г), 0.972-1.26 ммоль тиосемикарбазида и вносят несколько капель концентрированной соляной кислоты. Колбу выдерживают при интенсивном перемешивании и термостатировании при 80°C в течение 1 ч. Затем силикагель отфильтровывают на фильтре Шотта, промывают дистиллированной водой и этанолом. Для удаления следов непрореагировавшего тиосемикарбазида материал отмывают в экстракторе Сокслета этанолом. После этого сушат до постоянной массы при 50°C и остаточном давлении 2 мм.рт.ст.

ИК-спектры полученных модифицированных силикагелей регистрировались на спектрометре Shimadzu IR Prestige в области 400-4200 см<sup>-1</sup>. Оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометре LEKI SS2107UV с длиной оптического пути 10 мм.

Концентрацию аналита в твердой фазе рассчитывали по разности начальной и равновесной концентрации в водной фазе. Определение равновесной концентрации Ag(I) после разделения фаз в воде проводили, используя спектрофотометрическую методику с малахитовым зеленым [29], основанную на формировании в растворе окрашенного ионного ассоциата ( $\lambda=330$  нм, pH 3, l=10 мм).

Определение элементов в растворе методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой проводили на приборе Thermo Scientific iCAP 7000 SERIES (USA).

Изучение зависимости сорбции Ag(I) от pH проводили в статических условиях методом отдельных навесок при перемешивании в течение 2 и 24 часов ( $C_0(\text{Ag(I)})=0.0425$  мг/см<sup>3</sup>), в интервале pH 1-2. Коэффициенты распределения Ag(I) в системах рассчитывали, используя уравнение:

$$K_d = \frac{(C_0 - C_p) \cdot V}{C_p \cdot m},$$

где  $C_0$ ,  $C_p$  – исходная и равновесная концентрация сорбата, ммоль/дм<sup>3</sup>;  $V$  – объем раствора, дм<sup>3</sup>;  $m$  – масса сорбента, г.

Коэффициенты селективности рассчитывали:

$$\beta_{\text{Ag(I)}/\text{Me}} = \frac{K_d(\text{Ag(I)})}{K_d(\text{Me})}$$

Изотермы сорбции Ag(I) на модифицированных силикагелях получены в статическом режиме при периодическом перемешивании (150 об/мин) в течение 24 часов при pH 1 в диапазоне концентраций Ag(I) (0.0425-0.425 мг/см<sup>3</sup>). Температура во время эксперимента поддерживалась постоянной 25±1°C. Сорбционные эксперименты были повторены трижды.

Сорбционную емкость материалов по отношению к Ag(I) оценивали по формуле:

$$A = \frac{(C_0 - C_p) \cdot V}{m},$$

где  $C_0$ ,  $C_p$  – исходная и равновесная концентрация сорбата, ммоль/дм<sup>3</sup>;  $V$  – объем раствора, дм<sup>3</sup>;  $m$  – масса сорбента, г.

Рассчитанные значения сорбционной емкости были использованы для создания модельных растворов, в которых концентрации конкурирующих ионов – Al(III), Cd(II), Ni(II), Zn(II), Fe(III), Cu(II) в 10 и 100 раз превышали Ag(I).

### Обсуждение результатов

Синтез тиосемикарбазон-силикагелей осуществлялся по реакции конденсации альдегид-силикагелей **1a-d** с тиосемикарбазидом **2**, протекающей в среде этанола в присутствии каталитического количества соляной кислоты и нагревании при 80°C в течение 1 ч (рис. 2).

В качестве альдегид-силикагелей использовали доступные материалы **1a-d**, в которых альдегидная группа отделена от поверхности силикагеля спейсером, например 4-(арилокси)метил-1H-1,2,3-триазолилным **1a**, пара-(мета- или орто-)оксифениленовым **1b-d** [8, 9]. Материалы **3a-d** описывались по данным ИК-спектроскопии (рис. 3).

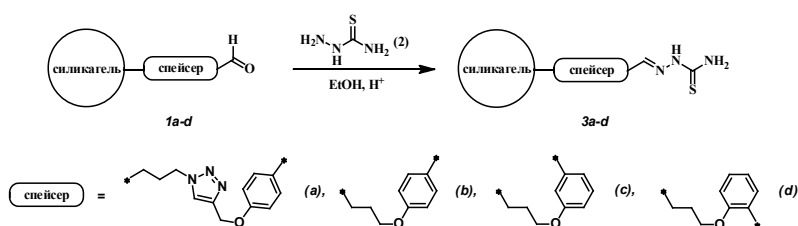


Рис. 2. Схема получения тиосемикарбазон-силикагелей  
 Fig. 2. Scheme of synthesis of thiosemicarbazone-silica gels

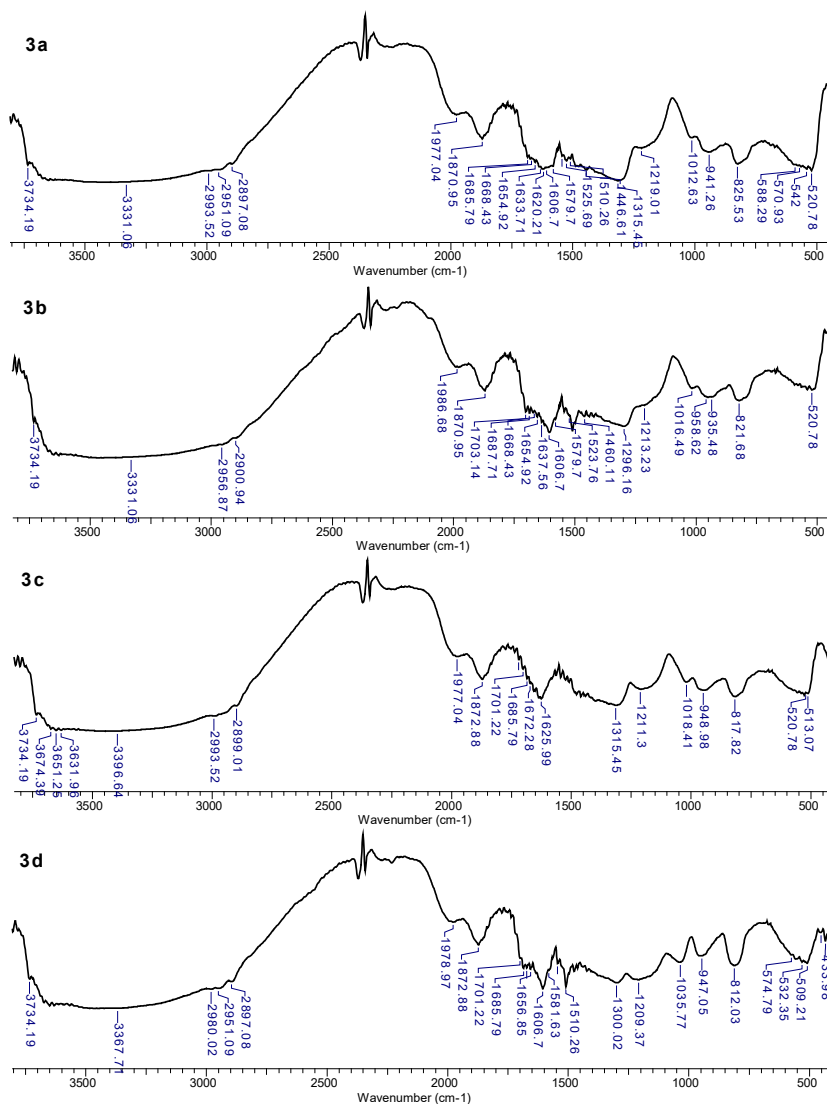


Рис. 3. ИК-спектры тиосемикарбазон-силикагелей.  
 Fig. 3. IR spectra of thiosemicarbazone silica gels.

В ИК-спектрах всех полученных тиосемикарбазон-силикагелей присутствует широкая полоса поглощения в диапазоне 3000-3700 см<sup>-1</sup>, которая является результатом наложения полос валентных колебаний гидроксильной группы в Si-OH, валентных колебаний Н-О-Н адсорбированных молекул воды, связанных как

внутри- так и межмолекулярной водородной связью. Полоса поглощения в области 1010-1050 см<sup>-1</sup> соответствует валентным антисимметричным колебаниям силоксановой связи Si-O-Si, полоса поглощения в области 935-950 см<sup>-1</sup> – валентным плоскостным колебаниям Si-OH

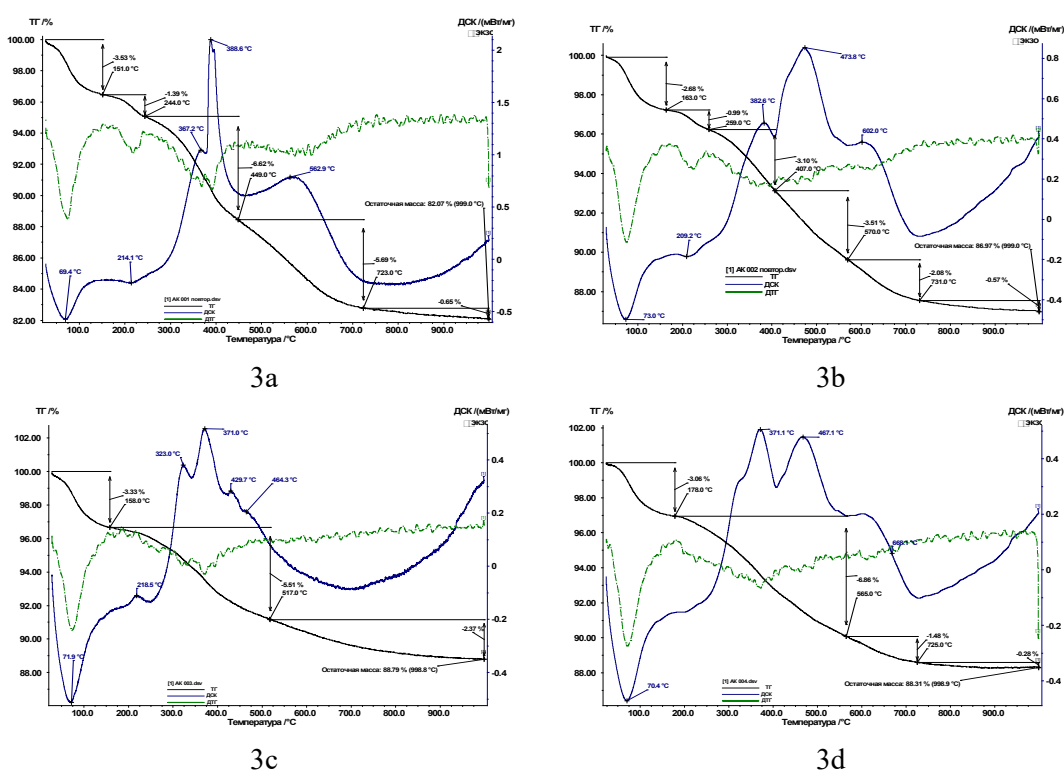


Рис. 4. Термограммы тиосемикарбазон-силикагелей.  
 Fig. 4. Thermograms of thiosemicarbazone-silica gels.

связи. Во всех ИК-спектрах присутствуют интенсивные полосы колебания при 1870 и 1980  $\text{см}^{-1}$ , которые можно отнести к обертонам колебаний остова [30]. В то же время в ИК-спектрах наблюдаются полосы поглощения, соответствующие привитым функциональным группам: присутствуют полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям  $\text{C}=\text{N}$  при 1654  $\text{см}^{-1}$ , на фоне широкой полосы поглощения гидроксильной группы в области 2900-2995  $\text{см}^{-1}$  можно наблюдать полосы поглощения валентных симметричных и асимметричных колебания  $\text{C}-\text{H}$  связей, а также полосы поглощения при 1580 и 1600  $\text{см}^{-1}$  отвечающие колебаниям  $\text{Csp}^2\text{-Csp}^2$  ароматического кольца.

Полученные тиосемикарбазон-силикагели так же охарактеризованы данными термогравиметрического анализа (рис. 4). На термограммах всех образцов наблюдаются несколько этапов потери массы. При нагревании от 20 до 175°C происходит удаление физически адсор-

бированной воды, которое сопровождается эндотермическим эффектом, наблюдаемым на кривых ДСК, и относительной потерей массы 2.7-3.3%. Последующие этапы потери массы для всех образцов силикагеля в температурном интервале 200-600°C сопровождаются пиками на ДСК кривой, демонстрирующими экзотермичность происходящих процессов, свидетельствующих о протекании термической деструкции иммобилизованного органического фрагмента. Таким образом, на термогравиметрических кривых образцов **3a-d** в интервале от 20-1000°C можно наблюдать суммарную потерю 12-17% массы.

Известно, что природа используемой якорной группы может оказывать непосредственное влияние на однородность и плотность прививки функциональных фрагментов слоя, а наличие отличающихся функционально-замещенных спейсеров в поверхностном модифицированном слое обуславливает возможное

различие в доступности и сродстве функциональных групп к одному и тому же анализу [31]. Такие различия, в первую очередь будут просматриваться в значениях коэффициентов распределения и максимальной сорбционной емкости. Однако, если значение максимальной сорбционной емкости будет функцией условий извлечения, но не концентрации аналита, то для значения коэффициента распределения можно наблюдать зависимость как от условий проведения эксперимента, так и от исходной концентрации, особенно если в основе процесса извлечения лежит гетерогенная реакция комплексообразования. Специфические особенности гетерогенных реакций комплексообразования на химически модифицированных материалах усложняют процесс сравнения и выявления закономерностей сорбционного извлечения аналитов даже внутри групп однотипных материалов при фиксированных значениях ионной силы и pH раствора [34]. Эти факты обуславливают необходимость выбора и обоснования условий проведения сорбционных экспериментов:

– определение сорбционной емкости материала по отношению к выбранному анализу в фиксированных условиях извлечения (pH, масса сорбента, объем жидкой фазы), которая будет численно равна количеству функциональных групп, геометрически и энергетически доступных для реакции с аналитом в выбранных условиях;

– моделирование на основании значений максимальной сорбционной емкости систем со стехиометричными соотношениями количества функциональных групп и аналита (1:1, 1:2, 1:3, 1:5, 1:10), расчет значений коэффициентов распределения аналита;

– моделирование систем в условиях избытка функциональных групп при соотношении 1:10, 1:100 (от отношению к Ag(I)), расчет значения коэффициентов распределения аналита, расчет коэффи-

циентов селективности для мультикомпонентных систем в условиях 10 и 100 кратных мольных избытков Al(III), Cd(II), Ni(II), Zn(II), Fe(III), Cu(II) по отношению к аналиту.

Материалы, содержащие тиосемикарбазонную группу, способны образовывать устойчивые хелаты с халькофильными легкополяризуемыми элементами, такими как ртуть и серебро. Поэтому в качестве модельного катиона, относительно которого изучали сорбционное поведение полученных материалов, выбрано серебро, способное к формированию линейной стереохимии хелации как в растворе, так и на поверхности матрицы.

Выбор значения pH среды проводили опираясь на литературные данные, описывающие извлечение серебра в условиях твердофазной экстракции. Были использованы три основные системы [32, 33]: вода – AgNO<sub>3</sub> – модифицированный силикагель, 0.01M HNO<sub>3</sub> – AgNO<sub>3</sub> – модифицированный силикагель, 0.1M HNO<sub>3</sub> – AgNO<sub>3</sub> – модифицированный силикагель.

Выбранные системы проявляют высокую эффективность при извлечении серебра, изменение времени контакта фаз от 2 до 24 часов не изменяет характер распределения серебра в системе (рис. 5). Для дальнейшего изучения использовали систему на основе 0.1 M азотной кислоты, которая может стать основой для обеспечения высокой избирательности при извлечении аналита.

При описании взаимодействия ионов с комплексообразующими химически модифицированными материалами необходимо учитывать возникающие особенности такие как, энергетическая неоднородность поверхности, взаимное влияние функциональных групп, выражающая, например, в уменьшение значений кажущихся констант протонизации с ростом степени оттитрованности, эффект доннановского исключения ионов, что напрямую отражается на сложной зависимости

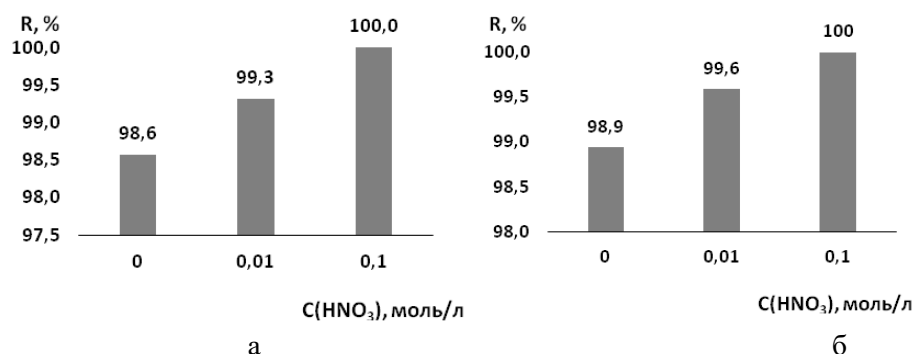


Рис. 5. Зависимость степени извлечения Ag(I) тиосемикарбазон-силикагелем (3а) от концентрации HNO<sub>3</sub>: а – 2 ч, б – 24 ч.

Fig. 5. Dependence of the recovery extraction of Ag(I) by thiosemicarbazone-silica gel (3a) on the concentration of HNO<sub>3</sub>

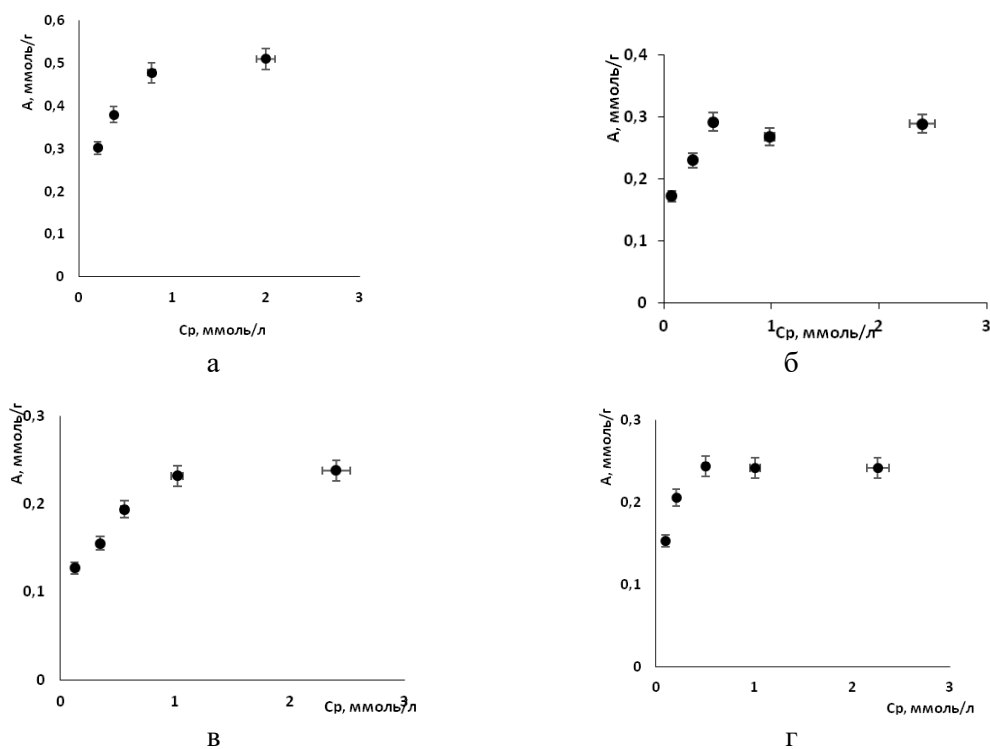


Рис. 6. Зависимость функциональной емкости тиосемикарбазон-силикагелей (а – 3а, б – 3б, в – 3с, г – 3д) от равновесной концентрации Ag(I), 0.1M HNO<sub>3</sub>, m(сорбента)=0.05 г, V(водной фазы)=50 см<sup>3</sup>.

Fig. 6. Dependence of the functional capacity of thiosemicarbazone-silica gels (A-3a, B-3b, B-3c, Г-3d) on the equilibrium concentration of Ag(I), 0.1M HNO<sub>3</sub>, m (sorbent)=0.05 g, V(aqueous phase)=50 cm<sup>3</sup>.

величин кажущихся констант ионизации/диссоциации, и устойчивости образующихся комплексных соединений и констант распределения [34]. Изменение начальной концентрации Ag(I) в растворе влияет на концентрацию доступных ко-

ординационно-активных групп на поверхности силикагеля и на значениях коэффициентов распределения. Этот факт часто указывается в качестве аргумента невозможности сравнения функциональных материалов по значениям коэффициентов распределения, рассчитанных для



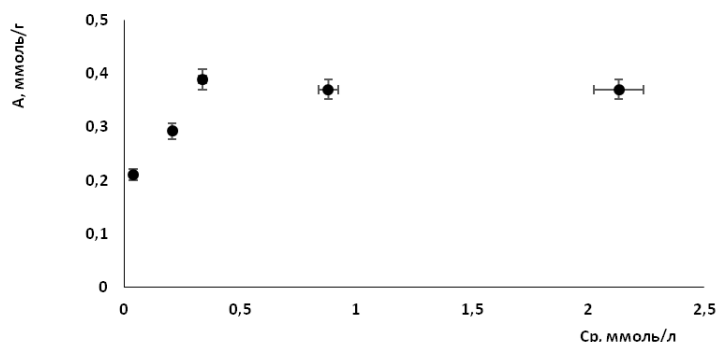


Рис. 7. Зависимость функциональной емкости модифицированного силикагеля ( прототип) от равновесной концентрации  $\text{Ag(I)}$ ,  $0.1\text{M HNO}_3$ ,  $m(\text{сорбента})=0,05\text{ г}$ ,  $V(\text{водной фазы})=50\text{ см}^3$ .

Fig. 7. Dependence of the functional capacity of the modified silica gel (prototype) on the equilibrium concentration of  $\text{Ag(I)}$ ,  $0.1\text{M HNO}_3$ ,  $m(\text{sorbent})=0.05\text{ g}$ ,  $V(\text{aqueous phase})=50\text{ cm}^3$ .

разных концентрационных диапазонов аналитов даже в случае однотипных материалов.

Количество координационно-активных функциональных групп нами оценивалось как функция сорбционной емкости тиосемикарбазон-силикагелей в идентичных условиях по отношению к  $\text{Ag(I)}$ . Для каждого материала **3a-d**, а также прототипа, представляющего собой силикагель с ковалентно иммобилизованным тиосемикарбазидом [20], была получена зависимость функциональной емкости от равновесной концентрации  $\text{Ag(I)}$  в растворе (рис. 6-7) и рассчитаны значения максимальной емкости.

Для всех полученных материалов рассчитаны значения максимальной сорбционной емкости по отношению к серебру в выбранных условиях (табл. 1).

Полученные значения емкости были использованы для моделирования систем сорбент – аналит, содержащих эквимольное, двух-, трех-, пяти-, десятикратные избытки  $\text{Ag(I)}$  по отношению к функциональным группам. Для смоделированных систем были рассчитаны значения коэффициентов распределения  $\text{Ag(I)}$ . По мере увеличения избытка  $\text{Ag(I)}$  в системах коэффициент распределения аналита монотонно уменьшается для всех модифицированных силикагелей (рис. 8-9). Однако

для систем, смоделированных в эквимольных соотношениях аналит: функциональные группы, можно наблюдать различия в значениях коэффициентов распределения, которые не коррелируют с различиями в значениях сорбционной емкости.

Выбранные условия для характеристики полученных материалов с одинаковой функционально-аналитической группой позволяют увидеть различие в значениях коэффициентов распределения при всех соотношениях  $n(\text{функциональных групп}):n(\text{Ag})$  для группы сорбентов **3b-d**, максимальные емкости которых по выбранному аналиту достаточно близки. Можно проследить уменьшение коэффициента распределения (для начальной системы, где  $n(\text{Ag}) : n(\text{функциональных групп}) 1:1$ ) при переходе от материала с тиосемикарбазонным фрагментом в паре-положении в линкере к материалу с тиосемикарбазонным фрагментом в мета- и орто-положениях, и увидеть различия в сорбционном извлечении внутри полученной серии модифицированных силикагелей.

Следующим приемом, позволяющим охарактеризовать и сравнить полученные материалы, может стать изучение распределения  $\text{Ag(I)}$  в системе, в которой количество функциональных групп превы

Таблица 1. Значения максимальной сорбционной емкости модифицированных материалов по отношению к Ag(I) в среде 0.1 М HNO<sub>3</sub>.

Table 1. The maximum sorption capacity of modified materials to Ag(I) in a 0.1 M HNO<sub>3</sub> medium.

Материал	$A_{\max}$ , ммоль/г
3a	0.45±0.06
3b	0.32±0.05
3c	0.25±0.05
3d	0.25±0.05
Прототип	0.35±0.05

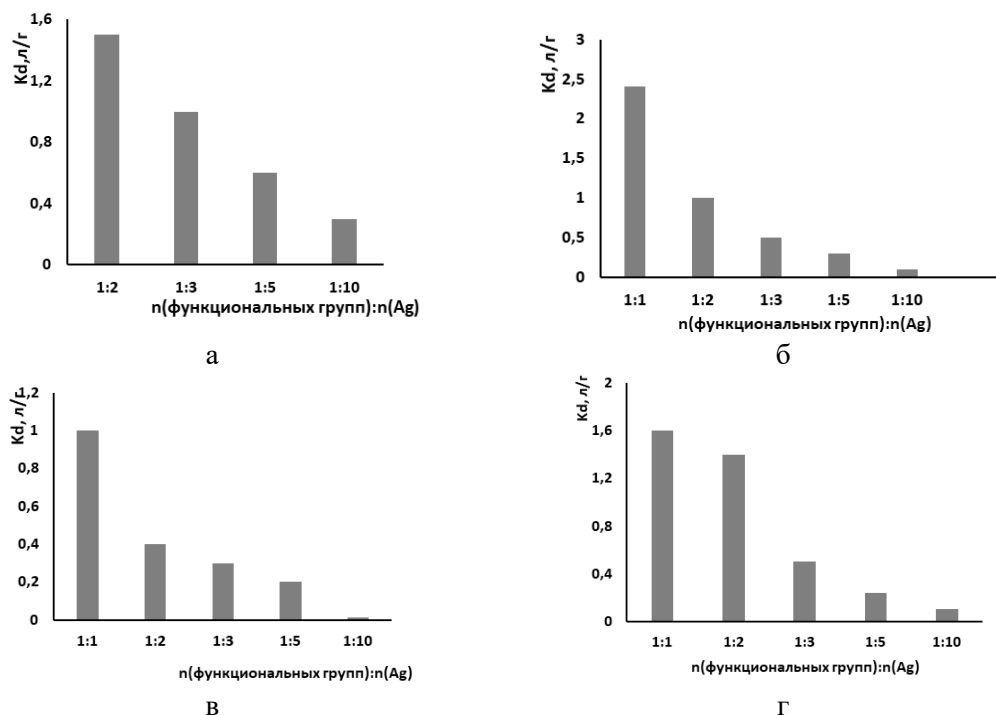


Рис. 8. Коэффициенты распределения Ag(I) на тиосемикарбазон-силикагелях (а – 3a, б – 3b, в – 3c, г – 3d) для различных мольных соотношений Ag(I) и функциональных групп в среде 0.1 М HNO<sub>3</sub>.

Fig. 8. Distribution coefficients of Ag(I) on thiosemicarbazone-silica gels for different molar ratios of Ag(I) and functional groups in 0.1 M HNO<sub>3</sub> medium

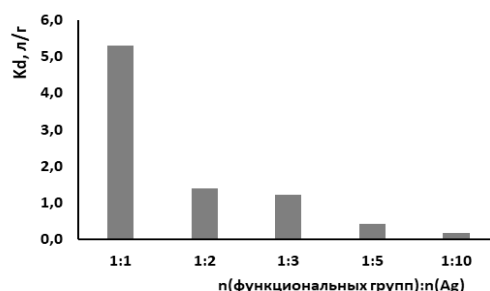


Рис. 9. Коэффициенты распределения Ag(I) на модифицированном силикагеле (прототип) для различных мольных соотношений Ag(I) и функциональных групп в среде 0/1 М HNO<sub>3</sub>.

Fig. 9. Distribution coefficients of Ag(I) on modified silica gel (prototype) for different molar ratios of Ag(I) and functional groups in 0.1 M HNO<sub>3</sub> medium.

пает количество анализта. Используя рассчитанные значения максимальной емко-

сти материалов, были смоделированы системы, в которых количество Ag(I) составляло одну десятую и одну сотую от

Таблица 2. Значения коэффициентов распределения Ag(I) на модифицированных силикагелях в системе n (Ag(I)): n (функциональных групп) – 1:10, (N=3, P=0.95)

Table 2. The distribution coefficients of Ag(I) on modified silica gels in the system n (Ag(I)): n (functional groups) – 1:10, (n=3, P=0.95)

Материал	$K_d, \text{дм}^3/\text{г}, \bar{x} \pm ts/\sqrt{n}$
3a	76±7
3b	64±6
3c	53±4
3d	53±5
Прототип	75±6

Таблица 3. Значения коэффициентов распределения Ag(I) на модифицированных силикагелях в системе n (Ag(I)) : n (функциональных групп) – 1:100 (n=3, P=0.95)

Table 3. The distribution coefficients of Ag(I) on modified silica gels in the system n (Ag(I)) : n (functional groups) – 1:100, (n=3, P=0.95)

Материал	$K_d, \text{дм}^3/\text{г}, \bar{x} \pm ts/\sqrt{n}$
3a	967±15
3b	1175±22
3c	548±13
3d	538±14
Прототип	754±17

Таблица 4. Значения коэффициентов селективности модифицированных материалов по отношению к Ag(I) в системе n (Ag(I)) : n (функциональных групп) – 1:100 (n=3, P=0.95)

Table 4. Coefficients of selectivity of modified materials to Ag(I) in the system n (Ag(I)) : n (functional groups) – 1:100 (n=3, P=0.95)

Материал	$\beta_{\text{Ag(I)}/\text{Me}}$					
	Al(III)	Cd(II)	Ni(II)	Zn(II)	Fe(III)	Cu(II)
3a	960±21	849±15	1057±24	971±20	537±24	515±19
3b	511±17	671±24	724±15	1201±18	328±13	736±18
3c	484±16	691±14	1103±19	846±18	369±12	446±10
3d	1019±33	690±23	719±16	763±16	330±12	435±17
Прототип	1019±36	1009±35	311±18	985±17	518±13	590±13

Таблица 5. Значения коэффициентов селективности модифицированных материалов по отношению к Ag(I) в системе n (Ag(I)) : n (функциональных групп) – 1:10 (n=3, P=0.95)

Table 5. Coefficients of selectivity of modified materials to Ag(I) in the system n (Ag(I)) : n (functional groups) – 1:10 (n=3, P=0.95)

Материал	$\beta_{\text{Ag(I)}/\text{Me}}$					
	Al(III)	Cd(II)	Ni(II)	Zn(II)	Fe(III)	Cu(II)
3a	18.6±2.6	20.6±2.8	20.1±2.4	19.8±2.1	17.0±2.2	19.8±2.2
3b	27.6±2.8	31.9±4.2	31.0±3.9	30.8±3.2	25.9±2.6	32.3±3.4
3c	1.1±0.4	1.2±0.3	1.2±0.3	1.1±0.3	1.0±0.3	1.2±0.2
3d	10.8±1.8	12.2±1.6	11.6±1.7	11.5±1.6	9.5±1.9	12.3±1.2
Прототип	0.7±0.2	16.1±1.7	15.3±1.9	15.6±1.4	12.5±1.4	16.5±1.4

емкости по Ag(I) материалов, а в качестве конкурирующих ионов присутствовали Al(III), Cd(II), Ni(II), Zn(II), Fe(III), Cu(II) в эквимольных количествах по отношению к функциональным группам.

Для всех смоделированных систем были рассчитаны значения коэффициентов распределения как для Ag(I) (табл. 2-3), так и для Al(III), Cd(II), Ni(II), Zn(II), Fe(III), Cu(II), что позволяет рассчитать

коэффициент селективности модифицированных силикагелей по отношению к Ag(I) ( $\beta_{Ag(I)/Me}$ ) (табл. 4-5). Так как характер соотношений учитывает различие в максимальной емкости для каждого материала, полученные значения коэффициентов селективности можно использовать для характеристики особенностей извлечения аналита, которые в свою очередь можно сравнивать между собой.

### Заключение

Все полученные материалы на выбранных уровнях концентраций позволяют проводить извлечение Ag(I) из систем, содержащих конкурирующие катионы в 100-кратных мольных избытках. Можно отметить, что для систем, содержащих Ag(I) на уровнях 1/100 и 1/10 от максимальной емкости материала, характер изменения коэффициента распределения схож с системами, содержащими эквивалентные количества функциональных групп и аналита, а также позволяет проследить его изменение от природы функциональной группы, где максимальное значение приходится на материал с привитым тиосемикарбазидом, а также на

материал с тиосемикарбазонным фрагментом в пара-положении к линкеру.

Как видно, в условиях конкурентной сорбции при условии избытка количества функциональных групп по отношению к Ag(I) (1:100) можно наблюдать высокоселективное извлечение аналита для всех полученных модифицированных материалов (табл. 4).

Таким образом, проведено систематическое изучение сорбционных свойств полученных новых органоминеральных материалов с ковалентно-иммобилизованными тиосемикарбазонными фрагментами, обоснован выбор условий разделения и концентрирования Ag(I) в статических условиях, выявлены сходство и различия сорбционного извлечения Ag(I) органоминеральными материалами с одинаковой по природе комплексобразующей функциональной группой из мультикомпонентных систем.

### 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. Renaudin S.G., Gaslain F., Maricha C., Lebeau B., Schneider R., Walcarus A. Synthesis of dithiocarbamate – functional mesoporous silica-based materials: interest of one-step grafting. *New Journal of Chemistry*. 2009; 33: 528-537. <https://doi.org/10.1039/B811780B>
2. Liu P., Pu Q., Su Z. Synthesis of silica gel immobilized thiourea and its application to the on-line preconcentration and separation of silver, gold and palladium. *Analyst*. 2000; 125: 147-150. <https://doi.org/10.1039/A906074J>
3. Mahmoud E.M., Osman M.M., Amer M.E. Selective pre-concentration and solid phase extraction of mercury(II) from natural water by silica gel-loaded dithizone phases. *Analytica Chimica Acta*. 2000; 415: 33-40.

[https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)00839-4](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)00839-4)

4. Temerdashev Z.A., Konshina Dzh N., Logacheva E.Yu., Konshin V.V. Sorption properties of cellulose filters with covalently immobilized thiosemicarbazid. *Journal of Analytical Chemistry*. 2011; 66 (10): 1048-1054.

<https://doi.org/10.1134/S1061934811100157>

5. Y. Zhou, X. Hu, Zhang M., Zhuo X, Niu J. Preparation and characterization of cellulose for adsorption of Cd(II), Hg(II), and acid fuchsin from aqueous solutions. *Industrial and engineering chemistry research*. 2013; 52: 876-884 <https://doi.org/10.1021/ie301742h>

6. Huy T.Vu, My T.D. Phan, Uyen T.T. Tran, Giao D. Nguyen, Vu B. Duong, Dang B. Tran. N(4)-Morpholiniothiosemicarba-



- zide-Modified Cellulose: Synthesis, Structure, Kinetics, Thermodynamics, and Ni(II) Removal Studies. *ACS Omega*. 2020; 5(25): 15229-15239  
<https://doi.org/10.1021/acsomega.0c01234>
7. Maede Mozaffari, Mohammad Reza Sarmasti Emami, Ehsan Binaeian. A novel thiosemicarbazide modified chitosan (TSFCS) for efficiency removal of Pb (II) and methyl red from aqueous solution. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2019; 123: 457-467  
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.11.106>
8. Simanova S.A., Knyaz'kov O.V., Belyaev A.N., Kuznetsova T.V., Shchukarev A.V., Konovalov L.V. Kompleksoobrazovanie iridiya (IV) i iridiya (III) v protsesse sorbtsii ikh khlorokompleksov voloknistym sorbentom na osnove poliakrilonitrila, modifitsirovannogo tiosemikarbazidom. *Zhurnal prikladnoi khimii*. 1999; 72(1): 65-71. (In Russ.)
9. Simnova S.A., Burmistrova N.M., Pannina N.S., Shchukarev A.V., Konovalov L.V. Kompleksoobrazovanie palladiya(II) v protsesse sorbtsii ego khloro- i sulfatokompleksov voloknistym sorbentom naosnove poliakrilonitrila, modifitsirovannogo tiosemikarbazidom. *Zhurnal prikladnoi khimii*. 2000; 73(11): 1813-1818. (In Russ.)
10. Zamorova I.N., Kazakevich Yu.E., Danilova E.Ya., Emets L.V. Sintez serosoderzhashchikh voloknistykh sorbentov na osnove poliakrilonitrila. *Zhurnal prikladnoi khimii*. 1992; 65 (3): 686-691. (In Russ.)
11. Rafal Sitko Marcin, Musielak Maciej, Serda Ewa, Talik Beata, Zawisza Anna, Gagor Malgorzata Malecka Thiosemicarbazide-grafted graphene oxide as superior adsorbent for highly. *Separation and Purification Technology*. 2021; 254: 117606  
<https://doi.org/10.1080/00032719608001524>
12. Mohamed E. Mahmoud. Comparison of Metal Uptake Properties of Silica Gel-Bound Ion Exchangers and Some Amine Derivatives efficient and selective removal of mercury ions from water. *Analytical Letters*. 1996; 29(10): 1792-1804  
<https://doi.org/10.1080/00032719608001524>
13. Gengwei Zhang, Yang Zhou, Zhao Ding, Likang Fub, Shixing Wang Nanosilica-supported thiosemicarbazide-glutaraldehyde polymer for selective Au(III) removal from aqueous solution. *RSC Advances*. 2017; 7: 55215. <https://doi.org/10.1039/c7ra10199f>
14. Zhenchi Chen, Bentian Tang, Yuzhong Niu, Hou Chen, Yongfeng Liu, Aili Wang, Liangjiu Bai Synthesis of silica supported thiosemicarbazide for Cu(II) and Zn(II) adsorption from ethanol: A comparison with aqueous solution. *Fuel*. 2021; 286: 119287.  
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119287>
15. Zarshad A., Rashid A., Aslam Kh. Functionalized nanospheres for efficient sequestration of cadmium ions. *RSC Advances*. 2014; 4: 50056-50063  
<https://doi.org/10.1039/C4RA09780G>
16. Hassanien M. M., Abou-El-Sherbini K. S. Selective separation of palladium (II) from precious metal ions using thiosemicarbazone derivatives from acidic media by solid phase and solvent extractions. *Desalination and Water Treatment*. 2010; 16 (1-3): 329-338. <https://doi.org/10.5004/dwt.2010.1059>
17. Sharma. R. K., Pandey A., Gulati S. An optimized procedure for preconcentration, determination and on-line recovery of palladium using highly selective diphenyldiketone-monothiosemicarbazone modified silica gel. *Journal of Hazardous Materials*. 2012; 209-210: 285-292.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.01.022>
18. Zhang G., Zhou Y., Ding Z., Fub L., Wang S. Nanosilica-supported thiosemicarbazide-glutaraldehyde polymer for selective Au(III) removal from aqueous solution. *RSC Advances*. 2017; 7(87): 55215-55223.  
<https://doi.org/10.1039/c7ra10199f>
19. Soltani Rad M. Behrouz S., Mohammadtaghi-Nezhad J., Zarenezhad E., Agholi M. Silica-tethered cuprous acetophenone



- thiosemicarbazone (STCATSC) as a novel hybrid nano-catalyst for highly efficient synthesis of new 1,2,3-triazolyl-based metronidazole hybrid analogues having potent anti-giardial activity. *Applied Organometallic Chemistry*. 2019; 33 (4). <https://doi.org/10.1002/aoc.4799>
20. Patent № 2564337 Rossiiskaya Federatsiya, MPK B01J 20/286 (2006.01), B01J 20/283 (2006.01), B01J 20/30 (2006.01) Sorbtsionnyi material na osnove silikagelya s immobilizovannym tiosemikarbazidom № 2014134824/05 : zayavleno 26.08.2014 : opublikovano 27.09.2015, Byul. № 27 / Dzh. N. Konshina, V.V. Open'ko, Z.A. Temerdashev, V.V. Konshin ; zayavitel' i patentoobladatel' Federal'noe gosudarstvennoe byudzhethoe obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego obrazovaniya "Kubanskii gosudarstvennyi universitet" (FGBOU VO "KubGU"). – 6 s. : il. (In Russ.)
21. Konshina D.N., Lupanova I.A., Efimenko S.E., Konshin V.V. Synthesis and simple method of characterization of aldehydesilica gel. *ChemChemTech Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2023; 66 (4): 84-92. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20236604.673122> (In Russ.)
22. Sharma R.K., Mittal S., Koel M. Analysis of Trace Amounts of Metal Ions Using Silica-Based Chelating Resins: A Green Analytical Method. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*. 2003; 33: 183-197. <https://doi.org/10.1080/713609163>
23. Koong L. F. Lam K. F., Barford J., Gordon McKay A comparative study on selective adsorption of metal ions using aminated adsorbents. *Journal of colloid and interface science*. 2013; 395(1): 230-240. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.12.047>
24. Amara M., Kerjoudj H. Modification of the cation exchange resin properties by impregnation in polyethyleneimine solutions. Application to the separation of metallic ions. *Talanta*. 2003. 60 (5) ; 991-1001. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(03\)00155-3](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(03)00155-3)
25. Wang S., Li H., Chen X., Yang M., Qi Y. Selective adsorption of silver ions from aqueous solution using polystyrene-supported trimercaptotriazine resin. *Journal of environmental sciences*. 2012; 24 (12): 2166-2172. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(11\)61052-8](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(11)61052-8)
26. Petrova Yu.S., Alifkhanova L.M., Neudachina L.K., Nesterov D.V., Mekhaev A.V., Pestov A.V. Sulfoethylated polyaminostyrene: Synthesis in a gel and selectivity of sorption of silver(I) and copper(II) ions. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2016; 89(9): 1500-1505. <https://doi.org/10.1134/S1070427216090184>
27. Fu L., Zhang L., Wang S., Peng J., Zhang G. Selective adsorption of Ag<sup>+</sup> by silica nanoparticles modified with 3-amino-5-mercapto-1,2,4-triazole from aqueous solutions. *Journal molecular liquids*. 2017. 241(1): 292-300. <https://doi.org/10.1016/j.mol-liq.2017.06.028>
28. Liu X., Yang L., Luo X., Pei J., Xi Y., Liu C., Liu L. A novel non-imprinted adsorbent with superior selectivity towards high-performance capture of Ag (I). *Chemical engineering journal*. 2018. 348 (1): 224-231. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.04.179>
29. Nikolov M., Simeonova P., Mitev V. Spectrophotometric determination of silver with brilliant green and its application in photographic fixing solutions. *Ecological chemistry and engineering*. 2009; 16 (4): 399-403.
30. Rami Al-Oweini, Houssam El-Rassy. Synthesis and characterization by FTIR spectroscopy of silica aerogels prepared using several Si(OR)<sub>4</sub> and R'<sup>3</sup>Si(OR')<sub>3</sub> precursors. *Journal of Molecular Structure*. 2009; 919: 140-145. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2008.08.025>
31. Baigozin D.V., Kalinkina L.M., Mitilineos A.G., Kynin A.T. Konkurentnaya sorbtsiya kationov medi (II) i svintsa (II) na sinteticheskikh voloknistykh i granulirovannykh ionoobmennyykh materialakh. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2014; 14 (3): 502-510. (In Russ.)



32. Losev V.N., Metelica S.I., Elsufov E.V., Trofimchuk A.K. Sorption-luminescence determination of gold, silver, and platinum with the use of silica gel chemically modified with N-(1,3,4-thiodiazole-2-thiol)-N'-propylurea groups. *Journal of Analytical Chemistry*. 2009; 64 (9): 926-932. <https://doi.org/10.1134/S1061934809090056>

33. Losev V.N. Maznyak N.V. Sorbtsionno-atomno-absorbtsionnoe opredelenie Ag, Au, Pd i Pt v medi, mednykh

rudakh i kontsentratakh. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*. 1999; 65 (6): 14-17. (In Russ.)

34. Lisichkin G.V., Fadeev A.Yu., Serdan A.A., Nesterenko P.N., Mingalev P.G., Furman. D.B. . *Khimiya privitykh poverkhnostnykh soedinenii*. M., Fizmatlit, 2003, 592 p.

### Информация об авторах / Information about the authors

**Дж.Н. Коншина** – к.х.н., доцент, доцент кафедры аналитической химии ФГБОУ ВО «КубГУ», Краснодар, Россия

**Н.А. Ельков** – магистрант первого года обучения факультета химии и высоких технологий ФГБОУ ВО «КубГУ», Краснодар, Россия

**И.В. Сухно** – к.х.н., доцент, заведующий лабораторией перспективных нанобиотехнологий ФГБОУ ВО «КубГАУ», Краснодар, Россия

**В.В. Коншин** – к.х.н., доцент, доцент кафедры аналитической химии ФГБОУ ВО «КубГУ», Краснодар, Россия

**Dz.N. Konshina** – Ph. D. (chemistry), Associate professor, Kuban State University, Krasnodar, Russia, e-mail: [jfox@list.ru](mailto:jfox@list.ru)

**N.A. Elkov** – Master student, Kuban State University, Krasnodar, Russia, e-mail: [niki-taelkov1@gmail.com](mailto:niki-taelkov1@gmail.com)

**I.V. Sukhno** – Ph.D. (chemistry), Head of Laboratory, Kuban State Agrarian University named after I.T. Trubilin, Krasnodar, Russia, e-mail: [sukhno\\_igor@mail.ru](mailto:sukhno_igor@mail.ru)

**V.V. Konshin** – Ph. D. (chemistry), Associate professor, Kuban State University, Krasnodar, Russia, e-mail: [organotin@mail.ru](mailto:organotin@mail.ru)

*Статья поступила в редакцию 28.06.2023; одобрена после рецензирования 19.07.2023; принята к публикации 02.08.2023.*

*The article was submitted 28.06.2023; approved after reviewing 19.07.2023; accepted for publication 02.08.2023.*