

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

Научная статья

УДК 669.223:543.422.3-74:665.58

<https://doi.org/10.20915/2077-1177-2022-18-2-57-71>



Селективная сорбция ионов серебра из водных растворов поли(Н-тиокарбамоил-3-аминопропилсилсесквиоксаном)

Е. А. Мельник^{a, b} , А. А. Сысолятина^b , А. С. Холмогорова^b , Л. К. Неудачина^b ,
В. А. Осипова^c , А. В. Пестов^c

^aУНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева», г. Екатеринбург, Россия, ea-melnik@mail.ru

^bУральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

^cИнститут органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

Аннотация: Накопление электронного мусора на поверхности земли приводит к загрязнению окружающей среды токсичными ионами металлов, что впоследствии наносит вред всем живым организмам. До сих пор во многих странах применяют гидрометаллургические или ручные методы извлечения ионов серебра из электронных отходов. Данные методы характеризуются неэкологичностью и высокой степенью токсичности, поэтому возникает необходимость внедрения новых экологически безопасных способов выделения ценных компонентов из объектов различного состава.

В настоящей статье предложен безвредный для окружающей среды способ извлечения ионов серебра из многокомпонентных систем с помощью поли(Н-тиокарбамоил-3-аминопропилсилсесквиоксана). Поверхность сорбента исследована методом ИК-Фурье-спектроскопии с применением приставки нарушенного полного внутреннего отражения. По данным элементного анализа, концентрация привитых тиомочевинных групп составляет 1,39 ммоль/г. Установлено, что данный сорбент способен количественно извлекать ионы серебра в диапазоне значений pH от 0 до 6 при концентрации ионов серебра в исходном растворе $1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, статическая сорбционная емкость по ионам серебра в условиях эксперимента достигает 1,22 ммоль/г. При проведении сорбции в динамическом режиме рассчитано значение динамической емкости до проскока – 0,046 ммоль/г и значение полной динамической емкости по ионам серебра – 0,132 ммоль/г. Наибольшая степень десорбции (71–78 %) достигается при использовании серноокислых растворов с градиентом концентрации тиомочевины.

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

Используемые сокращения: ТКАППСС – поли(Н-тиокарбамоил-3-аминопропилсилсесквиоксан); АППСС – 3-аминопропилполисилсесквиоксан; НПВО – нарушенного полного внутреннего отражения; ТМ – тиомочевина; СО – стандартные образцы

Ссылка при цитировании: Селективная сорбция ионов серебра из водных растворов поли(Н-тиокарбамоил-3-аминопропилсилсесквиоксаном) / Е. А. Мельник [и др.] // Эталоны. Стандартные образцы. 2022. Т. 18, № 2. С. 57–71 <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2022-18-2-57-71>

Статья поступила в редакцию 02.04.2022; одобрена после рецензирования 10.05.2022; принята к публикации 15.06.2022.

MODERN METHODS OF MATTERS AND MATERIALS ANALYSIS

Research Article

Selective Sorption of Silver Ions from Aqueous Solutions Using Poly(N-thiocarbamoyl-3-aminopropylsilsesquioxane)

Ekaterina A. Melnik^{a, b}  , Alexandra A. Sysolyatina^b , Anastasia S. Kholmogorova^b ,
Ludmila K. Neudachina^b , Victoria A. Osipova^c , Alexander V. Pestov^c 

^aUNIIM – Affiliated Branch of the D. I. Mendeleyev Institute for Metrology (UNIIM–VNIIM), Yekaterinburg, Russia
 ea-melnik@mail.ru

^bUral Federal University named after the first President of Russia B. N. Yeltsin (UrFU), Yekaterinburg, Russia

^cI. Ya. Postovsky Institute of Organic Synthesis of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (IOS UB RAS), Yekaterinburg, Russia

Abstract: The accumulation of electronic waste (e-waste) on the ground leads to environmental pollution with toxic metal ions, which subsequently harms all living organisms. Many countries still use hydrometallurgical or manual methods to extract silver ions from e-waste. These methods are unsustainable and highly toxic; therefore, it becomes necessary to introduce new environmentally compatible methods for separating valuable components from objects of various compositions. This article proposes an environmentally compatible method for the extraction of silver ions from multicomponent systems using poly(N-thiocarbamoyl-3-aminopropylsilsesquioxane). The sorbent surface was studied by Fourier-transform infrared spectroscopy using an attenuated total internal reflection accessory. The concentration of grafted thiourea groups is 1.39 mmol/g according to elemental analysis. It has been determined that this sorbent is capable of quantitatively extracting silver ions in the pH range from 0 to 6 at a concentration of silver ions in the initial solution of $1 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³; the static sorption capacity for silver ions under experimental conditions reaches 1.22 mmol/g. When sorption is carried out in dynamic mode, the value of the dynamic capacity before breakthrough is 0.046 mmol/g, and the value of the total dynamic capacity for silver ions is 0.132 mmol/g. The highest desorption (71–78 %) is achieved using sulfuric acid solutions with a thiourea concentration gradient.

Keywords: solid-phase extraction, selective extraction, sorption column, metal separation, concentration, functional materials, polysilsesquioxane, thiourea, thiocarbamide, silver, sol-gel method, electronic waste

Abbreviations used in the article: TCAPPSS – poly(N-thiocarbamoyl-3-aminopropylsilsesquioxane); APPSS – 3-amino propylpolysilsesquioxane; ATR – frustrated total internal reflection; TM – thiourea; CRM – certified reference materials

For citation: Melnik E. A., Sysolyatina A. A., Kholmogorova A. S., Neudachina L. K., Osipova V. A., Pestov, A. V. Selective Sorption of Silver Ions from Aqueous Solutions Using поли(Н-тиокарбамоил-3-аминопропилсилсесквиоксаном). *Measurement Standards. Reference Materials*. 2022;18(2):57–71. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2022-18-2-57-71> (In Russ.).

The article was submitted 02.04.2022; approved after reviewing 10.05.2022; accepted for publication 15.06.2022.

Введение

В настоящее время актуален вопрос о сокращении добычи благородных металлов из руд и развитие направления извлечения металлов из вторичного сырья, например, электронных отходов [1]. В некоторых странах переработка электронных отходов реализуется ручным

способом, который подвергает большой опасности работников предприятия. Антропогенные факторы, такие как свалки электронного оборудования, эксплуатация транспортных средств, приводят к накоплению благородных металлов в объектах экосистемы [2–4], что также негативно сказывается на здоровье человека [5–7].

Для минимизации экологических рисков разрабатываются новые методики сорбционного извлечения аналитов с использованием комплексообразующих сорбентов. Отличительными чертами данного метода по сравнению с выщелачиванием и жидкостной экстракцией является замена токсичных растворителей экологически безопасными и низкий расход реагентов. Немаловажным является возможность получения сорбционных материалов с заданной структурой привитых групп, степенью функционализации и пористости. Круг сорбентов, применяемых для извлечения ионов серебра, отличается присутствием в составе функциональных групп донорных атомов серы, что обусловлено высоким сродством к исследуемому аналиту.

Тиомочевина образует устойчивые комплексные соединения с ионами серебра ($\log \beta_4 = 13,57$) [8], поэтому она активно используется научными группами в качестве модификатора при синтезе сорбционных материалов. Получены сорбенты на основе полистирола [9, 10], хитозана [11–13] и промышленно выпускаемых смол типа Amberlite, Purolite и др. [14, 15]. В работе [16] предложен метод синтеза сорбента на основе опилок *сосны обыкновенной*. Проведенные авторами сорбционные исследования подтверждают, что тиокарбамоилированные сорбенты применимы для извлечения и концентрирования ионов серебра из растворов сложного состава.

Природа матрицы является основополагающим фактором при определении области применения сорбента. В ряде случаев наличие органической матрицы способствует восстановлению ионов благородных металлов до металлического состояния путем сжигания сорбента в печи после стадии сорбции [16–18]. Однако такие материалы характеризуются нестабильностью химической связи между матрицей и функциональной группой; в растворах с $\text{pH} < 1$ может происходить разрушение структуры сорбента [9, 12].

В настоящей работе исследованы свойства сорбента на полисилсесквиоксановой матрице. Помимо сорбционного концентрирования [19], данная группа материалов зарекомендовала себя в катализе [20] и фармации [21] благодаря своим исключительным свойствам, таким как термическая, химическая и механическая стабильность, нетоксичность и высокая степень функционализации органическими фрагментами [22–24].

С учетом того факта, что применяемые во многих странах гидрометаллургические или ручные методы извлечения ионов серебра из электронных отходов пагубно воздействуют на окружающую среду и имеют высокую степень токсичности, авторами была поставлена цель – определение условий количественной сорбции

ионов серебра из многокомпонентных водных растворов поли(*N*-тиокарбамоил-3-аминопропилсилсесквиоксаном) (ТКАППСС).

Материалы и методы

Реактивы

AgNO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NH_4SCN , тиомочевина, толуол, хлороформ квалификации «х. ч.»; HNO_3 , H_2SO_4 , CH_3COOH , NH_3 квалификации «ос. ч.»; 3-аминопропилтриэтоксисилан фирмы AlfaAesar (98 %, США), тетраэтоксисилан фирмы AlfaAesar (98 %, США), этанол «Константа-Фарм М» (95 %, Россия).

Оборудование

ИК-спектры исследуемого сорбента получали на ИК-Фурье спектрометре «Nicolet 6700» (Thermo Scientific, США) с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения с алмазным кристаллом в диапазоне $4000\text{--}450\text{ см}^{-1}$. Кислотность растворов контролировали на иономере И-160МИ, оснащенный стеклянным комбинированным электродом ЭСК-10601/7. Для взятия точных навесок реагентов использовали аналитические весы Acculab ALC (Sartorius, Германия). Определение концентрации ионов металлов в растворах методом пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии осуществляли на спектрометре Solaar M6 (Thermo Scientific, США). Микрофотографии сорбента получены на сканирующем электронном микроскопе SEM (ZEISS, Германия).

Синтез поли(*N*-тиокарбамоил-3-аминопропилсилсесквиоксана)

К смеси 24,96 г тетраэтоксисилана и 13,26 г 3-аминопропилтриэтоксисилана при перемешивании добавляли $5,94\text{ см}^3$ дистиллированной воды ($T = 0^\circ\text{C}$). Образованный гель измельчали, промывали этанолом 8 раз порциями по 25 см^3 . Полученный 3-аминопропилполисилсесквиоксан (АППСС) сушили при 70°C до постоянной массы. К $5,01\text{ г}$ ($0,0173\text{ моль}$) АППСС добавляли $2,63\text{ г}$ ($0,0346\text{ моль}$) тиоцианата аммония и тщательно перетирали получившуюся смесь, после чего выдерживали 2 часа при температуре 150°C . Продукт охлаждали, измельчали, промывали водой 5 раз порциями по 100 см^3 и 1 раз порцией этанола 50 см^3 , далее сушили при 25°C до постоянной массы.

Подготовка сорбента к сорбции

Для протонирования функциональных групп ТКАППСС навеску сорбента вымачивали в 0,01 моль/дм³ азотной кислоте в течение 30–60 минут. Далее смесь фильтровали, используя фильтр «синяя лента», до тех пор, пока реакция среды промывных вод по универсальной индикаторной бумаге не стала нейтральной. Сорбент оставляли сушиться на фильтре при комнатной температуре до постоянной массы. Сорбент считался высушенным, когда значения двух последовательных взвешиваний с интервалом в 2 часа отличались не более чем на 0,01 %. Высушенный сорбент просеивали через калиброванные сита, получая три фракции с разным диаметром зерна (d): $0,125 > d > 0,100$ мм; $0,100 > d > 0,071$ мм; $d < 0,071$ мм.

Приготовление модельного раствора

Состав модельного раствора, используемый в процессе сорбции, представлен в табл. 1.

Исследование влияния кислотности среды на сорбцию ионов металлов в статическом режиме

На аналитических весах в сухие конические колбы помещали навески сорбента ($d < 0,071$ мм) массой 0,0100 г. Далее приливали 50,0 см³ модельного раствора и оставляли системы при постоянном перемешивании на 24 часа. Далее смесь фильтровали через фильтр «синяя лента», собирая фильтрат в заранее подготовленную чистую химическую посуду.

Проведение сорбции в динамическом режиме

Модельный раствор пропускали через концентрационный патрон ДИАПАК (диаметр 0,5 см, высота 2,0 см), заполненный 0,1000 г сорбента ($0,125 > d > 0,100$ мм, высота сорбционного слоя 5 мм) со скоростью 2 см³/мин. Фильтрат собирали порциями по 15 см³ в заранее подготовленную чистую химическую посуду.

Определение концентрации ионов металлов методом атомно-абсорбционной спектроскопии

Концентрацию ионов металлов в растворах до и после сорбции определяли на атомно-абсорбционном спектрометре (ААС) методом градуировочного графика. Установление и контроль стабильности градуировочных характеристик проводили с использованием стандартных образцов (СО) утвержденных типов, представленных в табл. 2.

Условия спектрального анализа: расход ацетилена – 1,2 дм³/мин; параллельных измерений – 3; время каждого измерения – 4,0 с; ток лампы – 50 %; без фоновой компенсации. Для определения содержания ионов металлов в растворе использовали длины волн: для серебра – 328,1 нм, меди – 324,8 нм, никеля – 232,0 нм, кобальта – 240,7 нм, кадмия – 228,8 нм, цинка – 213,9 нм, кальция – 422,7 нм, магния – 285,2 нм, свинца – 217,0 нм, марганца – 279,5 нм, железа – 248,3 нм. Ширину поглощающего слоя выбирали в зависимости от необходимого интервала концентраций.

Таблица 1. Состав модельного раствора
Table 1. The composition of the model solution

Реактивы для регулирования уровня pH	pH раствора	Ионы металлов*
HNO ₃	0	Ag ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Ni ²⁺ , Co ²⁺ , Pb ²⁺ , Cd ²⁺ , Zn ²⁺ , Mn ²⁺ , Cu ²⁺ , Fe ³⁺
	1	
	2	
Аммиачно-ацетатный буферный раствор	3	
	4	
	5	
	6	Ag ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Ni ²⁺ , Co ²⁺ , Pb ²⁺ , Cd ²⁺ , Zn ²⁺ , Mn ²⁺ , Cu ²⁺
	7	
	8	

*концентрация каждого иона металла в растворе составляла $1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³

Таблица 2. Стандартные образцы утвержденных типов

Table 2. Certified reference materials

Номер ГСО	Наименование СО	Производитель
ГСО 8204–2002	СО состава раствора ионов серебра	ООО «УЗХП»
ГСО 7681–99	СО состава водного раствора ионов магния	ООО «ЭКРОСХИМ»
ГСО 7268–96	СО состава раствора ионов кобальта	ООО «УЗХП»
ГСО 7835–2000	СО состава водного раствора ионов железа (III) (НК-ЭК)	ООО «ЭКРОСХИМ»
ГСО 7255–96	СО состава раствора ионов меди (II)	ООО «УЗХП»
ГСО 7265–96	СО состава раствора ионов никеля	ООО «УЗХП»
ГСО 7875–2000	СО состава раствора ионов марганца (II) (НК-ЭК)	ООО «ЭКРОСХИМ»
ГСО 8065–94	СО состава водных растворов ионов кальция (комплект № 19К)	ООО «ЦСОВВ»
ГСО 7256–96	СО состава раствора ионов цинка	ООО «УЗХП»
ГСО 7874–2000	СО состава раствора ионов кадмия (НК-ЭК)	ООО «ЭКРОСХИМ»
ГСО 7877–2000	СО состава раствора ионов свинца (НК-ЭК)	ООО «ЭКРОСХИМ»

Результаты и обсуждение

Результаты

Методом ИК-Фурье-спектроскопии с применением приставки НПВО подтверждена структура сорбента и характер связей атомов (см. рис. 1).

Соотношение аминопропильных групп к привитым тиокарбамидным рассчитано из данных элементного анализа. Найдено: С – 11,36 %; Н – 3,91 %; N – 5,26 %; S – 4,46 %, сухой остаток – 65,89 %. Вычислено: $(\text{SiO}_{1.5})_{7.9}(\text{CO})_{0.7}(\text{H}_2\text{O})_{1.3}(\text{OH})_{6.3}((\text{CH}_2)_3\text{NH}_2)_{0.7}((\text{CH}_2)_3\text{NH})$

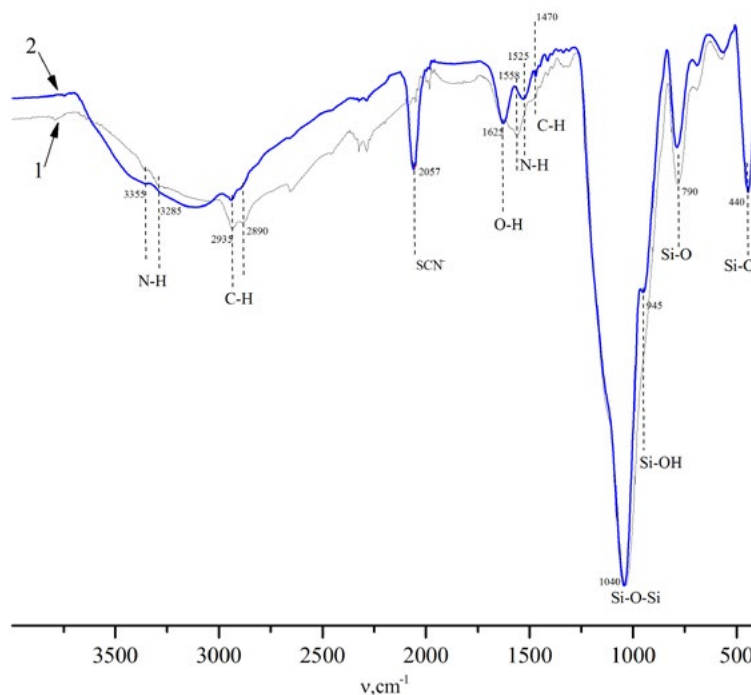


Рис. 1. ИК-спектр 3-аминопропилполисилсесквиоксана до (1) и после (2) модифицирования тиоцианатом аммония

Fig. 1. IR spectrum of 3-aminopropylpolysilsesquioxane before (1) and after (2) modification with ammonium thiocyanate

(CSNH₂)), C – 11,35%; H – 3,30%; N – 5,26%; S – 4,46%; Si – 30,84%. Согласно результатам исследований методами ИК-спектроскопии и элементного анализа, подтверждена структура полученного силсесквиоксана (см. рис. 2).

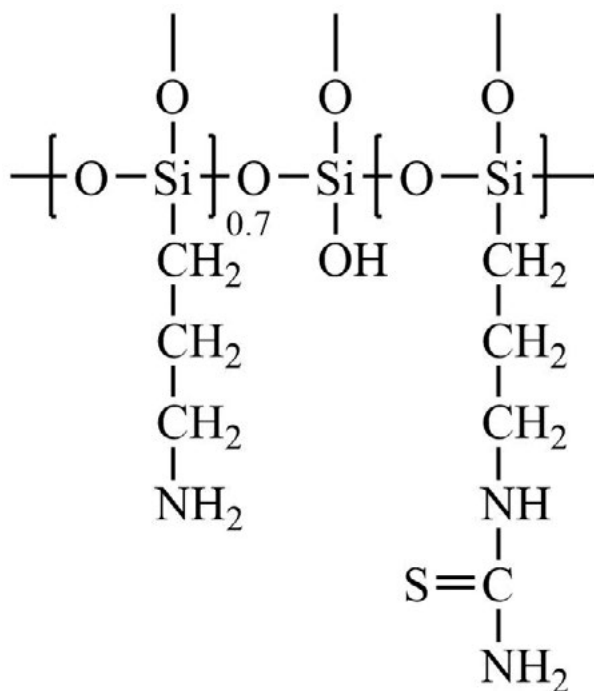


Рис. 2. Структурная формула поли(N-тиокарбамоил-3-аминопропилсилсесквиоксана)

Fig. 2. Structural formula of poly(N-thiocarbamoyl-3-aminopropylsilsesquioxane)

Обсуждения

Синтез сорбента осуществляли в две стадии. На первой стадии по золь-гель технологии осуществляли формирование полисилсесквиоксановой матрицы с аминопропильными группировками (АППСС). На второй стадии проводили модифицирование АППСС путем твердофазного взаимодействия с модифицирующим агентом.

Оценку эффективности модифицирования осуществляли по изменению интенсивности полос поглощения в ИК-спектрах АППСС до и после модифицирования. В области 440–1300 см⁻¹ наблюдается ряд полос характеризующий сформированную структуру сорбента (см. рис. 1) [25–28]: Полоса поглощения при 945 см⁻¹ соответствует валентным колебаниям связи Si–OH, при 790 см⁻¹ – симметричным валентным колебаниям связи Si–O, при 440 см⁻¹ – деформационным колебаниям Si–O, широкая полоса поглощения при 1000–1100 см⁻¹ – валентным колебаниям Si–O–Si. Совпадение спектров

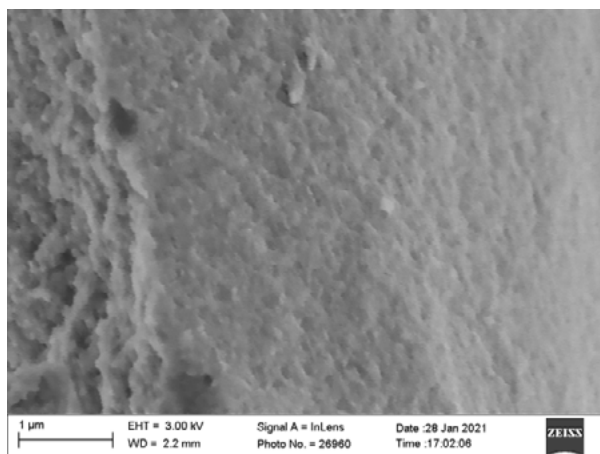
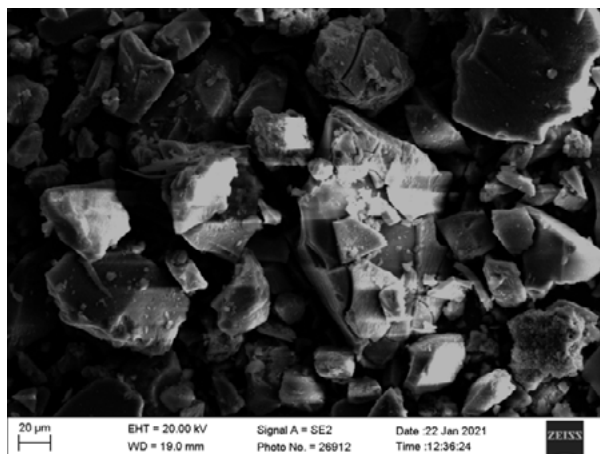
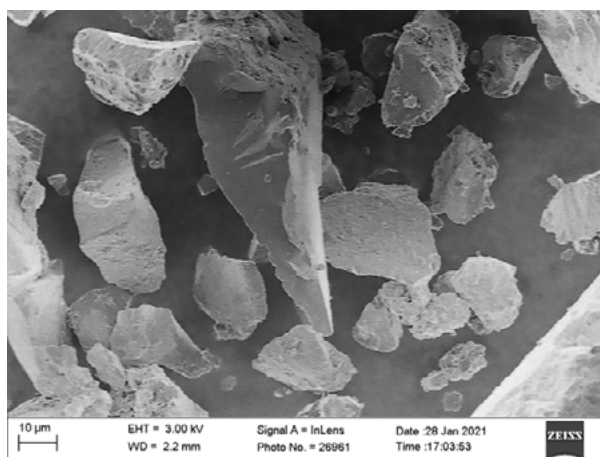


Рис. 3. Микрофотографии поли(N-тиокарбамоил-3-аминопропилсилсесквиоксана)

Fig. 3. The micrographs of poly(N-thiocarbamoyl-3-aminopropylsilsesquioxane)

АППСС до и после модифицирования в данной области характеризует выбранную матрицу как термически устойчивую в пределе 150 °С.

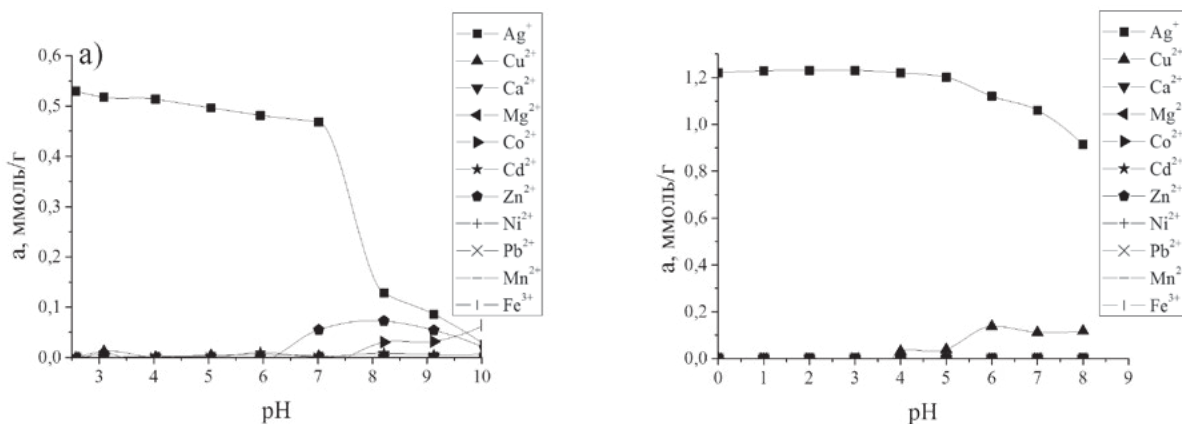


Рис. 4. Влияние значения pH раствора на сорбцию ионов металлов; $g_{\text{сорбента}} = 0,1000$ г; $d < 0,071$ мм;
а) $C_{\text{Me}}^{z+} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³; б) $C_{\text{Ag}^+} = 4 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³; $C_{\text{Cu}^{2+}} = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³; $C_{\text{Me}}^{z+} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³

Fig. 4. The solution pH value influence over the sorption; $g_{\text{сорбент}} = 0,1000$ g; $d < 0,071$ mm;
а) $C_{\text{Me}}^{z+} = 1 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³; б) $C_{\text{Ag}^+} = 4 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³; $C_{\text{Cu}^{2+}} = 2 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³; $C_{\text{Me}}^{z+} = 1 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³

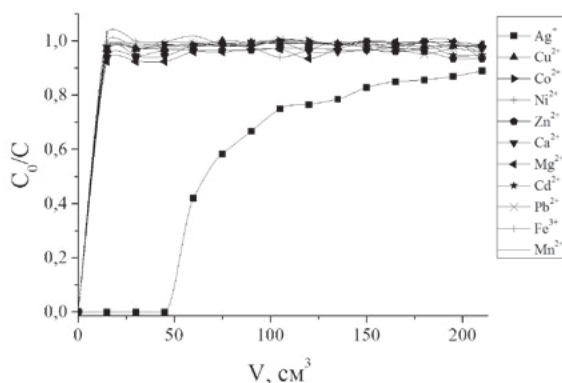


Рис. 5. Динамические выходные кривые сорбции ионов металлов в условиях конкурентной сорбции. Азотная кислота, pH 1,0; $g_{\text{сорбента}} = 0,1000$ г; $0,125 > d > 0,100$ мм;
 $C_{\text{Me}}^{z+} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³

Fig. 5. Dynamic output curves for sorption of metal ions under the conditions of competitive sorption.

Nitric acid, pH 1,0; $g_{\text{сорбент}} = 0,1000$ g;
 $0,125 > d > 0,100$ mm; $C_{\text{Me}}^{z+} = 1 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³

Полоса поглощения при 1625 см⁻¹ соответствует деформационным колебаниям связанной на поверхности воды. Поглощение при 2935 см⁻¹, 2890 см⁻¹ и 1470 см⁻¹ соответствуют симметричным, ассиметричным валентным колебаниям и ассиметричным деформационным колебаниям связей С–Н и подтверждают формирование пропиленовых группировок на матрице [28, 30, 31].

Изменение интенсивности полос при 3355 см⁻¹, 3285 см⁻¹ и 1558 см⁻¹, 1525 см⁻¹ соответствующих валентным и деформационным колебаниям N–H в спектрах до и после модифицирования АППСС, а также возникновение полосы при 2055 см⁻¹ соответствующей

SCN- в спектре конечного сорбента подтверждают процесс модифицирования аминогруппы АППСС тиоцианатом аммония. Характеристическая полоса поглощения связи C=S перекрывается с широкой полосой поглощения полисилсеквиоксановой матрицы в интервале 1050–1300 см⁻¹ [29], что не представляет возможности ее отдельной идентификации (см. рис. 1).

Массовую долю элементов С, Н и N определяли с помощью элементного анализатора «CHN» модель PE2400, серия II (Perkin Elmer Instruments, США) по методике измерений массовой доли углерода, водорода и азота в органических соединениях методом газовой хроматографии на автоматическом анализаторе «CHN» модель PE2400, серия II (Perkin Elmer Instruments, США). Массовую долю серы определяли согласно методике определения массовой доли серы в органических соединениях методом барийметрического титрования, массовую долю кремния рассчитывали из сухого остатка, определенного гравиметрическим методом согласно методике «Определение массовой доли углерода и водорода в органических соединениях методом экспресс-гравиметрии».

Из результатов элементного анализа сорбента рассчитана концентрация привитых тиокарбамидных групп – 1,39 ммоль/г, что соответствует степени модифицирования аминогрупп на 65%. Как следует из полученных данных не все аминогруппы подвергаются модифицированию, что обусловлено недоступностью части аминогрупп для взаимодействия с тиоцианатом аммония в твердофазной реакции из-за их локализации во внутреннем объеме АППСС.

Снятые с помощью сканирующего электронного микроскопа микрофотографии поверхности сорбента

позволили сделать вывод, что частицы ТКАППСС состоят из агломератов с субмикронным размером и имеют неправильную форму с четко выраженными ребрами; размеры частиц соизмеримы с размером внутриагломератных пор (см. рис. 3).

Установлено, что ТКАППСС обладает высокой селективностью по отношению к ионам серебра при сорбции из растворов в присутствии ионов s-, p-, d-металлов при значениях pH от 0 до 6 (см. рис. 4). Кроме того, в указанном интервале показателя кислотности среды происходит количественное извлечение ионов серебра. Проведение сорбции в слабощелочных растворах приводит к незначительному извлечению ионов меди, кобальта и цинка.

Для определения значения pH, соответствующего наибольшей степени сорбции ионов серебра, увеличили концентрацию аналита в модельном растворе в 4 раза ($C_{Ag^+} = 4 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³). Горизонтальный участок сорбционной кривой, наблюдаемый на рис. 4а при pH от 0 до 6, воспроизводится и на рис. 4б. Значение сорбционной емкости ТКАППСС по ионам серебра в указанном диапазоне pH составило $(1,22 \pm 0,10)$ ммоль/г.

В табл. 3 приведены значения сорбционных емкостей для различных тиокарбамоилированных сорбентов.

Представленные на рис. 4 результаты доказывают проявление высокого сродства ионов серебра к поверхности ТКАППСС. Например, аминированные полисилоксаны [35] не способны избирательно извлекать ионы серебра из растворов сложного состава. Закрепление на поверхности сорбента тиокарбамидных групп позволяет получить комплексобразующие материалы, способные извлекать ионы серебра за счет связывания их атомами азота и серы функциональных групп, что приводит к резкому повышению сорбционных параметров.

При использовании тиокарбамоилированных полистирольных наночастиц [9] для извлечения ионов серебра из водопроводной воды, содержащей ионы щелочных и щелочноземельных ионов металлов, установлено, что концентрация сопутствующих ионов металлов оказывает существенное влияние на сорбционные характеристики сорбента. Наибольшее влияние на селективность сорбции ионов серебра оказывают ионы меди [9].

В работах [9,12] степень извлечения ионов серебра на тиокарбамоилированных полистирольных

Таблица 3. Сорбционные емкости тиокарбамоилированных сорбентов
Table 3. Sorption capacity of thiocarbamoylated sorbents

Сорбент (матрица / модификатор)	Сорбционная емкость, ммоль/г	Условия сорбции	Фоновый электролит	pH максимального извлечения ионов серебра	Источник
Полистирол / тиомочевина	1,76	pH 6 статическая сорбция	HNO ₃	6	[9]
Поливиниловый спирт / тиомочевина	0,62	pH 5 статическая сорбция	HNO ₃	5	[33]
Хитозановая смола / тиомочевина	3,77	300 об/мин, 12 ч, 25 °C, pH 4 статическая сорбция	HNO ₃	4	[12]
Полистирольная смола / тиомочевина	1,25	pH 1, 30 °C статическая сорбция	HNO ₃	1,0–1,5	[10]
Магнитные гранулы летучей зола / полидопаминовое покрытие, тиомочевина	0,88	pH 5, 30 °C статическая сорбция	Нет данных	5	[34]
ТКАППСС	1,22	25 °C, pH 1 статическая сорбция	HNO ₃	0–6	Настоящая работа
	0,132	25 °C, pH 1 динамическая сорбция			

наночастицах и хитозане при $\text{pH} < 4$ незначительная, что указывает на протекание конкурирующего процесса – протонирования поверхностных функциональных групп в растворах с высокой кислотностью. Высокая степень извлечения ионов металла на ТКАППСС в сильноокислой среде свидетельствует о том, что протонирование функциональных групп не оказывает существенное влияние на комплексообразование. Горизонтальный участок на зависимости $\alpha = f(\text{pH})$ наблюдается и для тиокарбамоилированного хитозана [13] при pH от 4 до 6, но он заметно более узкий, чем для ТКАППСС.

Сорбцию ионов металлов в динамическом режиме проводили при разных скоростях пропускания сорбционных растворов: $2 \text{ см}^3/\text{мин}$, $4 \text{ см}^3/\text{мин}$, $6 \text{ см}^3/\text{мин}$. Степень извлечения ионов серебра при скоростях $2 \text{ см}^3/\text{мин}$ и $4 \text{ см}^3/\text{мин}$ одинакова, проскок ионов металла наблюдается после пропускания 50 см^3 сорбционного раствора (см. рис. 5). Определено значение динамической сорбционной емкости сорбента до проскока по ионам серебра – $(0,046 \pm 0,006) \text{ ммоль/г}$ и значение полной динамической емкости – $(0,132 \pm 0,022) \text{ ммоль/г}$.

Значения статической и динамической сорбционной емкости существенно отличаются, это закономерно и обусловлено несколькими причинами. Во-первых, в динамическом режиме сорбционного эксперимента использовали сорбент с большим диаметром частиц по сравнению со статическими условиями для того, чтобы избежать возможного засорения пор фильтра, находящегося в патроне. При увеличении размера зерна сорбента происходит уменьшение удельной поверхности материала; как следствие, уменьшается количество функционально-аналитических групп на поверхности матрицы и снижается степень извлечения аналита. Во-вторых, низкая степень извлечения ионов серебра может быть обусловлена низкой скоростью комплексообразования с поверхностными группами сорбента. В отличие от динамического варианта сорбции, который характеризуется низкими временными затратами (2–3 часа), статический режим предполагает выдерживание сорбента в растворе достаточно длительное время (24 часа). Увеличение времени контакта фаз приводит к наиболее полному извлечению ионов металла.

При скорости пропускания $6 \text{ см}^3/\text{мин}$ в значительной мере уменьшается сорбция аналита, проскок ионов серебра наблюдается уже во второй порции фильтрата. На основании экспериментальных данных определены условия количественного извлечения ионов серебра на ТКАППСС: скорость пропускания сорбционного раствора – $2\text{--}4 \text{ см}^3/\text{мин}$; масса сорбента – $0,1000 \text{ г}$;

концентрация серебра (I) – $1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$, концентрация других ионов металлов – $2 \div 8 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$.

Большое практическое значение имеют регенерационные свойства сорбента. Для их оценки проводили десорбцию сорбированных ионов серебра с использованием элюентов различного состава (табл. 4), скорость пропускания растворов через патрон с сорбентом – $1 \text{ см}^3/\text{мин}$.

Наибольшая степень элюирования (71–78 %) достигается при использовании сернокислых растворов с градиентом концентрации тиомочевины (см. табл. 4). Повышение (до 75°C) и понижение (до 15°C) температуры элюента отрицательно сказывается на степени десорбции иона металла. Использование растворов тиомочевины, соляной кислоты, азотной кислоты, тиосульфата натрия обеспечивает элюирование свыше 95 % сорбированных ионов серебра в [19, 21, 22], однако, в данных работах сорбция ионов серебра из кислых растворов близка к нулю, что не происходит в случае ТКАППСС.

При осуществлении повторных циклов сорбции-десорбции происходит ухудшение сорбционных свойств сорбента, что может быть связано с уменьшением свободных тиомочевинных групп, вследствие незначительной десорбции ионов серебра. Другая причина – разрушение тиомочевинных фрагментов или разрыв связи между матрицей и функциональной группой при использовании агрессивных сред (азотная, серная кислота), что доказано в работе [9].

Пропускание раствора тиоцианата аммония после стадии десорбции приводит к восстановлению сорбционных свойств ТКАППСС, возможно, за счет образования на поверхности новых тиомочевинных фрагментов вследствие реакции между аминопропильными группами и тиоцианатом аммония.

Заключение

По результатам проведенных исследований установлено, что синтезированный по золь-гель технологии ТКАППСС – это высокоселективный сорбент, пригодный для количественного извлечения серебра (I) в условиях конкурентной сорбции в широком диапазоне pH . Использование сернокислых растворов тиомочевины различных концентраций, последовательно пропущенных через патрон с сорбентом, позволяет десорбировать свыше 70 % сорбированных ионов серебра с поверхности сорбента. Полученные результаты позволяют говорить о возможности применения синтезированного сорбента для извлечения ионов серебра из многокомпонентных систем без нанесения существенного вреда экосистеме.

Таблица 4. Результаты исследования десорбции ионов серебра с поверхности сорбента
Table 4. The results of studying silver ions desorption from the sorbent surface

Объем элюента	Состав элюента	R, %	Σ R, %
20 см ³	1 моль/дм ³ H ₂ SO ₄ (75 °С)	32,7	74,4
10 см ³	1 моль/дм ³ H ₂ SO ₄ и 0,5 % ТМ (75 °С)	35,0	
10 см ³	1 моль/дм ³ H ₂ SO ₄ и 0,5 % ТМ (75 °С)	4,6	
20 см ³	1 моль/дм ³ H ₂ SO ₄ и 5,0 % ТМ (75 °С)	2,1	
20 см ³	1 моль/дм ³ HNO ₃ (25 °С)	0,2	72,2
20 см ³	1 моль/дм ³ H ₂ SO ₄ (25 °С)	0,5	
10 см ³	1 моль/дм ³ H ₂ SO ₄ и 0,5 ТМ (25 °С)	67,2	
10 см ³	1 моль/дм ³ H ₂ SO ₄ и 0,5 ТМ (75 °С)	2,7	
20 см ³	1 моль/дм ³ H ₂ SO ₄ и 5,0 ТМ (75 °С)	1,6	
10 см ³	1 моль/дм ³ H ₂ SO ₄ и 0,5 ТМ (40 °С)	74,3	78,1
10 см ³	1 моль/дм ³ H ₂ SO ₄ и 0,5 ТМ (40 °С)	2,5	
20 см ³	1 моль/дм ³ H ₂ SO ₄ и 5,0 ТМ (40 °С)	1,3	
20 см ³	1 моль/дм ³ H ₂ SO ₄ (25 °С)	0,1	78,0
10 см ³	1 моль/дм ³ H ₂ SO ₄ и 0,5 ТМ (25 °С)	68,7	
10 см ³	1 моль/дм ³ H ₂ SO ₄ и 0,5 ТМ (25 °С)	1,5	
20 см ³	1 моль/дм ³ H ₂ SO ₄ и 5,0 ТМ (25 °С)	7,7	
10 см ³	1 моль/дм ³ H ₂ SO ₄ и 0,5 ТМ (15 °С)	27,3	43,2
10 см ³	1 моль/дм ³ H ₂ SO ₄ и 1,0 ТМ (15 °С)	12,5	
20 см ³	1 моль/дм ³ H ₂ SO ₄ и 5,0 ТМ (15 °С)	3,4	

Примечание: ТМ – тиомочевина; R – степень десорбции

Благодарности: Выражаем благодарность за финансирование исследований Министерству науки и высшего образования Российской Федерации (проект Уральского федерального университета им. первого Президента России Б. Н. Ельцина в рамках программы «Приоритет-2030»).

Получение и аттестация сорбента осуществлялась в рамках государственного задания Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органического синтеза им. И. Я. Постовского Уральского отделения РАН (AAAA-A19-119012490006-1).

Acknowledgments: The research funding from the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Ural Federal University project within the Priority-2030 Program) is gratefully acknowledged.

Producing and certification of the sorbent was carried out as a part of the state assignment of the I. Ya. Postovsky Institute of Organic Synthesis of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (AAAA-A19-119012490006-1).

Вклад соавторов: Мельник Е. А. – проведение исследования, в частности, проведение экспериментов, сбор данных, написание чернового варианта статьи, подготовка, создание опубликованной работы, внесение замечаний и исправлений, включая этапы до или после публикации работы. Сысолятина А. А. – подготовка, создание опубликованной работы, в частности, визуальных материалов, проведение исследовательских работ. Холмогорова А. С. – разработка методологии исследования, проверка и редакция текста

статьи, контроль планирования и выполнения исследовательской деятельности, в том числе наставничество. Неудачина Л. К.— определение замысла исследования; формулировка общих исследовательских целей и задач, контроль планирования и выполнения исследовательской деятельности, в том числе наставничество. Осипова В. А. и Пестов А. В.— синтез и аттестация исследуемого сорбента.

Contribution of the authors: Melnik E. A.— research work, experimentation, data collection, writing the draft article, preparation and creation of the published work, making comments or corrections, including stages before or after publication of the work. Sysolyatina A. A.— preparation and creation of the published work (visual materials),

research work. Kholmogorova A. S.— development of research methodology, text revision and editing, control and responsibility for the planning and implementation of research activities, including mentoring. Neudachina L. K.— development of the research concept, general research purposes and objectives formulation, control and responsibility for the planning and implementation of research activities, including mentoring. Osipova V. A. and Pestov A. V.— synthesis and certification of the sorbent studied.

Конфликт интересов: Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Conflict of interest: The authors declare no conflicts of interests.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Metals in e-waste: Occurrence, fate, impacts and remediation technologies / S. C. Chakraborty [et al.] // *Process Safety and Environmental Protection*. 2022. Vol. 162. P. 230–252. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2022.04.011>
2. Characterization, recovery opportunities, and valuation of metals in municipal sludges from U. S. Wastewater treatment plants nationwide / P. Westerhoff [et al.] // *Environmental Science & Technology*. 2015, Vol. 49, no. 16. P. 9479–9488. <https://doi.org/10.1021/es505329q>
3. Dutta D., Goel S., Kumar S. Health risk assessment for exposure to heavy metals in soils in and around E-waste dumping site // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2022. Vol. 10, no. 2. P. 107269. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107269>
4. Has the question of e-waste opened a Pandora's box? An overview of unpredictable issues and challenges / B. Bakhiyi [et al.] // *Environment International*. 2018. Vol. 110. P. 173–192. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2017.10.021>
5. Das S., Chellam S. Estimating light-duty vehicles' contributions to ambient PM_{2.5} and PM₁₀ at a near-highway urban elementary school via elemental characterization emphasizing rhodium, palladium, and platinum // *Science of The Total Environment*. 2020. Vol. 747. P. 141268. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141268>
6. Assessment of heavy metal contamination and health risk from indoor dust and air of informal E-waste recycling shops in Dhaka, Bangladesh / M. Mowla [et al.] // *Journal of Hazardous Materials Advances*. 2021. Vol. 4. P. 100025. <https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2021.100025>
7. The traffic signature on the vertical PM profile: Environmental and health risks within an urban roadside environment / St. Pateraki [et al.] // *Science of the Total Environment*. 2019. Vol. 646. P. 448–459. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.289>
8. Martell A. E., Smith R. M. Critical stability constants: Other organic ligands. Vol. 3. New-York: Ed. Plenum, 1989. P. 313–314.
9. Synthesis of thiourea-immobilized polystyrene nanoparticles and their sorption behavior with respect to silver ions in aqueous phase / J. I. Yun [et al.] // *Journal of Hazardous Materials*. 2018. Vol. 344. P. 398–407. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.10.050>
10. Sorption behavior of thiourea-grafted polymeric resin toward silver ion, reduction to silver nanoparticles, and their antibacterial properties / P. Kumar [et al.] // *Industrial Engineering Chemistry*. 2013. Vol. 52, no. 19. P. 6438–6445. <https://doi.org/10.1021/ie3035866>
11. Stepwise extraction of gold and silver from refractory gold concentrate calcine by thiourea / Guo X. [et al.] // *Hydrometallurgy*. 2020. Vol. 194. P. 105330. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105330>
12. Recovery of silver (I) using a thiourea-modified chitosan resin / L. Wang [et al.] // *Journal of Hazardous Materials*. 2010. Vol. 180, no. 1–3. P. 577–582. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.04.072>
13. Zhang M., Zhang Y., Helleur R. Selective adsorption of Ag⁺ by ion-imprinted O-carboxymethyl chitosan beads grafted with thiourea-glutaraldehyde // *Chemical Engineering Journal*. 2015. Vol. 264. P. 56–65. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.11.062>
14. Kinetics and thermodynamics modeling of Nd(III) removal from aqueous solution using modified Amberlite XAD7 / P. Negrea [et al.] // *Journal of Rare Earths*. 2020. Vol. 38, no. 3. P. 306–314. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2019.04.023>
15. Separation of platinum, palladium and rhodium from aqueous solutions using ion exchange resin: A review / J. Lee [et al.] // *Separation and Purification Technology*. 2020. Vol. 246. P. 116896. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116896>
16. Extraction of precious metals from industrial solutions by the pine (*Pinus sylvestris*) sawdust-based biosorbent modified with thiourea groups / V. N. Losev [et al.] // *Hydrometallurgy*. 2018. Vol. 176. P. 118–128. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.01.016>
17. Recovery and reduction of Au(III) from mixed metal solution by thiourearesorcinol-formaldehyde microspheres / X. Chen [et al.] // *Journal of Hazardous Materials*. 2020. Vol. 397. P. 122812. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122812>
18. Gold recovery from precious metals in acidic media by using human hair waste as a new pretreatment-free green material / D. Yu [et al.] // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2021. Vol. 9. P. 104724. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104724>

19. Pal N., Sim S., Cho E.-B. Multifunctional periodic mesoporous benzene-silicas for evaluation of CO₂ adsorption at standard temperature and pressure // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2020. Vol. 293. P. 109816. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109816>
20. Amine-containing (nano-) Periodic Mesoporous Organosilica and its application in catalysis, sorption and luminescence / A. M. Kaczmarek [et al.] // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2020. Vol. 291. P. 109687. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109687>
21. Merging metal organic framework with hollow organosilica nanoparticles as a versatile nanoplatform for cancer theranostics / L. Chen [et al.] // *Acta Biomaterialia*. 2019. Vol. 86. P. 406–415. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2019.01.005>
22. Surface-coating engineering for flame retardant flexible polyurethane foams: A critical review / H. Yang [et al.] // *Composites Part B: Engineering*. 2019. Vol. 176. P. 107185. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107185>
23. Controllable preparation of thio-functionalized composite polysilsesquioxane microspheres in a microreaction system / T. Tang [et al.] // *Advanced Powder Technology*. 2022. Vol. 33, no. 5. P. 103578. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2022.103578>
24. Interpenetrating polymer network-based composites reinforced by polysilsesquioxanes: Molecular dynamic simulations and experimental analysis / W. Zhang [et al.] // *Composites Part B: Engineering*. 2021. Vol. 209. P. 108604. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2021.108604>
25. Controlled formation of ordered coordination polymeric networks using silsesquioxane building blocks / S. Banerjee [et al.] // *Dalton Transactions*. 2016. Vol. 45. P. 17082. <https://doi.org/10.1039/c6dt02868c>
26. Synthesis of non-spherical bridged polysilsesquioxane particles with controllable morphology / P. Li [et al.] // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2022. Vol. 637. P. 128203. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.128203>
27. Photosensitive hybrid polysilsesquioxanes for etching-free processing of flexible copper clad laminate / Y.-M. Choi [et al.] // *Composites Science and Technology*. 2021. Vol. 201. P. 108556. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2020.108556>
28. Carboxylic acid-modified polysilsesquioxane aerogels for the selective and reversible complexation of heavy metals and organic molecules / C. R. Ehgartner [et al.] // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2021. Vol. 312. P. 110759. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110759>
29. Mercury sorption on a thiocarbamoyl derivative of chitosan / K. C. Gavilan [et al.] // *Journal of Hazardous Materials*. 2009. Vol. 165. P. 415–426. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.10.005>
30. Syntheses of diethylenetriamine-bridged polysilsesquioxanes and their structure–adsorption properties for Hg(II) and Ag(I) / C. Sun [et al.] // *Chemical Engineering Journal*. 2014. Vol. 240. P. 369–378. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.11.092>
31. Study on soluble heavy metals with preconcentration by using a new modified oligosilsesquioxane sorbent / E. G. Vieira [et al.] // *Journal of Hazardous Materials*. 2012. Vol. 237–238. P. 215–222. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.08.030>
32. High stability amino-derived reversed-phase/anion-exchange mixed-mode phase based on polysilsesquioxane microspheres for simultaneous separation of compound drugs / J. Shi [et al.] // *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. 2021. Vol. 203. P. 114187. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2021.114187>
33. Selective adsorption of Ag(I) ions with poly(vinyl alcohol) modified with thiourea (TU–PVA) / T. Yang [et al.] // *Hydrometallurgy*. 2018. Vol. 175. P. 179–186. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.11.007>
34. Selective adsorption for Ag (I) from wastewater by carbon-magnetic fly ash beads modified with polydopamine and thiourea / L. Zhang [et al.] // *Sustainable Chemistry and Pharmacy*. 2020. Vol. 17. P. 100287. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2020.100287>
35. Influence of the Structure of the Aminoalkyl Group in Polysiloxane on the Selectivity of Its Interaction with Metal Ions / A. S. Kholmogorova [et al.] // *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2021. Vol. 94, no. 4, P. 478–485. <https://doi.org/10.1134/S1070427221040078>

REFERENCES

1. Chakraborty S. C., Qamruzzaman M., Zaman M. W. U., Alam M. M., Hossain M. D., Pramanik B. K. [et al.]. Metals in e-waste: Occurrence, fate, impacts and remediation technologies. *Process Safety and Environmental Protection* 2022;(162):230–252. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2022.04.011>
2. Westerhoff P., Lee S., Yang Yu, Gordon G. W., Hristovski K., Halden R. U. [et al.]. Characterization, recovery opportunities, and valuation of metals in municipal sludges from U. S. Wastewater treatment plants nationwide. *Environmental Science & Technology*. 2015;49(16):9479–9488. <https://doi.org/10.1021/es505329q>
3. Dutta D., Goel S., Kumar S. Health risk assessment for exposure to heavy metals in soils in and around E-waste dumping site. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2022;10(2):107269. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107269>
4. Bakhiyi B., Gravel S., Ceballos D., Flynn M. A., Zayed J. Has the question of e-waste opened a Pandora's box? An overview of unpredictable issues and challenges. *Environment International*. 2018;(110):173–192. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2017.10.021>
5. Das S., Chellam S. Estimating light-duty vehicles' contributions to ambient PM_{2.5} and PM₁₀ at a near-highway urban elementary school via elemental characterization emphasizing rhodium, palladium, and platinum. *Science of The Total Environment*. 2020;(747):141268. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141268>
6. Mowla M., Rahman E., Islam N., Aich N. Assessment of heavy metal contamination and health risk from indoor dust and air of informal E-waste recycling shops in Dhaka, Bangladesh. *Journal of Hazardous Materials Advances*. 2021;(4):100025. <https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2021.100025>

7. Pateraki St., Manousakas M., Bairachtari K., Kantarelou V., Eleftheriadis K., Vasilakos Ch. [et al.]. The traffic signature on the vertical PM profile: Environmental and health risks within an urban roadside environment. *Science of The Total Environment*. 2019;(646):448–459. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.289>
8. Martell A. E., Smith R. M. Critical stability constants. Vol. 3 Other organic ligands. New-York: Ed. Plenum; 1989. P. 313–314
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. *Journal of Hazardous Materials*. 2018;(344):398–407. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.10.050>
10. Kumar P., Ansari K. B., Koli A. C., Gaikar V. G. Sorption behavior of thiourea-grafted polymeric resin toward silver ion, reduction to silver nanoparticles, and their antibacterial properties. *Industrial Engineering Chemistry*. 2013;52(19):6438–6445. <https://doi.org/10.1021/ie3035866>
11. Guo X., Zhang L., Tian Q. [et al.]. Stepwise extraction of gold and silver from refractory gold concentrate calcine by thiourea. *Hydrometallurgy*. 2020;(194):105330. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105330>
12. Wang L., Xing R., Liu S., Yu H. [et al.]. Recovery of silver (I) using a thiourea-modified chitosan resin. *Journal of Hazardous Materials*. 2010;180(1–3):577–582. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.04.072>
13. Zhang M., Zhang Y., Helleur R. Selective adsorption of Ag⁺ by ion-imprinted O-carboxymethyl chitosan beads grafted with thiourea–glutaraldehyde. *Chemical Engineering Journal*. 2015;(264):56–65. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.11.062>
14. Negrea P., Gabor A., Davidescu C. M., Ciopec M., Negrea A., Duteanu N. Kinetics and thermodynamics modeling of Nd(III) removal from aqueous solution using modified Amberlite XAD7. *Journal of Rare Earths*. 2020;38(3):306–314. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2019.04.023>
15. Lee J. [et al.]. Separation of platinum, palladium and rhodium from aqueous solutions using ion exchange resin: A review. *Separation and Purification Technology*. 2020;(246):116896. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116896>
16. Losev V. N., Elzufiev E. V., Buyko O. V., Trofimchuk A. K., Horda R. V., Legenchuk O. V. Extraction of precious metals from industrial solutions by the pine (*Pinus sylvestris*) sawdust-based biosorbent modified with thiourea groups. *Hydrometallurgy*. 2018;(176):118–128. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.01.016>
17. Chen X. [et al.]. Recovery and reduction of Au(III) from mixed metal solution by thiourearesorcinol-formaldehyde microspheres. *Journal of Hazardous Materials*. 2020;(397):122812. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122812>
18. Yu D., Morisada S., Kawakita H. [et al.]. Gold recovery from precious metals in acidic media by using human hair waste as a new pretreatment-free green material. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2021;9(1):104724. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104724>
19. Pal N., Sim S., Cho E.-B. Multifunctional periodic mesoporous benzene-silicas for evaluation of CO₂ adsorption at standard temperature and pressure. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2020;(293):109816. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109816>
20. Kaczmarek A. M., Abednatanzi S., Esquivel D., Krishnaraj C., Jena H. S. [et al.]. Amine-containing (nano-) Periodic Mesoporous Organosilica and its application in catalysis, sorption and luminescence. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2020;(291):109687. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109687>
21. Chen L., Zhang J., Zhou X., Yang S., Zhang Q. [et al.]. Merging metal organic framework with hollow organosilica nanoparticles as a versatile nanoplatform for cancer theranostics. *Acta Biomaterialia*. 2019;(86):406–415. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2019.01.005>
22. Yang H., Yu B., Song P., Maluk C., Wang H. Surface-coating engineering for flame retardant flexible polyurethane foams: A critical review. *Composites Part B: Engineering*. 2019;(176):107185. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107185>
23. Tang T., Han C., Deng J., Luo G. Controllable preparation of thio-functionalized composite polysilsesquioxane microspheres in a microreaction system. *Advanced Powder Technology*. 2022;33(5):103578. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2022.103578>
24. Zhang W., Zhang X., Qin Z., He J., Lan Y. [et al.]. Interpenetrating polymer network-based composites reinforced by polysilsesquioxanes: Molecular dynamic simulations and experimental analysis. *Composites Part B: Engineering*. 2021;(209):108604. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2021.108604>
25. Banerjee S., Kataoka S., Takahashi T., Kamimura Y. [et al.]. Controlled formation of ordered coordination polymeric networks using silsesquioxane building blocks. *Dalton Transactions*. 2016;(45):17082. <https://doi.org/10.1039/c6dt02868c>
26. Li P., Lu X., Pan Y., Xin Z. Synthesis of non-spherical bridged polysilsesquioxane particles with controllable morphology. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2022;(637):128203. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.128203>
27. Choi Y.-M., Jung J., Lee A. S., Hwang S. S. Photosensitive hybrid polysilsesquioxanes for etching-free processing of flexible copper clad laminate. *Composites Science and Technology*. 2021;(201):108556. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2020.108556>
28. Ehgartner C. R., Werner V., Selz S., Hüsing N., Feinle A. Carboxylic acid-modified polysilsesquioxane aerogels for the selective and reversible complexation of heavy metals and organic molecules. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2021;(312):110759. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110759>
29. Gavilan K. C., Pestov A. V., Garcia H. M., Yatluk Y., Roussy J., Guibal E. Mercury sorption on a thiocarbamoyl derivative of chitosan. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;(165):415–426. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.10.005>
30. Sun C., Li C., Qu R., Zhang Y., Bingdong Z., Kuang Y. Syntheses of diethylenetriamine-bridged polysilsesquioxanes and their structure–adsorption properties for Hg(II) and Ag(I). *Chemical Engineering Journal*. 2014;(240):369–378. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.11.092>

31. Vieira E. G., Soares I. V., Dias Filho N. L., da Silva N. C., Perujo S. D., Bastos A. C. [et al.]. Study on soluble heavy metals with preconcentration by using a new modified oligosilsesquioxane sorbent. *Journal of Hazardous Materials*. 2012;(237–238):215–222. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.08.030>
32. Shi J., Zhang L., Huo Z., Chen L. High stability amino-derived reversed-phase/anion-exchange mixed-mode phase based on polysilsesquioxane microspheres for simultaneous separation of compound drugs. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. 2021;(203):114187. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2021.114187>
33. Yang T., Zhang L., Zhong L., Han X., Dong S., Li Y. Selective adsorption of Ag(I) ions with poly(vinyl alcohol) modified with thiourea (TU–PVA). *Hydrometallurgy*. 2018;(175):179–186. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.11.007>
34. Zhang L., Zhao Y., Mu C., Zhang X. Selective adsorption for Ag (I) from wastewater by carbon-magnetic fly ash beads modified with polydopamine and thiourea. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*. 2020;(17):100287. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2020.100287>
35. Kholmogorova A. S., Fedoseeva E. A., Neudachina L. K., Osipova V. A., Pestov A. V. Influence of the structure of the aminoalkyl group in polysiloxane on the selectivity of its interaction with metal ions. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2021;(94):478–485. <https://doi.org/10.1134/S1070427221040078>

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

Методика МИ № 88–16358–002-RA.RU.310657–2020, Методика измерений массовой доли углерода, водорода и азота в органических соединениях методом газовой хроматографии на автоматическом анализаторе «CHN» модель PE2400, серия II (Perkin Elmer Instruments, США), Центр коллективного пользования «Спектроскопия и анализ органических соединений», аттестован «Центр “Сертимет” АХУ УрО РАН», Дата аттестации: 21.12.2020.

Методика МВИ № 88-16358-88-2008, Определение массовой доли серы в органических соединениях методом барийметрического титрования, Центр коллективного пользования «Спектроскопия и анализ органических соединений», аттестован «Центр “Сертимет” АХУ УрО РАН», Дата аттестации: 25.12.2008.

Методика МВИ № 88–16358–100–01.00076–2010, Определение массовой доли углерода и водорода в органических соединениях методом экспресс-гравиметрии, Центр коллективного пользования «Спектроскопия и анализ органических соединений», аттестован «Центр “Сертимет” АХУ УрО РАН», Дата аттестации: 30.11.2010.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Мельник Екатерина Андреевна – аспирант, инженер кафедры аналитической химии и химии окружающей среды, УрФУ им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, инженер отдела Государственной службы стандартных образцов УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева» 620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19
e-mail: ea-melnik@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0003-1747-9110>

Сысолятина Александра Андреевна – магистрант, УрФУ им. первого Президента России Б. Н. Ельцина 620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19
e-mail: fenisam31@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0003-0116-6689>

Холмогорова Анастасия Сергеевна – кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической химии и химии окружающей среды, УрФУ им. первого Президента России Б. Н. Ельцина 620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19
e-mail: kholmogorovaa@mail.ru
Researcher ID: P-5195–2017
<https://orcid.org/0000-0001-6752-769X>

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Ekaterina A. Melnik – Post-graduate Student, Engineer of the Department of Analytical and Environmental Chemistry, Ural Federal University named after the first President of Russia B. N. Yeltsin (UrFU), engineer of the department of the State Service of Reference Materials, UNIIIM – Affiliated Branch of the D. I. Mendeleyev Institute for Metrology (UNIIIM–VNIIM) 19 Mira St., Yekaterinburg, 620002, Russia.
e-mail: ea-melnik@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0003-1747-9110>

Alexandra A. Sysolyatina – Master Student, Ural Federal University named after the first President of Russia B. N. Yeltsin (UrFU) 19 Mira St., Yekaterinburg, 620002, Russia.
e-mail: fenisam31@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0003-0116-6689>

Anastasia S. Kholmogorova – Cand. Sc. (Chem.), Associate Professor of the Department of Analytical and Environmental Chemistry, Ural Federal University named after the first President of Russia B. N. Yeltsin (UrFU) 19 Mira St., Yekaterinburg, 620002, Russia
e-mail: kholmogorovaa@mail.ru
Researcher ID: P-5195–2017
<https://orcid.org/0000-0001-6752-769X>

Неудачина Людмила Константиновна – кандидат химических наук, заведующий кафедрой аналитической химии и химии окружающей среды, УрФУ имени первого Президента России Б. Н. Ельцина
620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19
e-mail: neudachina_lk@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-8745-2848>

Осипова Виктория Александровна – младший научный сотрудник лаборатории органических материалов, Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН
620137, Россия, г. Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, д. 22
e-mail: osipova.sva@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0001-7451-9428>

Пестов Александр Викторович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, и. о. заведующего лабораторией органических материалов, Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН
620137, Россия, г. Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, д. 22
e-mail: pestov@ios.uran.ru
<https://orcid.org/0000-0002-4270-3041>

Ludmila K. Neudachina – Cand. Sc. (Chem.), Head of the Department of Analytical and Environmental Chemistry, Ural Federal University named after the first President of Russia B. N. Yeltsin (UrFU)
19 Mira St., Yekaterinburg, 620002, Russia
e-mail: neudachina_lk@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-8745-2848>

Victoria A. Osipova – Junior Researcher, Laboratory of Organic Materials, I. Ya. Postovsky Institute of Organic Synthesis of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (IOS UB RAS)
22 Sofia Kovalevskaya St., Yekaterinburg, 620137, Russia
e-mail: osipova.sva@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0001-7451-9428>

Alexander V. Pestov – Cand. Sc. (Chem.), Senior Researcher, Acting Head of the Laboratory of Organic Materials, I. Ya. Postovsky Institute of Organic Synthesis of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (IOS UB RAS)
22 Sofia Kovalevskaya St., Yekaterinburg, 620137, Russia
e-mail: pestov@ios.uran.ru
<https://orcid.org/0000-0002-4270-3041>