

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ СУЛЬФОЭТИЛИРОВАНИЯ ПОЛИАМИНОЭТИРОЛА НА ЕГО КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА И ОСОБЕННОСТЬ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С ИОНАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

© Л. М. к. Алифханова¹, О. И. Мережникова¹, Ю. С. Петрова¹,
Е. О. Землякова², А. В. Пестов^{1,2}, Л. К. Неудачина¹

¹ Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

² Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН,
620108, г. Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, д. 22
E-mail: alifkhanova@rambler.ru

Поступила в Редакцию 19 февраля 2020 г.

После доработки 5 апреля 2020 г.

Принята к публикации 13 июля 2020 г.

Разработан метод получения N-2-сульфоэтилированного полиаминоэтирола (СЭПАС) синтезом в геле со степенью замещения до 1.2. Состав и строение продуктов полимераналогичных превращений характеризовали с помощью элементного анализа, ИК-Фурье-спектроскопии. Установлено, что увеличение степени сульфозетилирования уменьшает основность аминогрупп. Это приводит к повышению коэффициента селективности $K_{Ag(I)/Cu(II)}$ в аммиачно-ацетатном буферном растворе в интервале pH 5.5–6.0, что позволяет использовать СЭПАС для селективного извлечения серебра(I) из растворов сложного состава. Степень сульфозетилирования не влияет на скорость установления равновесия сорбции.

Ключевые слова: сульфозетилированный полиаминоэтирол; серебро(I); медь(II); селективная сорбция

DOI: 10.31857/S0044461820090121

Сложный состав объектов, в которых необходимо контролировать содержание серебра, а также недостаточная в ряде случаев чувствительность методов его определения обуславливают необходимость использования методов разделения и концентрирования на стадии пробоподготовки. Среди методов выделения серебра (как с целью аналитического определения, так и с целью последующего восстановления) перспективным является концентрирование с использованием комплексообразующих сорбентов.

Для концентрирования серебра(I) предложено большое количество сорбционных материалов. Однако количество сорбентов, позволяющих селективно извлекать данный ион из сложных по составу объектов, невелико. Среди материалов, предложенных для избирательного извлечения серебра(I) в последние 5 лет, можно выделить сорбенты на основе оксида кремния [1–3], однако такие материалы имеют низкую гидrolитическую устойчивость, они ста-

бильны в интервале pH 2–8. Описан ряд магнитных композитов, содержащих различные функциональные группы [4–6]. Наиболее широко в процессах разделения и концентрирования используются сорбенты на основе модифицированных природных [7, 8] и синтетических [9–11] полимеров, однако рассматриваемые материалы характеризуются невысокими значениями коэффициентов селективности $K_{Ag/Me}$ [8, 11] и относительно высокими степенями извлечения сопутствующих ионов металлов: от 10 до 97% [5, 6, 9]. В других случаях [1, 4, 7, 10] интерпретация получаемых различными авторами данных осложняется тем обстоятельством, что сорбция исследуется только из бинарных растворов.

Материалы на основе сульфозетилированных полиаминоэтиролов (СЭПАС) [12, 13] со средней степенью функционализирования продемонстрировали высокую селективность сорбции серебра(I) из растворов сложного состава. Одним из важнейших

факторов, определяющих селективность взаимодействия любого сорбента с ионами металлов, являются кислотно-основные свойства материала, поэтому для обоснования обнаруженных селективных свойств СЭПАС необходимо определение констант диссоциации их функциональных групп.

Цель работы — изучение протолитических и сорбционных свойств сульфэтилированного полиаминостирола с высокой степенью замещения и экспериментальное обоснование селективности взаимодействия материалов на основе СЭПАС с ионами серебра(I) для определения перспектив использования данного сорбента для разделения и концентрирования ионов металлов.

Экспериментальная часть

В работе использовали полистирол линейный (ММ = 400 кДа) (AlfaAesar) и 2-бромэтансульфонат натрия (Sigma-Aldrich, 98.0%) без дополнительной очистки. Степень нитрования, восстановления и сульфэтирования рассчитывали с использованием данных С,Н,N,S-анализа, который проводили на ав-

томатическом анализаторе PE 2400 (Perkin Elmer). ИК-спектры получены на ИК-Фурье-спектрометре Nicolet 6700 с помощью приставки нарушенного полного внутреннего отражения с алмазным кристаллом в интервале 400–4000 см⁻¹.

Нитрование полистирола осуществляли по методике [14]. Восстановление полинитростирола проводили с использованием водно-спиртового раствора SnCl₂ по методике [15].

Для получения сульфэтилированного полиаминостирола со степенью замещения 0.5 и 0.7 обработку полиаминостирола 2-бромэтансульфонатом натрия осуществляли в соответствии с методикой [12].

Синтез СЭПАС со степенью замещения 1 проводили следующим образом: смесь 7.5 ммоль полиаминостирола, 7.5 ммоль 2-бромэтансульфоната натрия и 4 мл 0.2 М раствора NaOH механически перемешивали до образования равномерной суспензии. Смесь выдерживали 24 ч при 70°C. После охлаждения полученной смеси продукт диспергировали в 100 мл дистиллированной воды, отфильтровывали, промывали водой до pH 7 и сушили при 50°C до постоянной массы. Выход 1.64 г (94%).

Найдено (%): С 49.43, Н 4.98, N 7.65, S 10.78.

C₈H_{6.7}(NO₂)_{0.3}[NH_{1.23}(CH₂CH₂SO₃Na)_{0.77}]. Вычислено (%): С 49.25, Н 4.73, N 7.82, S 10.59.

Степень замещения (СЗ) рассчитывали по формуле $СЗ = n_S / (n_N \cdot 0.769)$, где n_S — количество вещества элемента серы по данным элементного анализа, n_N — количество вещества элемента азота по данным элементного анализа, 0.769 — доля аминогрупп в общей степени функционализации полиаминостирола. Степень замещения по отношению к общему содержанию элемента азота (СЗ*) рассчитывали по формуле $СЗ^* = n_S / n_N$.

Для исследований использовали фракцию сорбента с размером зерна 0.071–0.100 мм. Значения статической (СОЕ) и динамической обменной емкости (ДОЕ) СЭПАС по гидроксид-ионам определяли методом обратного кислотно-основного титрования с потенциометрической индикацией конечной точки титрования [16]. Определение показателей констант диссоциации функциональных аминогрупп в составе сорбентов проводили методом потенциометрического титрования отдельных навесок СЭПАС массой 0.0200 г 0.0075 моль·дм⁻³ раствором хлороводородной кислоты. Ионную силу растворов поддерживали постоянной и равной 0.04 моль·дм⁻³ (KCl). Измерение pH проводили потенциометрически. Считали, что равновесие установилось, если величина pH раствора над сорбентом не изменялась

во времени. Константы диссоциации рассчитывали с использованием программы ProtoFit [17] и модифицированного уравнения Гендерсона–Гассельбаха [16]:

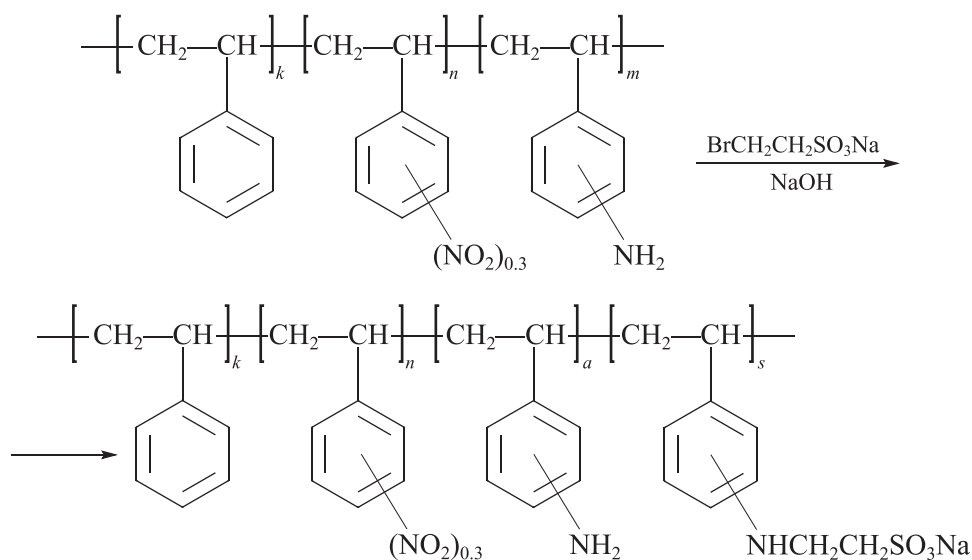
$$pH = pK_a - m \lg \frac{1 - \alpha}{\alpha},$$

где α — степень нейтрализации функциональных групп сорбента раствором титранта; m — параметр, связанный с электростатическим взаимодействием функциональных групп в сорбенте.

Сорбцию ионов меди(II), кобальта(II), никеля(II), цинка(II), кадмия(II), серебра(I), магния(II), кальция(II), бария(II), стронция(II) СЭПАС изучали в статических условиях методом ограниченного объема при исходной концентрации ионов металлов, равной 1·10⁻⁴ моль·дм⁻³, из аммиачно-ацетатного буферного раствора в интервале pH 4.0–8.5. Объем исследуемого раствора составлял 50.0 см³, масса сорбента — 0.0200 г. Коэффициенты селективности $K_{Ag/Me}$ рассчитывали как отношение коэффициентов распределения ионов серебра(I) и мешающего иона металла между раствором и сорбентом [18]. Кинетику сорбции ионов металлов СЭПАС исследовали в статических условиях при постоянном перемешивании с

использованием перемешивающего устройства Экрос 6410 М. Эксперимент проводили при исходной концентрации каждого катиона металла $1 \cdot 10^{-4}$ моль·дм⁻³ и рН 6,0, создаваемом аммиачно-ацетатным буферным раствором.

Концентрацию ионов водорода в растворах контролировали при помощи иономера И-160 МИ со стеклянным комбинированным электродом ЭСК-10601/7. Концентрации ионов металлов до и после сорбции определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на спектрометре Thermo Scientific iCAP 6500.



Реакция сульфэтилирования полиаминостирола в присутствии основания протекает эффективнее (табл. 1). Однако требуемое количество основания не является эквивалентным 2-бромэтансульфонату натрия, как это обычно используют для модифицирования полимеров [19]. Добавление основания в количестве не более 25 мол% от реагента позволило эффективно функционализировать полиаминостирол без использования избытка реагента. Увеличение количества основания более 50 мол% от реагента привело к обратному эффекту. Величина достигнутой степени замещения ниже, чем без использования основания (табл. 1). Очевидно, что в силу низкой реакционной способности полиаминостирола высокая концентрация основания приводит к значительному ускорению побочной реакции омыления реагента.

Состав и строение полученных полимеров были подтверждены данными элементного анализа и ИК-Фурье-спектроскопии. В спектре присутствуют интенсивные полосы поглощения, характерные для полиаминостирола 3435 (N-H), 2933 (C-H), 1614 (C=C) и 1513 см⁻¹ (N-O), и новые очень интенсивные по-

Обсуждение результатов

Для получения сульфэтильного производного полиаминостирола в условиях метода полимераналогичных превращений «синтез в геле» необходимо использовать более реакционноспособный по сравнению с винилсульфонатом натрия 2-бромэтансульфонат натрия [13]. С целью получения СЭПАС с высокой степенью замещения при использовании меньшего мольного избытка реагента по отношению к полиаминостиролу реакцию проводили в присутствии основания по схеме

лосы колебаний, которые соответствуют колебаниям связей в сульфатной группе, S=O (1174, 1040 см⁻¹).

Емкость любого сорбента определяется прежде всего количеством и доступностью его функциональных групп. В структуре СЭПАС наряду с сильнокислотной сульфогруппой присутствуют слабоосновные аминогруппы, определяющие емкость сорбента по гидроксид-ионам. Для оценки количества аминогрупп, способных взаимодействовать с ионами металлов, определена емкость сорбентов по гидроксид-ионам в статических и динамических условиях. Установлено, что значения статической и динамической обменной емкости СЭПАС со степенью замещения 1.0 составляют 2.79 и 2.28 ммоль·г⁻¹ соответственно, что сопоставимо с аналогичными величинами для сорбентов со степенями замещения 0.5 [12] и 0.7 [13]. В целом по сравнению с сульфэтилированным хитозаном [20] для СЭПАС наблюдаются большие величины емкости, что связано с меньшей массой структурного звена полиаминостирола по сравнению с хитозаном.

С учетом того что равновесие сорбции на материалах, содержащих слабоосновные функциональные

Таблица 1

Условия сульфозетилирования полиаминостирола 2-бромэтансульфонатом натрия (мольное соотношение полиаминостирол:реагент = 1:1, массовая концентрация полимера 21%, 70°C, 24 ч) и характеристика состава полученных продуктов

Мольное соотношение реагент:NaOH	Содержание элементов, %		Степень сульфозетилирования по отношению к общему содержанию элемента азота	Степень сульфозетилирования
	N	S		
1:0	8.54	11.35	0.58	0.80 [13]
1:0.1	7.65	10.78	0.77	1.00
1:0.25	6.52	13.93	0.93	1.21
1:0.5	8.86	8.72	0.56	0.73
1:1	9.27	7.98	0.49	0.64

группы, может достигаться в течение нескольких суток [21], определение pK функциональных групп в составе исследуемых материалов проводили методом отдельных навесок. По этой же причине потенциометрические исследования проводили в среде концентрированного раствора индифферентного электролита (KCl). Кривые потенциометрического титрования являются достаточно пологими (рис. 1), что является характерной особенностью полиамфолитов.

Поскольку исследуемые сорбенты изначально получены в виде натриевых солей, определить значения констант кислотной диссоциации сильнокислотных сульфогрупп в данных условиях невозможно. На кривой титрования СЭПАС 0.5 (рис. 1) и других сорбентов наблюдается только один скачок, соответствующий протонированию аминогрупп сорбента. Следует отметить, что в составе исследуемых материалов

присутствуют как первичные, так и вторичные аминогруппы, связанные с сульфозетильными фрагментами. На кривых титрования присутствует только один скачок, что объясняется незначительным различием последовательных констант ионизации функциональных групп (менее чем на 4 порядка).

Значения pK_a функциональных групп СЭПАС, рассчитанные по модифицированному уравнению Гендерсона–Гассельбаха, очень близки между собой и не отражают влияние количества сульфогрупп в составе сорбентов на их основные свойства (табл. 2). Это связано с тем, что уравнение, используемое в данном случае для расчета, является эмпирическим и не учитывает ни условий эксперимента, ни характеристик самих сорбентов. Тем не менее результаты, полученные с помощью модифицированного уравнения Гендерсона–Гассельбаха, могут быть полезны для сравнения кислотно-основных свойств сорбентов с литературными данными, большинство из которых получены этим же способом.

Сравнение значения pK_a аминогрупп СЭПАС с соответствующим значением для таурина (2-аминоэтансульфоукислоты), равным 8.93 [22], показывает значительное падение основности атома азота. Это связано с электростатическим отталкиванием протонированных аминогрупп в составе полимерной матрицы и, как следствие, уменьшением степени их ионизации. Величины pK_a , рассчитанные с помощью программы ProtoFit, показывают, что с увеличением содержания сульфозетильных групп в составе СЭПАС основность аминогрупп уменьшается вследствие возрастания стерических затруднений, препятствующих их протонированию [23, 24]. Аналогичная закономерность выявлена ранее для сорбентов на основе сульфозетилированного хитозана, в случае которого возрастание степени замещения от 0.3 до 1.0 приводит к уменьшению значений от pK_a от 6.53 до 5.67 [20].

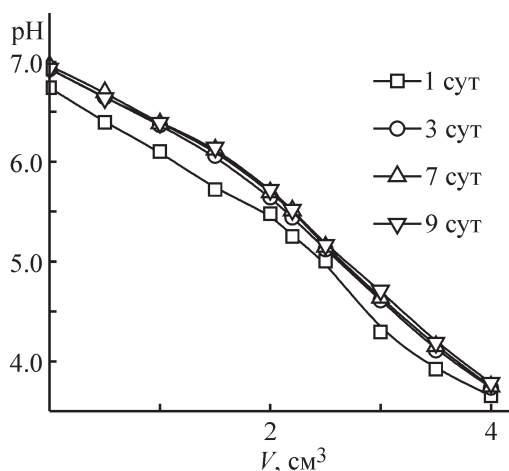


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования сульфозетилированного полиаминостирола со степенью модификации 0.5, зарегистрированные через разные промежутки времени.

$$\mu(\text{KCl}) = 0.04 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}, c(\text{HCl}) = 0.0075 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}.$$

Таблица 2

Значения констант ионизации аминогрупп в составе сульфэтилированных полиаминостеирилов с различными степенями замещения, $\mu(\text{KCl}) = 0.04$ моль·дм⁻³, $T = 22 \pm 2^\circ\text{C}$

Степень замещения	Величина pK_a , рассчитанная	
	по уравнению Гендерсона–Гассельбаха	по модели неэлектростатической адсорбции с использованием программы ProtoFit
0.5	6.0	6.43
0.7	6.1	6.33
1.0	6.3	5.66

Как ранее установлено на примере сульфэтилированного хитозана, уменьшение основности аминогрупп полимера с увеличением степени замещения приводит к возрастанию селективности извлечения ионов серебра(I) в присутствии меди(II) и других ионов переходных металлов [20]. Это связано с понижением устойчивости комплексов, образуемых в фазе сорбента, и, как следствие, дифференцированием его свойств по отношению к ионам металлов. Можно предположить, что увеличение степени сульфэтилирования полиаминостеирила также должно приводить к возрастанию селективности сорбции серебра(I).

Показано, что материалы на основе сульфэтилированных полиаминостеирилов со степенью замещения не более 0.7 селективно извлекают ионы меди(II) и серебра(I) из растворов сложного состава [13]. В настоящей работе охарактеризована селективность взаимодействия с этими же ионами сульфэтилированного полиаминостеирила со степенью замещения 1.0 (рис. 2). Как следует из представленных данных,

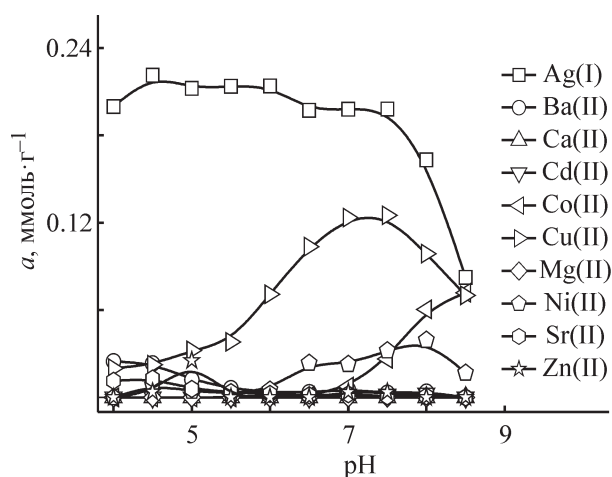


Рис. 2. Извлечение ионов металлов сульфэтилированным полиаминостеирилом со степенью модифицирования 1.0 при различных значениях pH.

Аммиачно-ацетатный буферный раствор, $c_0(\text{Me}) = 1 \cdot 10^{-4}$ моль·дм⁻³.

сорбент в максимальной степени извлекает ионы серебра(I), в несколько меньшей — ионы меди(II). Сорбция остальных ионов переходных и щелочно-земельных металлов является менее значительной. Однако согласно описанным в литературе [25] рядам селективности сильнокислотных ионообменников, эти ионы должны извлекаться такими материалами в большей степени, чем серебро(I), поскольку они имеют больший заряд. Тем не менее для СЭПАС эта закономерность не наблюдается. Это позволяет предположить, что высокая сорбция серебра(I) обеспечивается образованием его координационных соединений с участием функциональных групп полимера.

Анализ коэффициентов селективности $K_{\text{Ag/Cu}}$ (табл. 3) показывает, что увеличение степени сульфэтилирования полиаминостеирила приводит к увеличению селективности извлечения ионов серебра(I) по сравнению с медью(II). Ранее [20] аналогичная закономерность установлена для сорбентов на основе хитозана: при возрастании степени сульфэтилирования хитозана от 0.3 до 1.0 значения коэффициентов селективности увеличиваются от 1.3 до 20. С учетом того что в случае сульфэтилированного полиаминостеирила по сравнению с сульфэтилированным хитозаном значительно расширяется диапазон pH, соответствующий извлечению ионов серебра(I), следует заключить, что использование в качестве матрицы полиаминостеирила позволяет получить более эффективный сорбент для извлечения ионов серебра(I).

Принимая во внимание близкие значения pK_a аминогрупп в составе сульфэтилированного хитозана и сульфэтилированного полиаминостеирила, можно заключить, что более высокая селективность последнего не может быть объяснена только различиями в их кислотно-основных свойствах. Относительно низкая селективность сорбции серебра(I) по сравнению с медью(II) в случае производного хитозана, по-видимому, обусловлена наличием в составе хитозановой матрицы большого количества гидроксильных групп, которые участвуют в сорбции ионов меди(II). С уче-

Таблица 3

Влияние степени замещения сульфозетилированного полиаминостирола на его селективные свойства в аммиачно-ацетатном буферном растворе

Степень замещения	$K_{Ag(I)/Cu(II)}$ при pH					Литературный источник
	5.5	6.0	6.5	7.0	7.5	
0.5	33.0	35.1	23.3	33.2	11.1	[12]
0.7	33.9	69.1	68.1	45.6	7.5	[13]
1.0	213	268	11.5	8.3	7.4	Настоящая работа

том того что ионы металлов, как правило, координируют несколько функциональных групп сорбента, возможность эффективного связывания сорбентом ионов металла зависит также от способности полимерной матрицы к определенной пространственной ориентации функциональных групп.

Таким образом, установленная закономерность возрастания селективности сорбции СЭПАС серебра(I) по сравнению с медью(II) с увеличением степени его сульфозетилирования может быть объяснена несколькими факторами. Понижение основности аминогрупп в составе СЭПАС приводит к уменьшению устойчивости комплексов, образуемых ими с серебром(I) и медью(II), по сравнению с комплексами с участием таурина [22] и, как следствие, дифференцированию свойств сорбента по отношению к этим ионам. Кроме того, на селективные свойства СЭПАС

оказывает влияние состав и геометрия комплекса, образующегося на поверхности сорбента. В частности, для двухзарядных катионов переходных металлов можно предположить образование шестичленного хелатного комплекса с участием сульфо-, аминогрупп сорбента и иона металла. Комплекс такого строения с ионами переходных металлов, например с ионами никеля [26], образует таурин. В случае серебра(I), для которого характерно координационное число два, можно предположить образование комплексов линейного строения с участием аминогрупп одной или соседних полимерных цепей, формирование которых проще и, следовательно, эффективнее по сравнению с медью(II).

Кинетику сорбции ионов переходных и щелочно-земельных металлов СЭПАС 1.0 исследовали в статических условиях методом ограниченного объема при их совместном присутствии в растворе. Показано, что равновесие в системе раствор солей металлов–СЭПАС 1.0 устанавливается в течение 5 мин контакта фаз в случае серебра(I) и бария(II) и 30 мин в случае ионов меди(II) (рис. 3). На основании сравнения этих данных с ранее полученными для СЭПАС 0.5 и СЭПАС 0.7 [13] можно заключить, что степень сульфозетилирования не влияет на скорость установления равновесия сорбции.

Выводы

Разработанный способ получения N-2-сульфозетилированного полиаминостирола с высокой степенью замещения до 1.2 с использованием подхода «синтез в геле» позволяет значительно экономить как реагенты, так и воду, используемую в качестве растворителя. Увеличение степени замещения сорбента приводит к уменьшению основности аминогрупп, что положительно сказывается на возрастании коэффициента селективности сорбции ионов серебра(I) по отношению к ионам меди(II). Отсутствие дополнительных донорных функциональных групп в поли-

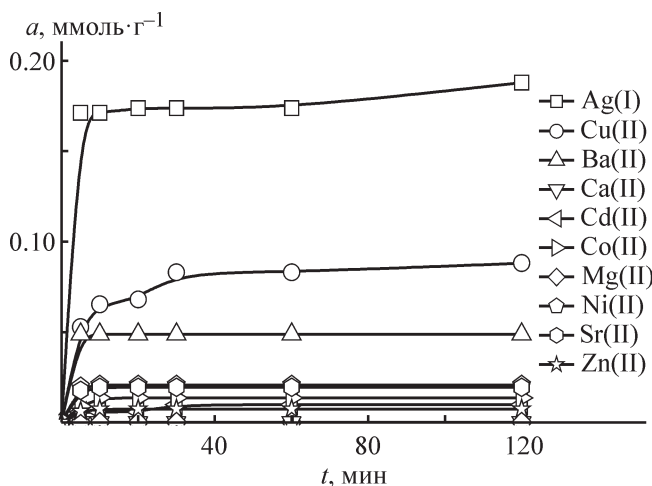


Рис. 3. Интегральные кинетические кривые сорбции ионов исследуемых металлов сульфозетилированным полиаминостиролом со степенью модифицирования 1.0, теоретически рассчитанные с использованием модели химической кинетики.

Аммиачно-ацетатный буферный раствор, pH 6.0, исходная концентрация ионов металлов $1 \cdot 10^{-4}$ моль·дм⁻³.

аминоэтиленгликолю по сравнению, например, с хитозаном создает существенное преимущество в использовании в качестве матрицы полиаминоэтиленгликоля для получения более эффективного сорбента для извлечения ионов серебра(I).

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 19-33-90081. Работа выполнена при финансовой поддержке постановления № 211 Правительства Российской Федерации, контракт № 02.А03.21.0006.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Алифханова Латифа Махир кызы,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8318-4639>
Мережникова Ольга Ивановна,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0857-1567>
Петрова Юлия Сергеевна, к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8282-5097>
Землякова Екатерина Олеговна,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6067-2509>
Пестов Александр Викторович, к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4270-3041>
Неудачина Людмила Константиновна, к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9837-9033>

Информация о вкладе авторов

Л. М. к. Алифханова исследовала селективность сорбции ионов металлов сульфэтилированными полиаминоэтиленгликолями, О. И. Мережникова изучила кислотно-основные свойства исследуемых сорбентов, Ю. С. Петрова исследовала кинетику сорбции ионов металлов исследуемыми сорбентами, Е. О. Землякова и А. В. Пестов синтезировали исследуемые сорбенты, Л. К. Неудачина рассчитала константы диссоциации с использованием программы ProtoFit, проанализировала литературные данные по теме исследования, сформулировала цели и задачи работы, Л. М. к. Алифханова и Л. К. Неудачина работали над текстом статьи. Все авторы участвовали в обсуждении результатов.

Список литературы

- [1] *Hong M., Wang X., You W., Zhuang Z., Yu Y.* Adsorbents based on crown ether functionalized composite mesoporous silica for selective extraction of trace silver // *Chem. Eng. J.* 2017. V. 313. P. 1278–1287. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.11.030>
- [2] *Zhang L., Zhang G., Wang S., Peng J., Cui W.* Sulfoethyl functionalized silica nanoparticle as an adsorbent to selectively adsorb silver ions from aqueous solutions // *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2017. V. 71. P. 330–337. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2017.01.001>
- [3] *Taheri R., Bahramifar N., Zarghami M. R., Javadian H., Mehraban Z.* Nanospace engineering and functionalization of MCM-48 mesoporous silica with dendrimer amines based on [1,3,5]-triazines for selective and pH-independent sorption of silver ions from aqueous solution and electroplating industry wastewater // *Powder Technol.* 2017. V. 321. P. 44–54. <http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2017.08.022>
- [4] *Hyk W., Kitka K.* Water purification using sponge like behaviour of poly (N-isopropylacrylamide) ferrogels. Studies on silver removal from water samples // *J. Environ. Chem. Eng.* 2018. V. 6. N 5. P. 6108–6117. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.09.027>
- [5] *Sedghi R., Shojaee M., Behbahani M., Nabid M. R.* Application of magnetic nanoparticles modified with poly(2-amino thiophenol) as a sorbent for solid phase extraction and trace detection of lead, copper and silver ions in food matrices // *RSC Adv.* 2015. V 5. N 83. P. 67418–67426. <https://doi.org/10.1039/c5ra11561b>
- [6] *Mahlangu T., Das R., Abia L. K., Onyango M., Ray S. S., Maity A.* 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. V. 360. P. 423–434. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.231>
- [7] *Zhang M., Zhang Y., Helleur R.* Selective adsorption of Ag⁺ by ion-imprinted O-carboxymethyl chitosan beads grafted with thiourea–glutaraldehyde // *Chem. Eng. J.* 2015. V. 264. P. 56–65. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.11.062>
- [8] *Hong T. T., Okabe H., Hidaka Y., Hara K.* Equilibrium and kinetic studies for silver removal from aqueous solution by hybrid hydrogels // *J. Hazard. Mater.* 2019. V. 365. P. 237–244. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.11.008>
- [9] *Yun J.-I., Bhattarai S., Yun Y.-S., Lee Y.-S.* Synthesis of thiourea-immobilized polystyrene nanoparticles and their sorption behavior with respect to silver ions in aqueous phase // *J. Hazard. Mater.* 2018. V. 344. P. 398–407. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.10.050>

- [10] Xiong C., Wang S., Zhang L., Li Y., Zhou Y., Peng J. Selective recovery of silver from aqueous solutions by poly (glycidyl methacrylate) microsphere modified with trithiocyanuric acid // *J. Mol. Liq.* 2018. V. 254. P. 340–348.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.01.129>
- [11] Behbahani M., Omidi F., Kakavandi M. G., Hesam G. Selective and sensitive determination of silver ions at trace levels based on ultrasonic-assisted dispersive solid-phase extraction using ion-imprinted polymer nanoparticles // *Appl. Organomet. Chem.* 2017. V. 31. N 11. ID e3758. <https://doi.org/10.1002/aoc.3758>
- [12] Петрова Ю. С., Алифханова Л. М. к., Неудачина Л. К., Нестеров Д. В., Мехяев А. В., Пестов А. В. Сульфоэтилированный полиаминостирол: синтез в геле и селективность сорбции ионов серебра(I) и меди(II) // *ЖПХ.* 2016. Т. 89. № 9. С. 1211–1216 [Petrova Y. 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 // *Russ. J. Appl. Chem.* 2016. V. 89. N 9. P. 1500–1505. <https://doi.org/10.1134/s1070427216090184>].
- [13] Alifkhanova L. M. k., Pestov A. V., Mekhaev A. V., Marchuk A. A., Bosenko S. N., Petrova Y. S., Neudachina L. K. Sulfoethylated polyaminostyrene — polymer ligand with high selective interaction with silver ions in multicomponent solutions // *J. Environ. Chem. Eng.* 2019. V. 7. N 1. ID 102846.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.102846>
- [14] Херринг Р. Хелатообразующие ионообменники. М.: Мир, 1971. С. 44.
- [15] Davies R. V., Kennedy J., Lane E. S., Willana J. L. Syntheses of metal complexing polymers. IV. Polymers containing miscellaneous functional groups // *J. Appl. Chem.* 1959. V. 9. P. 368–371.
<https://doi.org/10.1002/jctb.5010090705>
- [16] Katchalsky A., Spitnik P. Potentiometric titrations of polymethacrylic acid // *J. Polym. Sci.* 1947. V. 2. N 4. P. 432–446.
<https://doi.org/10.1002/pol.1947.120020409>
- [17] Turner B. F., Fein J. B. Protomit: A program for determining surface protonation constants from titration data // *Comp. Geosci.* 2006. V. 32. N 9. P. 1344–1356.
<https://doi.org/10.1016/j.cageo.2005.12.005>
- [18] Мархол М. Ионообменники в аналитической химии. Свойства и применение в неорганической химии. В 2 ч. Ч. 1. М.: Мир, 1985. С. 44–48.
- [19] Нудьга Л. А., Петрова В. А., Белькович А. Д., Петропавловский Г. А. Сравнительная реакционная способность целлюлозы, хитозана и хитин-глюканового комплекса в реакции сульфоэтилирования // *ЖПХ.* 2001. Т. 74. № 1. С. 138–142 [Nudga L. A., Petrova V. A., Belkovich A. D., Petropavlovskii G. A. Comparative study of reactivity of cellulose, chitosan, and chitin-glucan complex in sulfoethylation // *Russ. J. Appl. Chem.* 2001. V. 74. N 1. P. 145–148.
<https://doi.org/10.1023/A:1012776807384>].
- [20] Petrova Y. S., Pestov A. V., Usoltseva M. K., Neudachina L. K. Selective adsorption of silver(I) ions over copper(II) ions on a sulfoethyl derivative of chitosan // *J. Hazard. Mater.* 2015. V. 299. P. 696–701.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.08.001>
- [21] Полянский Н. Г., Горбунов Г. В., Полянская Н. Л. Методы исследования ионитов. М.: Химия, 1976. С. 144–163.
- [22] Петрова Ю. С., Неудачина Л. К. Потенциометрическое исследование комплексообразования таурина с ионами металлов // *ЖНХ.* 2013. Т. 58. № 1. С. 697–700. <https://doi.org/10.7868/S0044457X13050176> [Petrova Yu. S., Neudachina L. K. Potentiometric study of complexation between taurine and metal ions // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2013. V. 58. N 5. P. 617–620. <https://doi.org/10.1134/s0036023613050173>].
- [23] Alder R. W. Strain effects on amine basicities // *Chem. Rev.* 1989. V. 89. P. 1215–1223.
<https://doi.org/10.1021/cr00095a015>
- [24] Пестов А. В., Слепухин П. А., Чарушин В. Н. Хелатные комплексы меди и никеля с полидентатными N,O-лигандами: строение и магнитные свойства // *Успехи химии.* 2015. Т. 84. № 3. С. 310–333 [Pestov A. V., Slepukhin P. A., Charushin V. N. Copper and nickel chelate complexes with polydentate N,O-ligands: Structure and magnetic properties of polynuclear complexes // *Russ. Chem. Rev.* 2015. V. 84. N 3. P. 310–333.
<https://doi.org/10.1070/rcr4461>].
- [25] Irving H., Williams R. J. P. The stability of transition-metal complexes // *J. Chem. Soc.* 1953. N 0. P. 3192–3210. <https://doi.org/10.1039/JR9530003192>
- [26] Jiang Y.-M., Cai J.-H., Liu Z.-M., Liu X.-H. Potassium tris(2-aminoethanesulfonato-κ²N,O)nickelate(II) // *Acta Crystallogr. Sect E: Struct. Rep. Online.* 2005. V. 61. N 5. P. 878–880.
<https://doi.org/10.1107/s1600536805010846>