

УДК 546.42

## РАВНОВЕСНЫЕ И КИНЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ СЕРЕБРА(I) НА СОРБЕНТЕ – R-МОДИФИЦИРОВАННОМ ССМА

© 2025 г. Н. Т. Эфендиева<sup>а,\*</sup>, А. М. Магеррамов<sup>а</sup>, Ф. М. Чырагов<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Бакинский государственный университет  
3. Халилов, 23, Баку, Аз 1148, Азербайджан  
\*E-mail: afandiyeva.narmin@mail.ru

Поступила в редакцию 23.07.2024 г.

После доработки 17.10.2024 г.

Принята к публикации 22.10.2024 г.

На основе сополимера стирола с малеиновым ангидридом и норсульфазолом (S) с последующим модифицированием реагентом 4,4'-(этан-1,2-диилбис(азанилиден))бис(пентан-2-он) получен новый синтетический сорбент (S<sub>1</sub>). Структура сорбента S изучена методами ИК- и УФ-спектроскопии. Исследована сорбция ионов Ag(I) на сорбентах S и S<sub>1</sub>. Изучено влияние различных параметров на процесс сорбции: pH, времени контакта, начальной концентрация иона металла. Результаты проведенных исследований представлены различными моделями изотерм адсорбции и кинетическими моделями. Согласно результатам исследований, сорбция лучше всего характеризуется с помощью модели Ленгмюра и кинетической модели псевдвторого порядка. Максимальная статическая сорбционная емкость равна 420.08 мг/г для сорбента S и 577.24 мг/г для сорбента S<sub>1</sub>. Для адсорбционных исследований в работе использовали раствор Ag(I) с концентрацией  $2 \times 10^{-3}$  М. Статические сорбционные исследования проводили при комнатной температуре. На конечном этапе провели процесс десорбции поглощенных ионов серебра. Для этого использовали минеральную (HNO<sub>3</sub>) и органическую (CH<sub>3</sub>COOH) кислоты в интервале концентраций 0.5–2.0 М. Синтетические сорбенты S и S<sub>1</sub> применили для извлечения серебра(I) из грибов. Результаты показали, что модификация хелатообразующего адсорбента реактивом 4,4'-(этан-1,2-диилбис(азанилиден))бис(пентан-2-он) сопровождается увеличением сорбционной емкости, т.е. одновременным повышением эффективности извлечения ионов Ag(I) полученным синтетическим сорбционным материалом. Сравнительная характеристика максимальных адсорбционных емкостей  $q_{\max}$  различных адсорбентов по отношению к Ag(I) показывает, что адсорбенты S и S<sub>1</sub> обладают более высокой сорбционной способностью.

**Ключевые слова:** Ag(I), концентрирование, синтетический сорбент, десорбция.

DOI: 10.31857/S0044450225030039 EDN: afdtmb

Биоаккумулируясь в объектах окружающей среды, ионы тяжелых металлов оказывают негативное воздействие на живые организмы и загрязняют природные объекты. Серебро(I) как химическая форма элементарного серебра наряду со ртутью и кадмием относится к загрязнителям высокого класса токсичности [1]. Для устранения данного влияния важен выбор простых, высокочувствительных и селективных методик определения ионов тяжелых металлов [2].

Предварительное извлечение и последующее концентрирование ионов тяжелых

металлов из анализируемых объектов полимерными сорбентами повышает чувствительность и уменьшает мешающее влияние сопутствующих веществ. Синтетические полимерные сорбенты содержат химически активные группы в полимерной матрице, что позволяет достигать высоких значений сорбционной емкости и степеней извлечения ионов тяжелых металлов. Так, химически активные группы полимерной матрицы взаимодействуют с ионами металлов в водном растворе, образуя комплексы [3, 4]. По этой причине в настоящее время актуален

синтез синтетических сорбентов и концентрирование ионов тяжелых металлов данными сорбентами из водных растворов [5].

Большое число работ посвящено концентрированию ионов серебра(I) синтетическими сорбентами, содержащими донорные атомы азота и серы [6–14]. В работе [15] авторы исследовали сорбцию серебра из хлоридных растворов на полимерных материалах N-(3-аминопропил)-2-пиперидиновой смоле, N-(3-аминопропил)-2-пирролидиноновой смоле и *транс*-1,4-диаминоциклогексановой смоле. Значения максимальных сорбционных емкостей полимерных сорбентов по отношению к ионам серебра(I) при комнатной температуре составили 105.4, 117.8 и 130.7 мг/г соответственно. В работе [16] изучена адсорбция серебра(I) на хелатирующей смоле на основе меламина-формальдегидной тиомочевины (МФТ). Максимальное значение сорбционной емкости по отношению к ионам серебра(I) составило 60.05 мг/г. Изучено [17] извлечение ионов серебра(I) из водных растворов на тримеркаптотриазиновой смоле на основе полистирола. При применении данного адсорбента для извлечения ионов серебра(I) максимальное значение сорбционной емкости составляет 187.1 мг/г при комнатной температуре. Таким образом, описанные выше сорбенты, применяемые для концентрирования ионов серебра(I), характеризуются недостаточно высокими значениями сорбционной емкости, поэтому концентрирование микроколичеств серебра продолжает оставаться актуальной задачей.

Ранее нами изучено сорбционное концентрирование ионов Ag(I), V(V), Ce(III), U(VI) на синтетических хелатообразующих полимерных адсорбентах из водных растворов [18–21]. Синтетические адсорбенты получали модификацией сополимера стирола с малеиновым ангидридом различными аминами. Преимущество использования данных адсорбентов заключается в достижении высоких значений сорбционной емкости и степени извлечения по отношению к ионам тяжелых металлов. Синтетический адсорбент на основе сополимера стирола с малеиновым ангидридом и норсульфазолом ранее применяли для сорбционного концентрирования ионов Pd(II) и V(V) [22]. Максимальная сорбционная емкость по отношению к ионам Pd(II) при начальной концентрации иона металла  $8 \times 10^{-3}$  М и pH 6.0 составила 451.160 мг/г, а по отношению к ионам V(V) при начальной концентрации иона металла  $8 \times 10^{-3}$  М и pH 5.0 – 244.8 мг/г.

В настоящей работе исследованы кинетика и равновесие при концентрировании ионов серебра(I) синтетическими адсорбентами S и S<sub>1</sub>.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Растворы и аппаратура.** Маточный раствор серебра(I) с концентрацией  $1 \times 10^{-2}$  М готовили растворением точной навески AgNO<sub>3</sub> в дистиллированной воде по методике [23, 24]. Для фотометрического определения серебра(I) в качестве реагента использовали 2,2',3,4-тетрагидрокси-3'-сульфо-5'-нитроазобензол. Раствор реагента готовили растворением его в дистиллированной воде. pH растворов измеряли с помощью иономера И-130 со стеклянным электродом. Оптическую плотность растворов измеряли на фотоколориметре КФК-2 в кюветках с толщиной поглощающего слоя  $l = 1$  см. Для перемешивания растворов использовали термомиксер ORBITAL SHAKER TS-1. Сорбент высушивали в сушильном шкафу Zymark TurboVar LV. ИК-спектр сорбента регистрировали на приборе Varian 3600 FT-IR, термограмму – на приборе СТАРТ 1600, а УФ-спектр – на приборе SPECORD 210 PLUS. Величину pH растворов поддерживали постоянной за счет использования аммиачно-ацетатного буферного раствора (pH 3–11). Значения pH исследуемых растворов контролировали иономером И-130 с точностью измерения  $\pm 0.05$ .

**Синтез сорбента S.** Сополимер стирола с малеиновым ангидридом (ССМА) синтезировали по методике [25]. Синтетический сорбент S синтезировали добавлением определенного количества амина и формальдегида к ССМА. В качестве амина для синтеза синтетического сорбента использовали норсульфазол, а в качестве сшивающего агента – формальдегид. Амин имеет следующее строение (схема 1):

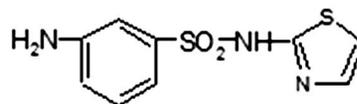


Схема 1. Молекулярное строение норсульфазола.

Норсульфазол содержит аминогруппу, которая увеличивает гидрофильность соединения из-за способности образования межмолекулярных водородных связей с водой, поэтому норсульфазол растворяли в воде. Реакция протекает в течение 40–45 мин. Поскольку данная реакция протекает в водной среде, ангидридные группы сополимера подвергаются гидролизу. Формальдегид и норсульфазол, взаимодействуя, образуют карбониламин. Неустойчивый карбониламин взаимодействует с карбоксильными группами макромолекулы и фрагмент норсульфазола входит в макромолекулу (схема 2).

Для удаления оставшихся частей продукта реакции полученный сорбент S промывали несколько раз дистиллированной водой. Затем полученную массу сушили в сушильном шкафу

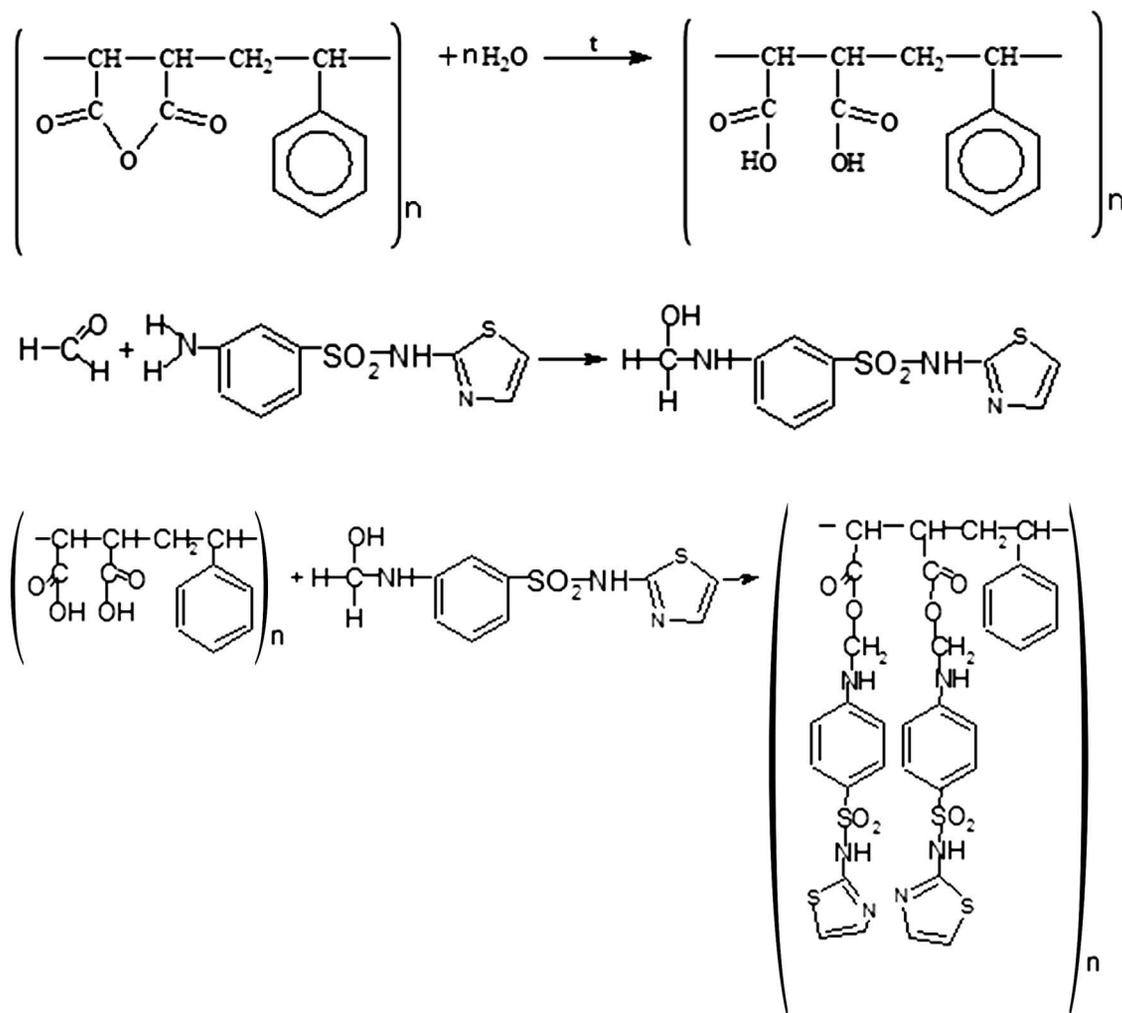


Схема 2. Синтез синтетического сорбента S.

при температуре 323 К, измельчали и пропускали через сито с диаметром пор 0.14 мм. Состав и структуру полученного сорбента S изучали методами ИК-спектроскопии, УФ-спектроскопии и термогравиметрическим методом анализа.

**Синтез сорбента S<sub>1</sub> модификацией сорбента S.** Синтетический сорбент S модифицировали реагентом 4,4-(этан-1,2-диилбис(азанилиден))би(пентан-2-он) (R), имеющим следующее строение (схема 3):

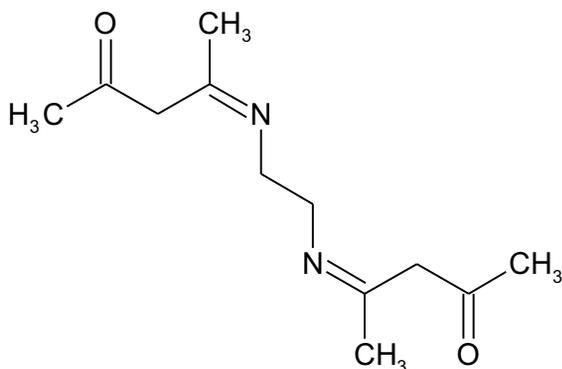


Схема 3. Молекулярное строение реагента 4,4-(этан-1,2-диилбис(азанилиден))би(пентан-2-она).

Для модификации сорбента S реагентом R исходные вещества использовали в различных стехиометрических соотношениях 5 : 1, 10 : 1, 15 : 1 и 20 : 1. Реактив растворяли в этаноле и добавляли к заранее высушенному в муфельной печи сорбенту. Полученную смесь перемешивали в течение 6 ч и оставляли высушиваться. Сорбент, модифицированный реагентом, использовали для изучения сорбции ионов серебра(I). Результаты исследований показали, что максимальная сорбционная емкость достигается при соотношении S : R = 20 : 1 и составляет 577.2 мг/г.

**Сорбционные исследования.** Сорбцию ионов серебра(I) на сорбентах S и S<sub>1</sub> проводили в статических условиях при комнатной температуре. Для проведения сорбции в конические колбы емк. 50 мл добавляли 50 мг сорбента, 2 мл раствора иона серебра(I) и 18 мл буферных растворов с pH 3–8. Время контакта сорбента с раствором составляло 24 ч. По истечении 24 ч содержимое колбы пропускали через фильтровальную бумагу, отделяя при этом жидкую фазу от твердой. Затем из каждой колбы отбирали

аликвоту раствора и анализировали на содержание серебра(I) на спектрофотометре.

Значение статической сорбционной емкости  $Q$  и степень извлечения ионов серебра(I)  $R$  (%) из раствора определяли по формулам (1) и (2):

$$Q = \frac{(c_0 - c_e)m}{V}, \quad (1)$$

$$R, \% = \frac{c_0 - c_e}{c_0} \times 100 \%, \quad (2)$$

где  $V$  – объем раствора, л;  $c_0$  и  $c_e$  – начальная и равновесная концентрации иона серебра(I), М;  $m$  – масса сорбента, мг.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Идентификация сорбента. ИК-спектроскопия.

Методом ИК-спектроскопии изучали строение сорбента S. В ИК-спектре ССМА-норсульфазола (рис. 1) имеются колебания в области 3668–3111  $\text{см}^{-1}$  (валентные колебания группы –ОН в карбоксильной группе, также валентные колебания группы –NH (3361  $\text{см}^{-1}$ )), 1733–1745  $\text{см}^{-1}$  (валентные колебания группы –C=O в карбоксильной группе), 1540–1510  $\text{см}^{-1}$  (валентные колебания C–N и деформационные колебания N–H), 1605–1457  $\text{см}^{-1}$  (валентные колебания C–C в бензольном кольце), 730–695  $\text{см}^{-1}$  (деформационные колебания C–C бензольном кольце).

**УФ-спектроскопия.** Исследовали УФ-спектры синтетического хелатообразующего сорбента S до и после сорбционного концентрирования

в диапазоне длин волн 190–1100 нм [26]. УФ-спектр синтетического хелатообразующего сорбента  $S_1$  до и после сорбции представлен на рис. 2. Видно, что в спектре (б), по сравнению со спектром (а), происходит сдвиг в длинноволновую область, а также увеличение интенсивности и числа пиков. Это можно объяснить тем, что группа NHR– молекулы сорбента, содержащая неподеленную электронную пару у донорного атома азота, действует как ауксохром и способствует смещению  $\lambda_{\text{max}}$  в длинноволновую область. Как видно из рис. 2б, полосы при длинах волн ~310 и ~997 нм возникают вследствие  $\pi \rightarrow \pi^*$  и  $n \rightarrow \pi^*$  электронных переходов в молекуле сорбента: переноса электронной плотности гетероатомов кислорода, серы, а также электронного перехода в ароматической системе молекулы сорбента.

**Влияние различных параметров на процесс сорбции.** Показано, что адсорбция ионов серебра(I) на синтетическом хелатообразующем полимерном сорбенте сильно зависит от кислотности среды. При  $\text{pH} < 5$  аминогруппы молекулы амина протонируются, поэтому количество адсорбционных центров уменьшается. С другой стороны, в сильнощелочной среде ионы серебра подвергаются гидролизу. Согласно результатам анализа максимальное извлечение ионов серебра(I) достигается при  $\text{pH} 5$ , которое и выбрали в качестве оптимального.

При изучении влияния начальной концентрации металла на процесс сорбции концентрацию ионов серебра(I) варьировали в интервале от  $0.2 \times 10^{-3}$ – $10 \times 10^{-3}$  М. При концентрации

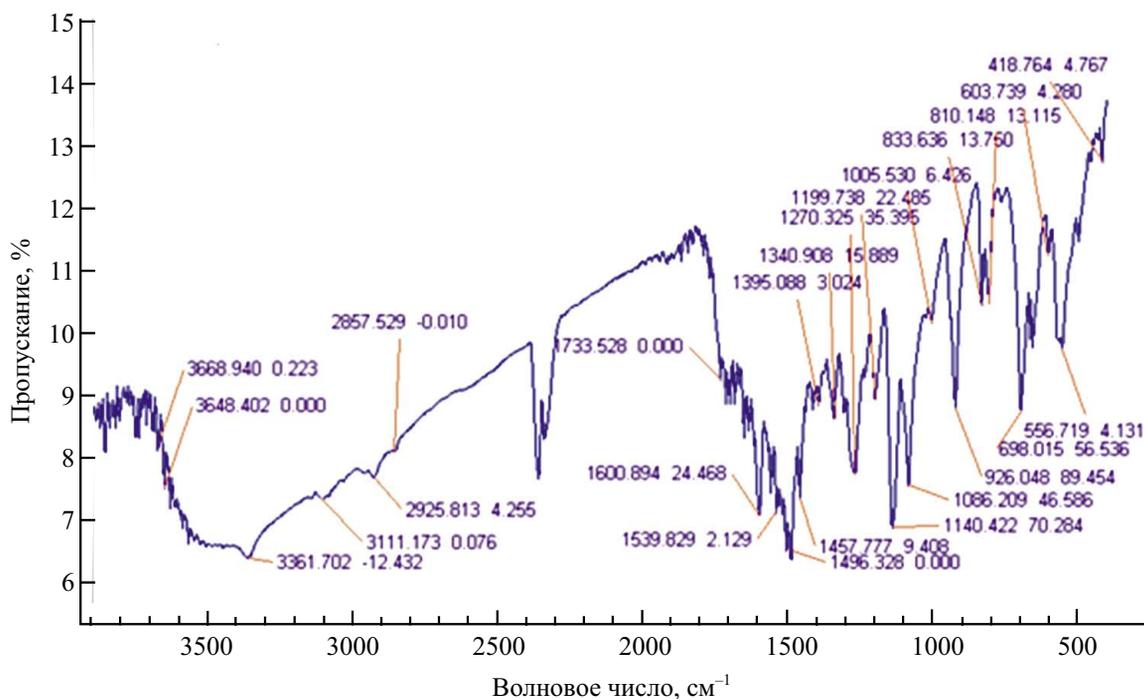
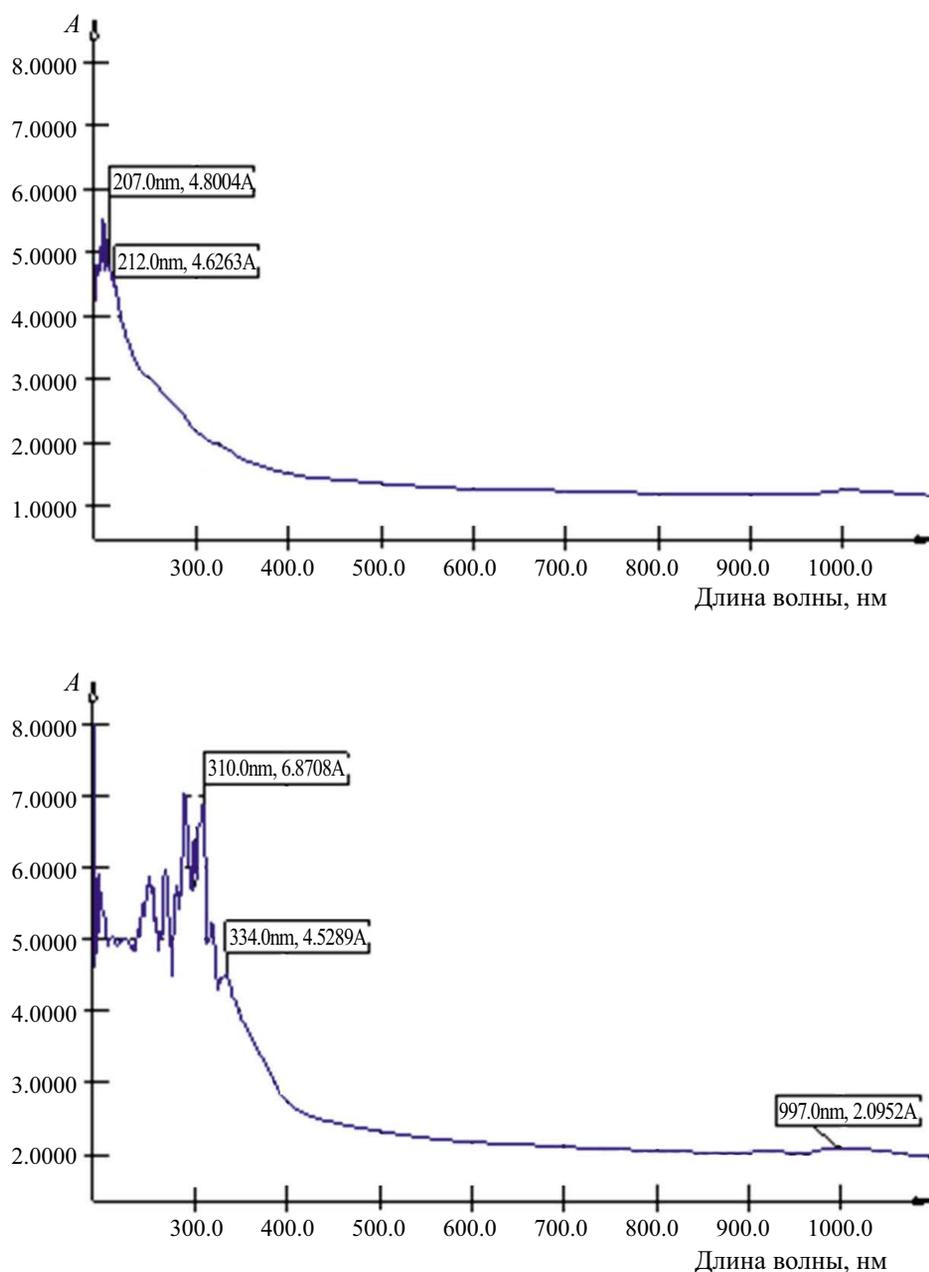


Рис. 1. ИК-спектр синтетического сорбента, модифицированного норсульфазолом.

$8.0 \times 10^{-3}$  М значение сорбционной емкости сорбента по отношению к ионам серебра(I) максимально. Как видно из изотермы сорбции (рис. 3), величина сорбционной емкости сорбента плавно возрастает и достигает максимального значения. При равной начальной концентрации серебра(I) статическая сорбционная емкость сорбента S составляет 420.08 мг/г, а синтетического сорбента S<sub>1</sub> – 577.24 мг/г. Значение сорбционной емкости при использовании сорбента S<sub>1</sub> выше потому, что сорбент S, модифицированный реагентом R, содержит большее число функционально-аналитических групп, способных сорбировать ионы металла.

Десорбция поглощенных ионов серебра(I) показала, что для извлечения ионов металла, сорбированных на сорбентах S и S<sub>1</sub>, наилучшей элюирующей способностью обладает 2 М HNO<sub>3</sub>.

**Механизм извлечения ионов серебра(I).** На схеме 4 приведен предполагаемый механизм сорбции Ag(I) на синтетическом адсорбенте S. По теории Пирсона благородный металл серебро из-за большого атомного радиуса, высокой поляризуемости и ряду других свойств является мягкой кислотой и поэтому образует устойчивые координационные соединения с мягкими лигандами, содержащими мягкие донорные атомы. Из молекулярного строения амина (схема 1)



**Рис. 2.** (а) УФ-спектр синтетического сорбента S до процесса концентрирования, (б) УФ-спектр синтетического сорбента S после процесса концентрирования.

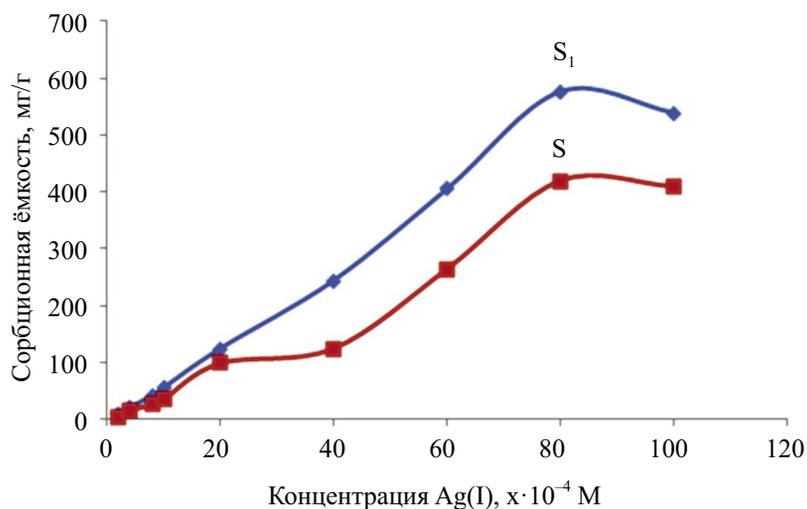


Рис. 3. Влияние начальной концентрации иона металла на процесс сорбции серебра сорбентами S и S<sub>1</sub>, pH 5.

видно, что сорбент содержит донорные атомы промежуточного основания – азота и мягкого основания – серы в пятичленном цикле, которые из-за наличия свободной электронной пары способны образовывать координационные соединения с благородными металлами. Благодаря данным донорным атомам происходит извлечение ионов серебра(I). Таким образом, комплексообразование является основным механизмом извлечения ионов серебра(I) из слабокислого водного раствора.

На схеме 5 приведена предполагаемая структура сорбента S с сорбированным Ag(I). Здесь связь возникает между донорным атомом

азота пятичленного цикла и атомом кислорода SO<sub>2</sub>-группы, так как при этом образуется шестичленный цикл, т.е. хелатное комплексное соединение, что соответствует правилу циклов Чугаева, где наиболее устойчивыми являются пяти- и шестичленные хелатные циклы.

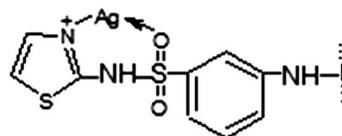


Схема 5. Предполагаемая структура сорбента S с сорбированным Ag(I).

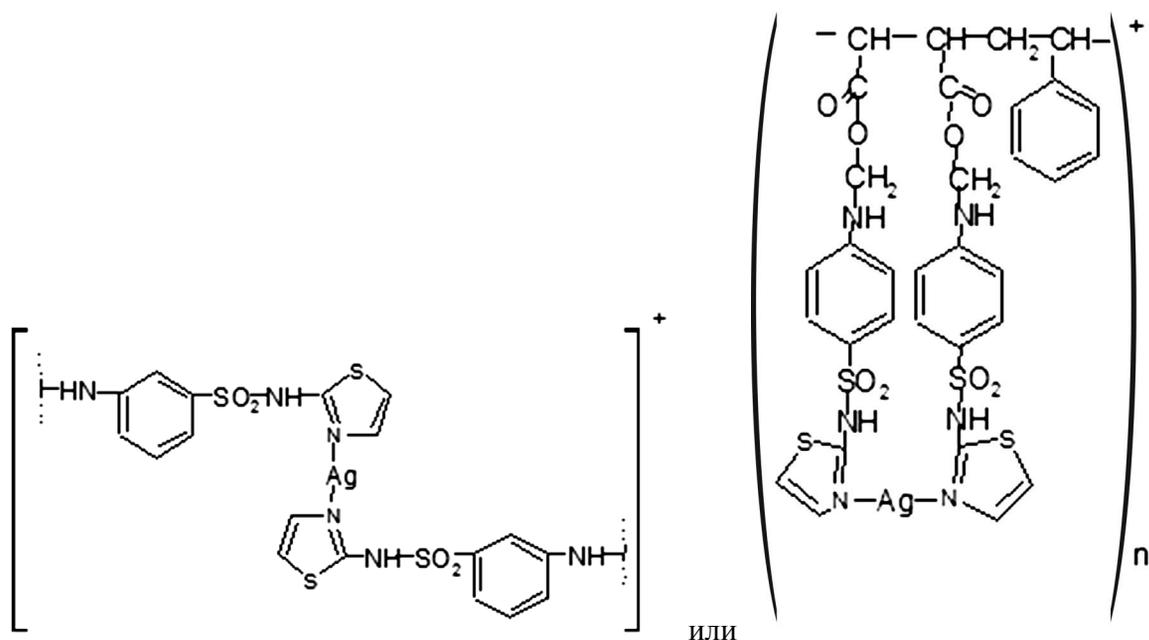


Схема 4. Предполагаемый механизм сорбции Ag(I) на синтетическом адсорбенте S.

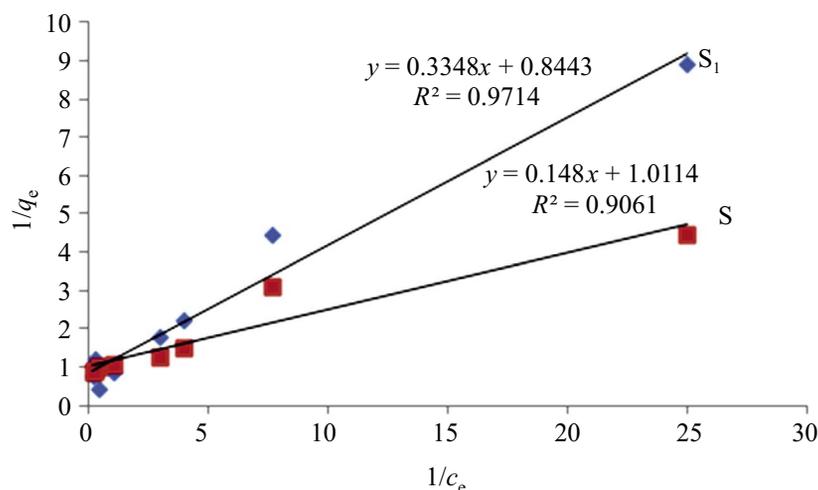


Рис. 4. Модель изотермы Ленгмюра.

**Изотермы адсорбции серебра.** С целью исследования взаимодействия адсорбента с ионами серебра построили изотермы адсорбции Ленгмюра и Фрейндлиха [27, 28].

Модель изотермы Ленгмюра широко используют для объяснения равновесия в процессе монослойной адсорбции. Согласно данной модели, при адсорбции молекулы на каком-либо участке данный участок впоследствии не адсорбирует другие молекулы. Модель изотермы Ленгмюра описывается следующим уравнением [27]:

$$q_e = \frac{q_m K_L c_e}{1 + K_L c_e}, \quad (3)$$

где  $c_e$  – равновесная концентрация адсорбата в водной фазе, мМ;  $q_e$  – равновесная адсорбционная емкость, моль/г;  $q_m$  – максимальная адсорбционная емкость, равная  $q_e$  для полного моно слоя;  $K_L$  – константа изотермы Ленгмюра, л/ммоль.

График зависимости  $1/q_e$  от  $1/c_e$  приведен на рис. 4. Значения  $q_{\max}$  и  $K_L$  рассчитывали по наклону и точке пересечения графика с осью ординат соответственно.

В табл. 1 приведены параметры изотерм Ленгмюра и Фрейндлиха. Величина  $R_L$  – коэффициент разделения, параметр равновесия

адсорбции, является безразмерной величиной. Его значение указывает на характер протекания адсорбции. Так, при  $R_L = 0-1$  процесс адсорбции является благоприятным по модели Ленгмюра. Значение параметра равновесия адсорбции  $R_L$  можно рассчитать с помощью уравнения (4):

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L c_0}, \quad (4)$$

где  $c_0$  – исходная концентрация адсорбата, мМ.

По результатам вычислений значение  $R_L$  в обоих случаях находится в интервале 0–1 и соответственно процесс сорбции по модели Ленгмюра при заданных условиях является благоприятным. Значения коэффициентов регрессии  $R^2 = 0.906$  для S и  $R^2 = 0.97$  для  $S_1$  показывают, что модель изотермы Ленгмюра хорошо согласуется с экспериментальными данными по адсорбции.

Изотерма адсорбции Фрейндлиха показывает связь между адсорбционной емкостью в состоянии равновесия  $q_e$  и равновесной концентрацией адсорбата  $c_e$ . Модель изотермы Фрейндлиха описывают уравнением (5) [28]:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln c_e, \quad (5)$$

Таблица 1. Параметры изотерм Ленгмюра и Фрейндлиха

Сорбент	Ленгмюр				Фрейндлих		
	$q_{\max}$ , мг/г	$K_L$ , л/мг	$R_L$	$R^2$	$K_F$ , мг/г	$1/n$	$R^2$
S	106.78	0.063	0.94	0.906	0.63	0.160	0.83
$S_1$	127.92	0.023	0.97	0.97	1.43	0.3592	0.88

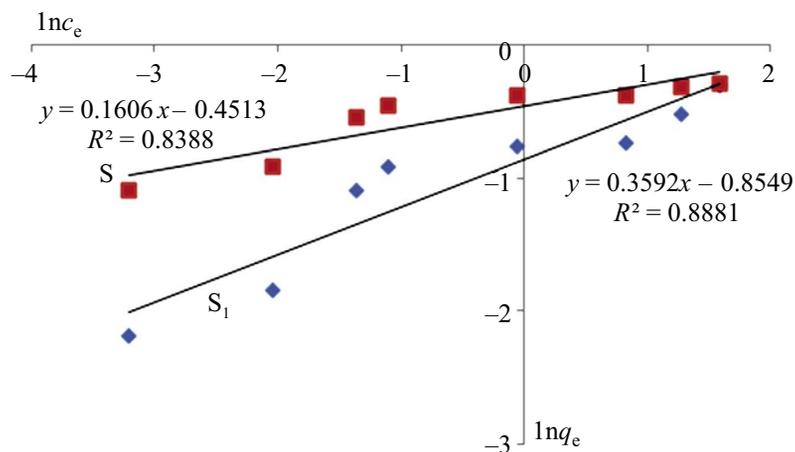


Рис. 5. Модель изотермы Фрейндлиха.

где  $K_F$  – константа равновесия уравнения Фрейндлиха,  $1/n$  – коэффициент неоднородности.

График зависимости  $\ln q_e$  от  $\ln c_e$  приведен на рис. 5. По наклону и пересечению графика с осью ординат рассчитали значения  $K_F$  и  $1/n$  соответственно. Величина  $K_F$  характеризует адсорбционную емкость,  $n$  – интенсивность адсорбции,  $1/n$  – интенсивность адсорбции адсорбента. При  $1/n < 1$  наблюдается нормальная, а при  $1/n > 1$  – кооперативная адсорбция. По результатам вычислений значения  $n$  составили 6.25 для S и 2.78 для  $S_1$ .

**Кинетические модели.** Для изучения кинетики адсорбции серебра использовали кинетические модели псевдопервого порядка Лагергрена и псевдвторого порядка Хо и Маккея [29, 30]. Модель псевдопервого порядка считается первой, которая рассматривает скорость адсорбции с точки зрения адсорбционной емкости [29]. Данная модель, описывающая процесс адсорбции, описывается уравнением (6):

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t, \quad (6)$$

где  $q_e$  и  $q_t$  – адсорбционная способность в равновесии и в момент времени  $t$  (мин) соответственно, мг/г;  $k_1$  – константа скорости адсорбции псевдопервого порядка, мин<sup>-1</sup>.

На рис. 6, 7 представлены кинетические модели псевдопервого и псевдвторого порядков. Значения  $k_1$  и  $q_e$  рассчитывали по наклону и точке пересечения с осью ординат графика зависимости  $\ln(q_e - q_t)$  от  $t$ . Между экспериментальным значением  $q_e$ (эксп) и расчетным  $q_e$ (расч) имеется большая разница, которая указывает на то, что кинетическая модель псевдопервого порядка плохо подходит для описания процесса адсорбции Ag(I) на адсорбентах S и  $S_1$ .

Модель псевдвторого порядка, предложенная Хо и Маккеем, обычно используется для изучения кинетики адсорбции на границе твердого тела и раствора. Она основана на уравнении (7) [30]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t, \quad (7)$$

где  $k_2$  – константа скорости адсорбции псевдвторого порядка, г/(мг·мин);  $k_2 q_e^2$  – начальная скорость адсорбции, мг/(г·мин).

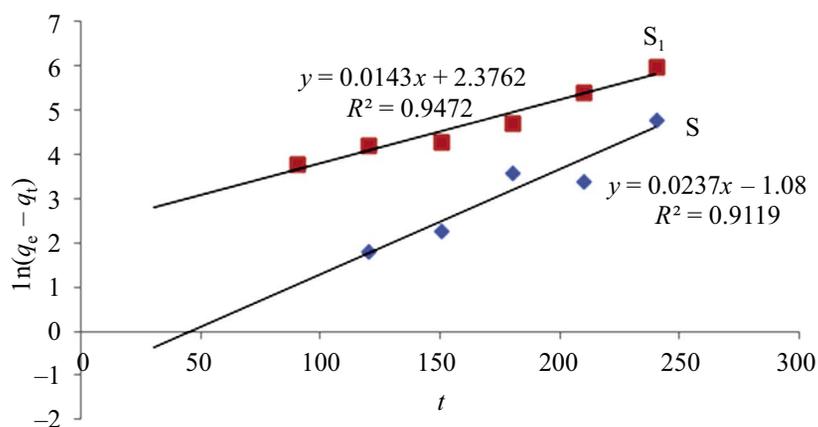


Рис. 6. Кинетическая модель псевдопервого порядка.

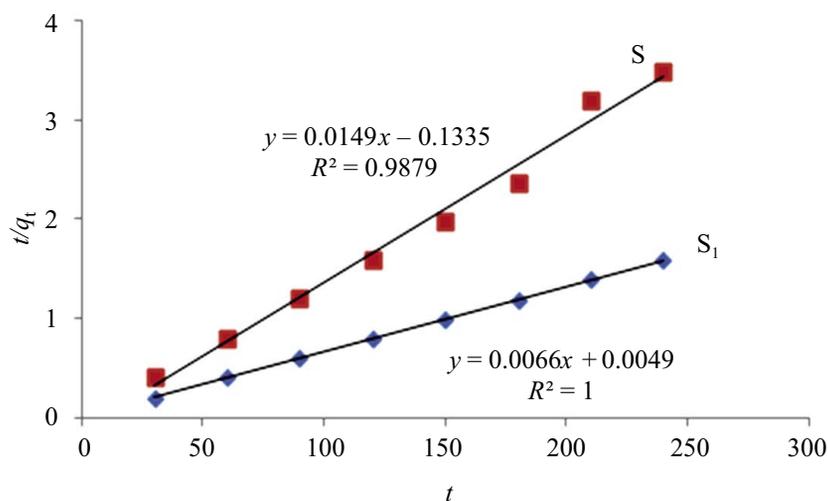


Рис. 7. Кинетическая модель псевдвторого порядка.

Значения  $k_2$  и  $q_e$  оценивали по точке пересечения и наклону графика зависимости  $\frac{t}{q_t}$  от  $t$ . Результаты расчетов показали, что значения  $q_e(\text{эксп})$  и  $q_e(\text{расч})$  близки между собой, поэтому процесс адсорбции Ag(I) адсорбентами S и S<sub>1</sub> хорошо описывается кинетической моделью псевдвторого порядка. В табл. 2 представлены результаты кинетических исследований.

Результаты изучения кинетики сорбции показали, что модель псевдвторого порядка лучше всего подходит для описания процесса сорбции Ag(I) на синтетических адсорбентах S и S<sub>1</sub>, следовательно, лимитирующей стадией процесса сорбции является хемосорбция.

**Извлечение ионов серебра(I) из грибов-шампиньонов.** Синтетические сорбенты S и S<sub>1</sub> применили для извлечения серебра(I) из грибов. Анализировался образец гриба “Шампиньон”, выращенный в городе Баку, поселке Зиря. 200 г образца гриба высушивали в сушильном шкафу в интервале температур 200–250 °С, после чего сжигали в муфельной печи при 500–650 °С в течение 2 ч до полного разложения органических веществ. Полученный твердый образец растворяли при нагревании в 20 мл конц. HNO<sub>3</sub> и выпаривали до получения влажного остатка. Полученный остаток растворяли в дистиллированной

воде, фильтровали через фильтровальную бумагу, фильтрат переносили в мерную колбу емк. 100 мл и разбавляли до метки дистиллированной водой.

Согласно результатам эксперимента, среднее отклонение результатов при извлечении серебра(I) из шампиньонов синтетическим сорбентом S составляет  $d_{\text{cp}} = 0.0001\%$ , а синтетическим сорбентом S<sub>1</sub> –  $d_{\text{cp}} = 0.00016\%$ . Стандартное отклонение при извлечении серебра(I) из шампиньонов синтетическим сорбентом S составляет  $1.8 \times 10^{-4}\%$ , а синтетическим сорбентом S<sub>1</sub> –  $2.8 \times 10^{-4}\%$ .

**Селективность синтетических сорбентов к ионам серебра(I).** Для изучения селективности синтетических сорбентов S и S<sub>1</sub> к ионам серебра(I) в качестве ионов-конкурентов выбрали ионы калия K<sup>+</sup> и никеля Ni<sup>2+</sup>. В каждом эксперименте проводили не менее трех параллельных измерений. Избирательность сорбции ионов металлов синтетическими адсорбентами изучали в статических условиях. Количество извлекаемых ионов металлов из водного раствора рассчитывали по разнице концентраций определяемого иона металла до и после сорбции.

Результаты вычислений показали, что максимальные сорбционные способности синтетических сорбентов S и S<sub>1</sub> по отношению к ионам металлов лежат в ряду Ag<sup>+</sup> ≫ Ni<sup>2+</sup> > K<sup>+</sup>. Максимальная сорбционная емкость синтетического

Таблица 2. Кинетические параметры адсорбции

Сорбент	Псевдопервый порядок				Псевдвторой порядок		
	$q_e(\text{эксп}),$ мг/г	$k_1, \text{мин}^{-1}$	$q_e(\text{расч}),$ мг/г	$R^2$	$k_2, \text{г}/$ $(\text{мг} \cdot \text{мин})'$	$q_e(\text{расч}),$ мг/г	$R^2$
S	69.98	0.0143	0.34	0.9119	0.00453	67.11	0.9879
S <sub>1</sub>	167.55	0.0237	10.76	0.9472	0.00032	151.51	1

сорбента S к ионам Ag(I) составила 420.08 мг/г, к ионам Ni(II) – 15 мг/г, а к ионам K – 3 мг/г. Высокую селективность синтетического сорбента к ионам серебра(I) можно объяснить наличием донорных атомов S и N, которые проявляют более высокое сродство к Ag(I), чем к Ni(II) и K. Максимальная сорбционная емкость синтетического сорбента S<sub>1</sub> к ионам Ag(I) составила 577.24 мг/г, к ионам Ni(II) – 18 мг/г, к ионам K – 3.6 мг/г.

Таким образом, синтетические полимерные адсорбенты S и S<sub>1</sub> селективно извлекают ионы серебра(I) из многокомпонентных водных растворов при pH 5. При использовании синтетического сорбента S<sub>1</sub> максимальная сорбционная емкость к ионам Ag(I) выше. Направленная химическая модификация поверхности синтетического полимерного сорбента S содержащим донорные атомы N и S органическим реагентом оказалась эффективным инструментом, способствующим получению синтетического сорбента S<sub>1</sub>, который можно применять для избирательного извлечения и концентрирования ионов серебра(I) из водных растворов.

\*\*\*

Таким образом, модификацией сорбента на основе сополимера стирола с малеиновым ангидридом и норсульфазолом (S) реагентом 4,4'-(этан-1,2-диилбис(азанилиден))бис(пентан-2-он) (R) получен новый синтетический

сорбент (S<sub>1</sub>) с более высокой сорбционной емкостью, а следовательно, высокой степенью извлечения ионов серебра(I). Изучение модифицирования полимерных хелатообразующих синтетических сорбентов реагентами, содержащими функционально-аналитические группы, целесообразно продолжать и использовать синтезированные продукты в качестве потенциальных сорбентов для извлечения серебра(I).

Сравнительная характеристика максимальной сорбционной емкости сорбентов и значений pH сорбции ионов серебра(I) представлена в табл. 3. Как видно, синтетические сорбенты S и S<sub>1</sub> характеризуются более высокими значениями сорбционной емкости по отношению к ионам серебра(I), а также сравнительно низким значением кислотности среды, необходимым для их извлечения из водных растворов.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета Бакинского государственного университета. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

**Таблица 3.** Сравнительная характеристика максимальной сорбционной емкости сорбентов и значений pH сорбции ионов серебра(I)

Адсорбент	Максимальная сорбционная емкость, мг/г	pH	Литература
Хелатирующая смола на основе меламиноформальдегидной тиомочевины (МФТ)	60.05 и 11.08	7.0–8.0	[16]
Наночастицы полистирола, иммобилизованные тиомочевиной	190 ± 5	6.0	[31]
Полимерный наноадсорбент с импринтом Ag(I)	196.9	5.0–6.0	[32]
Магнитные микрочастицы хитозана	205.2 и 248.4	6	[33]
2-Меркаптобензимидазольное производное хитозана	328	6.8	[34]
Магнитные частицы из состаренного оксида железа	19.9–62.8	6.2	[35]
Модифицированный полиакрилонитрил	108.14	6	[36]
Полимер, полученный из 3-амино-1,2,4-триазол-5-тиола и глутаральдегида	388.8	6.7	[37]
S	420.08	5	Настоящая работа
S <sub>1</sub>	577.24	5	Настоящая работа

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hans T.R.* Bioaccumulation and toxicity of silver compounds: A review // *Environ. Toxicol. Chem.* 1999. V. 18. P. 89.
2. *Xiong Y., Wan L., Xuan J., Wang Y., Xing Zh., Shan W., Lou Zh.* Selective recovery of Ag(I) coordination anion from simulate nickel electrolyte using corn stalk based adsorbent modified by ammonia-thiosemicarbazide // *J. Hazard. Mater.* 2016. V. 30. P. 277.
3. *Басаргин Н.Н., Розовский Ю.Г., Зибарова Ю.Ф.* Корреляции и прогнозирование аналитических свойств органических реагентов и хелатных сорбентов. М.: Наука, 1986. 200 с.
4. *Мясоедова Г.В., Саввин С.Б.* Хелатообразующие сорбенты. М.: Наука, 1984. 173 с.
5. *Wenchao Z., Yanjun H., Rong Ch., Hong P., Yonggui L., Qin W.* Facile preparation of thioether/hydroxyl functionalized polyhedral oligomeric silsesquioxanes hybrid polymer for ultrahigh selective adsorption of silver(I) ions // *React. Funct. Polym.* 2021. V. 163. Article 104899.
6. *Qiaosheng P., Qiaoyu S., Zhide H., Zhixing S.* Application of 2-mercaptobenzo thiazole self-assembled monolayer on poly crystalline gold electrode as a nano sensor for determination of Ag (I) // *Analyst.* 1998. V. 123. P. 239.
7. *Seshadri T., Ketrup A., Fresenius Z.* Synthesis and characterization of silica gel ion-exchanger bearing 2-amino-1-cyclopentene-1-dithio-carboxylic acid (ACDA) as chelating compound // *Anal. Chem.* 1982. V. 31. P. 1
8. *Afandiyeva N.T., Maharramov A.M., Chiragov F.M.* Silver(I) preconcentration using m-aminophenol containing sorbent from aqueous solutions // *Azerbaijan Chem. J.* 2021. V. 1. P. 37.
9. *Piśniak-Rabiega M., Wolska J.* Silver(I) recovery on sulfur-containing polymeric sorbents from chloride solutions // *Physicochem. Probl. Miner. Process.* 2020. V. 5. P. 290.
10. *Эфендиева Н.Т., Магеррамов А.М., Чырагов Ф.М.* Сорбция ионов серебра (I) синтетическим сорбентом из водных растворов // *Изв. вузов. Прикладная химия и биотехнология.* 2022. Т. 12. С. 30.
11. *Lin G., Wang S., Zhang L., Hu T., Peng J., Cheng S., Fu L.* Selective adsorption of Ag<sup>+</sup> on a new cyanuric-thiosemicarbazide chelating resin with high capacity from acid solutions // *Polymers.* 2017. V. 9. P. 568.
12. *Wenchao Z., Yanjun H., Rong Ch., Hong P., Yonggui L., Qin W.* Facile preparation of thioether/hydroxyl functionalized polyhedral oligomeric silsesquioxanes hybrid polymer for ultrahigh selective adsorption of silver(I) ions // *React. Funct. Polym.* 2021. V. 163. Article 104899.
13. *Afandiyeva N.T.* Preconcentration of silver (I) on the modified sorbent from aqueous solutions // *New Materials, Compounds and Applications.* 2020. V. 4. P. 54.
14. *Эфендиева Н.Т., Магеррамов А.М., Чырагов Ф.М.* Концентрирование ионов серебра синтетическим сорбентом из водных растворов // *Изв. Дагестанского государственного педагогического ун-та. Естественные и точные науки.* 2019. Т. 13. С. 45.
15. *Piśniak-Rabiega M., Wolska J.* Removal of silver from chloride solutions using new polymer materials // *Physicochem. Probl. Miner. Process.* 2023. V. 59. P. 1.
16. *Yirikoglu H., Gülfen M.* Separation and recovery of silver(I) ions from base metal ions by melamine-formaldehyde-thiourea (MFT) chelating resin // *Sep. Sci. Technol.* 2008. V. 43. P. 376.
17. *Wang Sh., Li H., Chen X., Yang M., Qi Y.* Selective adsorption of silver ions from aqueous solution using polystyrene-supported trimercaptotriazine resin // *J. Environ. Sci.* 2012. V. 24. P. 2166.
18. *Bahmanova F.N., Alirzaeva E.N., Afandiyeva N.T., Shamilov N.T.* Adsorption properties of uranium on the chelating sorbent modified with acetylacetone and application of the results to wastewater samples // *New Materials, Compounds and Applications.* 2018. V. 2. P. 168.
19. *Nazarova R.Z., Gasanova M.B., Afandiyeva N.T., Chyragov F.M.* Sorption of vanadium (V) ions by chemically modified chelating adsorbent based on maleic anhydride styrene copolymer and its application to industrial water samples // *East Eur. Sci. J.* 2019. V. 10. P. 35.
20. *Алиева А.Ф., Эфендиева Н.Т., Гусейнов Ф.Э., Шамилов Н.Т., Чырагов Ф.М.* Изучение сорбции ионов церия новыми полимерными хелатообразующими сорбентами // *Вестн. ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация.* 2019. № 2. С. 5.
21. *Алиева А.Ф., Гусейнов Ф.Э., Эфендиева Н.Т., Шамилов Н.Т., Чырагов Ф.М.* Сорбция ионов церия (III) на полимерном хелатообразующем сорбенте // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2019. Т. 62. С. 71.
22. *Hashimova E.N., Abilova U.M., Chiragov F.M.* Studying palladium (II) ion by preconcentration with norsulfazole fragmented polymer sorbent // *Sci. News.* 2019. V. 19. P. 31.
23. *Булатов М.И., Калинин И.П.* Практическое руководство по фотометрическим и спектрофотометрическим методам анализа. Л.: Химия, 1972. 407 с.
24. *Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Э.М.* Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М.: Атомиздат, 1979. 192.
25. *Акперов О.Н., Акперов Э.Н.* Практикум по аналитической химии. Баку, 2002. 231 с.
26. *Heinz-Helmut Perkampus.* UV-VIS Spectroscopy and Its Applications (Springer Lab Manuals). Berlin-Heidelberg: Springer, 2012. 244 p.
27. *Langmuir.* The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum // *J. Am. Chem. Soc.* 1918. V. 40. P. 1361.

28. *Freundlich H.M.F.* Überdie Adsorption in Lösungen // *Z. Phys. Chem.* 1906. V. 57. P. 385.
29. *Lagergreen S.* Theorie der sogenannten Adsorption gelöster Stoffe // *Z. Chem. Ind. Kolloide.* 1907. V. 2. P. 15.
30. *Ho Y.S., McKay G.* Pseudo-second order model for sorption processes // *Process Biochem.* 1999. V. 34. P. 451.
31. *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.
32. *Karakoç V., Esen C., Deniz A.* Adsorption of silver from aqueous solution with high capacity and selectively by using Ag<sup>+</sup> imprinted polymeric nanoadsorbent // *J. Braz. Chem. Soc.* 2025. V. 36. P. 1.
33. *Hamza M.F., Abdel-Rahman A.A.-H., Hawata M.A., Araby R.El, Guibal E., Fouda A. et al.* Functionalization of magnetic chitosan microparticles – Comparison of trione and trithione grafting for enhanced silver sorption and application to metal recovery from waste X-ray photographic films // *J. Environ. Chem. Eng.* 2022. V. 10. Article 107939.
34. *Elwakeel Kh.Z., Al-Bogami A.S., Guibal E.* 2-Mercaptobenzimidazole derivative of chitosan for silver sorption – Contribution of magnetite incorporation and sonication effects on enhanced metal recovery // *Chem. Eng. J.* 2021. V. 403. P. 1.
35. *Zhou X., Li Y., Liu J.* Highly efficient removal of silver-containing nanoparticles in waters by aged iron oxide magnetic particles // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2017. V. 5. P. 1.
36. *Kiani G., Soltanzadeh M.* High capacity removal of silver(I) and lead(II) ions by modified polyacrylonitrile from aqueous solutions // *Desalination Water Treat.* 2013. V. 52. P. 3206.
37. *Abd El-Ghaffar M.A., Mohamed M.H., Elwakeel K.Z.* Adsorption of silver(I) on synthetic chelating polymer derived from 3-amino-1,2,4-triazole-5-thiol and glutaraldehyde // *Chem. Eng. J.* 2009. V. 151. P.30.

## EQUILIBRIUM AND KINETIC STUDIES OF SILVER(I) PRECONCENTRATION ON R-MODIFIED SMAC SORBENT

**Narmin T. Afandiyeva, Abel M. Maharramov, and Famil M. Chiragov**

<sup>a</sup>*Baku State University  
Baku, Azerbaijan*

*\*E-mail: afandiyeva.narmin@mail.ru*

**Abstract.** A new synthetic sorbent (S<sub>1</sub>) was obtained based on a copolymer of styrene with maleic anhydride and norsulfazole (S) with subsequent modification by the reagent 4,4'-(ethane-1,2-diylbis(azanylidene))bis(pentan-2-one). The structure of the sorbent S was studied by IR and UV spectrometry. The sorption of Ag(I) ions on the sorbents S and S<sub>1</sub> was studied. The influence of various parameters on the sorption process was studied, i.e., pH, contact time, and initial concentration of the metal ion. The results of the conducted studies were presented by various models of adsorption isotherms and kinetic models. According to the results of the studies, sorption is best characterized by the Langmuir model and the pseudo-second-order kinetic model. The maximum static sorption capacity was 420.08 mg/g for sorbent S and 577.24 mg/g for sorbent S<sub>1</sub>. For adsorption studies, a solution of Ag(I) of a concentration of  $2 \times 10^{-3}$  M was used in the work. Static sorption studies were carried out at room temperature. At the final stage, the process of the desorption of the absorbed silver ions was carried out. For this purpose, mineral (HNO<sub>3</sub>) and organic (CH<sub>3</sub>COOH) acids were used in the concentration range 0.5–2.0 M. Synthetic sorbents S and S<sub>1</sub> were used to extract silver(I) from mushrooms. The results have shown that the modification of the chelating adsorbent with the reagent 4,4'-(ethane-1,2-diylbis(azanylidene))bis(pentan-2-one) was accompanied by an increase in the sorption capacity, i.e., a simultaneous increase in the efficiency of Ag(I) ion extraction by the obtained synthetic sorption material. Comparative characteristics of the maximum adsorption capacities  $q_{\max}$  of various adsorbents with respect to Ag(I) showed that the adsorbents S and S<sub>1</sub> have higher sorption capacity.

**Keywords:** Ag(I), preconcentration, synthetic sorbent, desorption.