

УДК 544.723.54, 544.725.2

ИНФРАКРАСНОЕ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКИ И МЕХАНИЗМА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ХЕМОСОРБЦИИ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ АКРИЛАТНЫМИ ГИДРОГЕЛЯМИ

В.Е. Ситникова^а, М.В. Байдакова^а, Р.О. Олехнович^а, М.В. Успенская^а

^а Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация

Адрес для переписки: v.e.sitnikova@gmail.com

Информация о статье

Поступила в редакцию 30.05.18, принята к печати 29.06.18

doi: 10.17586/2226-1494-2018-18-4-614-622

Язык статьи – русский

Ссылка для цитирования: Ситникова В.Е., Байдакова М.В., Олехнович Р.О., Успенская М.В. Инфракрасное спектроскопическое исследование динамики и механизма комплексообразования при хемосорбции ионов металлов акрилатными гидрогелями // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2018. Т. 18. № 4. С. 614–622. doi: 10.17586/2226-1494-2018-18-4-614-622

Аннотация

Выполнено спектроскопическое исследование процесса комплексообразования ионов различных металлов на поверхности полиэлектролитных полимерных гидрогелей. Объектом исследования был полиэлектролитный гидрогель на основе сополимера акриловой кислоты и акриламида, который сорбирует ионы различных металлов с помощью механизма хемосорбции с образованием хелатных комплексных соединения на его поверхности. Получены инфракрасные спектры комплексных соединений полимерного гидрогеля с металлами в процессе сорбции через определенные промежутки времени. Изучены динамика сорбции и механизм комплексообразования двухвалентных и трехвалентных металлов с полиэлектролитным гидрогелем на основе сополимера акриловой кислоты и акриламида. Обнаружено, что от вида металла зависит скорость образования комплексов на поверхности полимерного гидрогеля. Показано, что такие металлы, как кобальт, свинец, кадмий, никель, марганец и алюминий, образуют в основном карбоксилатный тип комплексов, цинк – акриламидный тип, а медь, железо и хром образуют комплексные соединения смешанного типа. Выполненные исследования могут найти применение при синтезе полимерных материалов для селективной сорбции определенных видов металлов. Полученные результаты указывают на принципиальную возможность использования гидрогеля на основе сополимера акриламида и акриловой кислоты в качестве сенсорных материалов для обнаружения ионов различных металлов в водных растворах.

Ключевые слова

акрилатные гидрогели, хемосорбция, комплексообразование, полимерные лиганды, ИК спектроскопия

INFRARED SPECTROSCOPIC STUDY OF DYNAMICS AND COMPLEXATION MECHANISM IN CHEMOSORPTION OF IONS OF METALS BY ACRYLATE HYDROGELS

V.E. Sitnikova^а, M.V. Baidakova^а, R.O. Olekhovich^а, M.V. Uspenskaya^а

^а ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation

Corresponding author: v.e.sitnikova@gmail.com

Article info

Received 30.05.18, accepted 29.06.18

doi: 10.17586/2226-1494-2018-18-4-614-622

Article in Russian

For citation: Sitnikova V.E., Baidakova M.V., Olekhovich R.O., Uspenskaya M.V. Infrared spectroscopic study of dynamics and complexation mechanism in chemisorption of ions of metals by acrylate hydrogels. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2018, vol. 18, no. 4, pp. 614–622 (in Russian). doi: 10.17586/2226-1494-2018-18-4-614-622

Abstract

The paper presents a spectroscopic study of the complexation of ions of various metals on the surface of polyelectrolyte polymer hydrogels. The object of the study was a polyelectrolyte hydrogel based on a copolymer of acrylic acid and acrylamide, which sorbs the ions of various metals by means of chemisorption mechanism with the formation of chelate complex compounds on its surface. IR spectra are obtained for complex compounds of a polymeric hydrogel with metals in the sorption process at definite intervals of time. We study the sorption dynamics and the complexation mechanism of divalent and trivalent metals with polyelectrolyte hydrogel based on a copolymer of acrylic acid and acrylamide. It is found that the formation rate of complexes on the surface of the polymer hydrogel depends on the type of metal. It has been shown

that such metals as cobalt, lead, cadmium, nickel, manganese and aluminum form mainly a carboxylate type of complexes, zinc forms an acrylamide type and copper, iron and chromium form complex compounds of mixed type. The performed researches can find application at synthesis of polymeric materials for selective sorption of certain kinds of metals. The obtained results indicate the principal possibility of hydrogel application based on acrylamide and acrylic acid copolymer as sensor materials for the detection of ions of various metals in aqueous solutions.

Keywords

acrylate hydrogel, chemisorption, complexation, polymeric ligands, IR spectroscopy

Введение

Комплексообразование ионов металлов является важным методом для извлечения металлов из различных источников и для удаления ионов металлов из растворов в промышленных отходах. Как следствие, комплексообразование, разделение и удаление ионов металлов стали все более привлекательными областями исследований и привели к новым технологическим подходам. Развитие полимерных материалов для комплексообразования и удаления ионов металлов резко ускорилось [1–3]. Полимерный лиганд используется для селективного связывания определенного иона металла в смеси для выделения важных ионов металлов из сточных вод. Это основано на различных константах комплексообразования между полимерным лигандом и различными ионами металлов или молекулами [4]. Полимерные лиганды обычно используют в форме нерастворимой смолы для отделения конкретного иона металла от ионов, содержащих металл. Для удаления загрязнений ионов переходных металлов из водных систем используются различные полимерные лиганды, которые содержат функциональные группы. В работе [5] сообщается о комплексообразовании поливинилового спирта с Cu^{2+} и другими ионами металлов, и найдены комплексные константы стабильности полимерных ионно-ионных систем лиганд-металл в порядке $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+}$. В другом исследовании [6] как поли (метакриловая кислота), так и поли (акриловая кислота) реагировали с некоторыми ионами металлов (Ca^{2+} , Co^{2+} и Zn^{2+}). Для исследования стехиометрии комплексов полимер-металл в растворе используют различные методы, такие как ультрафиолетовую, инфракрасную (ИК) спектроскопию, спектроскопию ядерного магнитного резонанса, электронный парамагнитный резонанс, вискозиметрию и т.д. [7, 8]. В данной работе динамика сорбции различных ионов металлов и виды образующихся координационных соединений на поверхности гидрогелей при различной продолжительности сорбции была изучена с помощью метода ИК спектроскопии.

Материалы и методы

В данной работе сшитый акриламид-акрилатный гидрогель и его композиты синтезировали свободнорадикальной полимеризацией в водных растворах мономеров акриламида и акриловой кислоты в соответствии с методикой, описанной в [9]. Полимеризацию проводили при постоянном перемешивании механической мешалкой со скоростью 500 об/мин. Степень нейтрализации мономеров акриловой кислоты в гидрогелях составляла 80%. Полимеризацию проводили при 45°C. Схема формирования гидрогелевых композитов приведена на рис. 1.

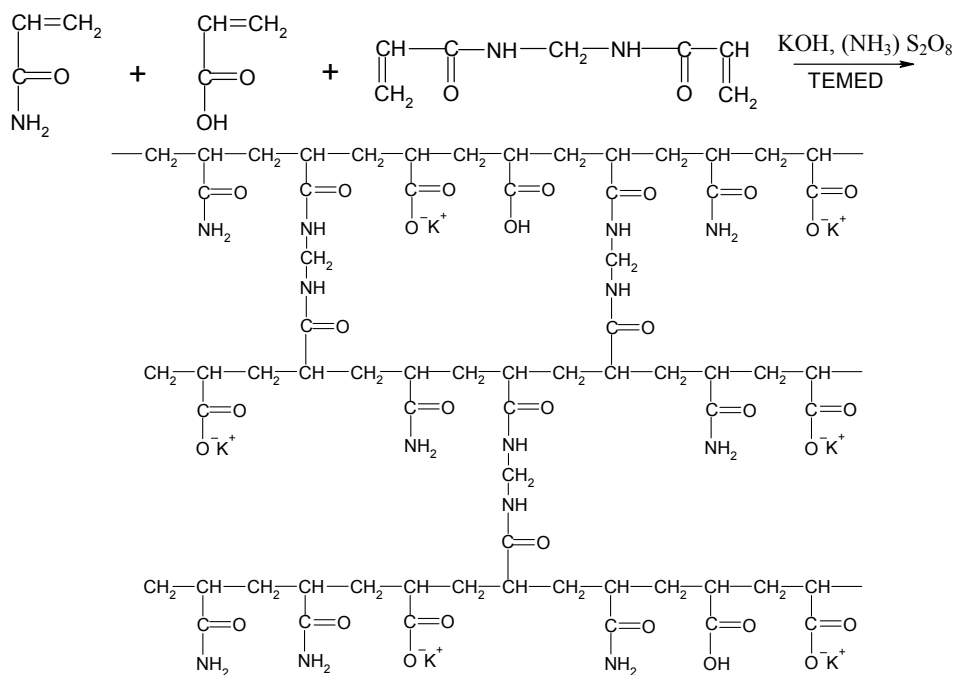


Рис. 1. Схема синтеза сшитого гидрогеля на основе сополимера акриловой кислоты и акриламида

Для исследования динамики сорбции ионов металлов и типа образующихся комплексных соединений использовались растворимые соли хлоридов и нитратов различных металлов концентрацией 0,1 М. Исходные гидрогели опускались в растворы указанных солей на определенные промежутки времени (1 ч с шагом в 10 мин, последующие 3 ч с шагом в 30 мин и далее 5 суток с шагом 24 ч). Спустя определенные промежутки времени образцы вынимались из раствора, их поверхность просушивалась, и регистрировались ИК спектры.

Эксперимент проводился на Фурье-ИК спектрометре Tensor 37 фирмы Bruker. ИК спектры исследуемых образцов были получены с помощью приставки нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) MIRacle фирмы Pike Technologies. Гидрогели после процесса сорбции в водных растворах солей помещались на кристалл ZnSe с алмазным напылением, и регистрировались спектры в диапазоне 4000–600 см^{-1} со спектральным разрешением 2 см^{-1} и усреднением по 32 сканам. С помощью приставки НПВО исследовался только поверхностный слой гидрогеля глубиной порядка 10 мкм. Для исследования количественного соотношения полос поглощения для всех ИК спектров была выполнена коррекция базовой линии.

Результаты и обсуждение

Для подтверждения структуры синтезированного гидрогеля были также исследованы спектры исходных соединений. На рис. 2 (кривые 1 и 2) представлены ИК спектры акрилата натрия и акриламида. Отнесение основных полос в спектрах акрилата натрия и акриламида представлено в табл. 1.

Как видно из таблицы, при нейтрализации акриловой кислоты гидроксидом натрия исчезает карбоксильная группа $-\text{COOH}$ (1725 и 1705 см^{-1}) и появляется карбоксилатная группа $-\text{COO}^-$ (1545 см^{-1}). Положение двойной связи $\text{C}=\text{C}$ остается прежним (1635 см^{-1}).

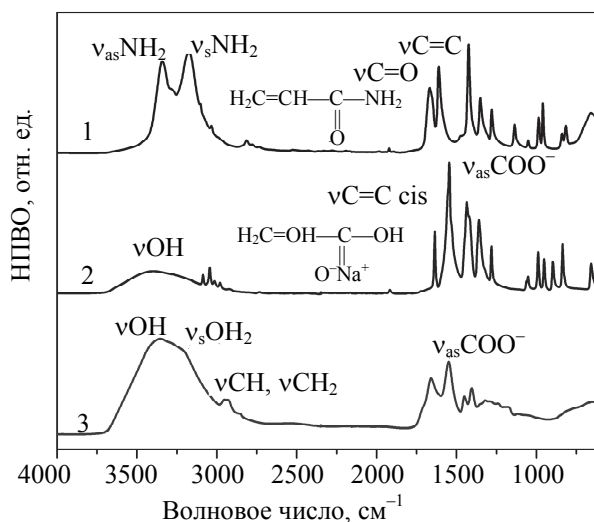


Рис. 2. Инфракрасные спектры акриламида (1), акрилата натрия (2) и сополимера на их основе (3)

Колебания $-\text{NH}_2$ групп акриламида находятся на частотах 3345 и 3176 см^{-1} . Колебания групп $-\text{C}=\text{O}$ в акриламиде лежит на 1666 см^{-1} , положение двойных связей $\text{C}=\text{C}$ в акриламиде – 1612 см^{-1} соответственно.

Таким образом, при образовании сополимера (рис. 2, кривая 3), образованного из акриламида и нейтрализованной на 80% акриловой кислоты (AA-co-AK), в спектрах гидрогеля должны отсутствовать полосы поглощения двойных связей $\text{C}=\text{C}$, присутствующие в акриловой кислоте и акрилате натрия (1635 см^{-1}) и акриламиде (1612 см^{-1}). Кроме того, в спектре полученного сополимера должны присутствовать полосы поглощения карбоксильной группы $-\text{COOH}$ акриловой кислоты (1725 и 1705 см^{-1}), карбоксилатной группы $-\text{COO}^-$ акрилата натрия (1545 см^{-1}), групп $-\text{C}=\text{O}$ акриламида (1666 см^{-1}), а также группы $-\text{NH}_2$ акриламида (3345, 3176, 1610, 1350 и 1280 см^{-1}).

На рис. 3 представлены спектры сополимера частично нейтрализованной акриловой кислоты и акриламида и полиакрилата натрия. Как видно из рисунка, в спектрах сополимеров в диапазоне 1800–1500 см^{-1} , в котором должны наблюдаться полосы поглощения групп $-\text{COOH}$, $-\text{COO}^-$, $-\text{C}=\text{O}$, $-\text{NH}$, $-\text{NH}_2$ всех вышеописанных соединений, наблюдаются только три полосы поглощения: 1705 см^{-1} – $\text{C}=\text{O}$ акриловой кислоты, 1658 см^{-1} – $\text{C}=\text{O}$ акриламида, 1550 см^{-1} – $-\text{COO}^-$ акрилата натрия. Остальные значимые полосы поглощения представлены в табл. 1. Наблюдаемые полосы имеют широкую и асимметричную форму, что свидетельствует о наличии скрытых полос поглощения. Если рассмотреть вторую производную спектров образцов, то полученные минимумы будут указывать на положение скрытых полос. Как показано на рис. 3, б, вместо трех наблюдаемых полос в спектре присутствуют полосы 1715, 1660, 1610,

1550, 1512 и 1490 cm^{-1} . Также известно, что на частоте 1640 cm^{-1} находятся деформационные колебания –ОН адсорбированной воды. Кроме того, на рис. 3 можно видеть, что полиакрилат натрия отличается от сополимера отсутствием полосы поглощения связи N–H акриламида на частоте 1612 cm^{-1} .

Акриламид (АА)		Акрилат натрия (АК)		Гидрогель	
3345	$\nu_{\text{as}}\text{NH}_2$	3400	νOH свободн. вода	3421	$\nu_{\text{as}}\text{NH}_2$ акриламида
3176	$\nu_{\text{s}}\text{NH}_2$	–	–	3300	ν ОН адсорбированной воды
3104	$\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$	–	–		
3035	$\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$	1635	$\nu\text{C}=\text{C}$ cis		
2815	νCH	1545	$\nu_{\text{as}}\text{COO}^-$ Na-акрилата	2941, 2860	ν CH и ν CH ₂
1666	$\nu\text{C}=\text{O}$	1436	δ CH ₂	1705	ν C=O акриловой кислоты
1650	$\nu\text{C}=\text{C}$	1420	δ COH	1654	ν C=O акриламида и δ ОН воды
1612	$\nu\text{N-H}$ (amide II)	1360	$\nu\text{C}-\text{O}$, op, cis	1560	$\nu_{\text{as}}\text{COO}^-$ Na-акрилата
1424	ν C–N	1282	$\nu\text{C}-\text{O}$, op, trans	1450	δ CH ₂
1350	ρ NH ₂	1060	ρCH_2 , cis	1405	$\nu_{\text{s}}\text{COO}^-$ Na-акрилата / ν CN акриламида
1280	γ NH ₂	1050	ρCH_2 , trans		
1136	ρCH_2	990	$\omega\text{CH}_2+\gamma\text{CH}$, op		
1052	γCH_2	952	$\omega\text{CH}_2+\gamma\text{CH}$, ip		
985	ωNH_2	898	$\nu\text{C}-\text{O}$, ip		
842	δCH	658	δCO_2 , cis		
816	ωCH_2				

Таблица 1. Основные полосы поглощения в ИК спектрах акриламида, акриловой кислоты и их сополимера [10], cm^{-1}

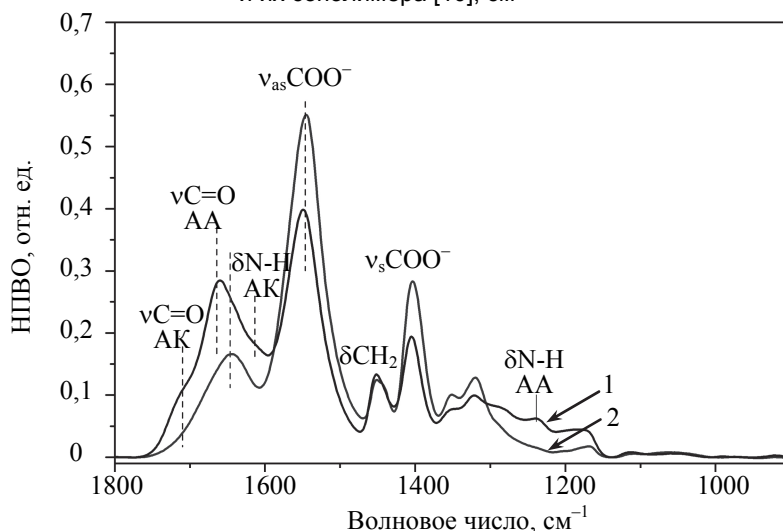


Рис. 3. Инфракрасные спектры полимерного гидрогеля, полученного сополимеризацией акриламида и акриловой кислоты, нейтрализованной на 80% (1) и гидрогеля на основе полиакриловой кислоты (2)

В настоящей работе исследовались координационные соединения ионов поливалентных металлов с полимерными цепями гидрогелей на основе полиакрилата натрия и сополимера акриловой кислоты и акриламида, образующиеся в процессе сорбции. Для этого синтезированные гидрогели опускались в водные растворы с различными концентрациями хлоридов поливалентных металлов на определенные промежутки времени. Затем с поверхности гидрогелей удалялась лишняя влага, и регистрировались ИК спектры.

Как описывалось ранее [11], связывание ионов металлов данными гидрогелями происходит за счет механизмов хемосорбции. Взаимодействие ионов металлов с водорастворимыми полимерами происходит, главным образом, за счет электростатических сил и формирования координации связей. В силу своего строения сополимер акриловой кислоты и акриламида может образовывать все четыре типа структур с ионами металлов, представленные на рис. 4, а гель на основе полиакриловой кислоты – лишь первый тип взаимодействия.

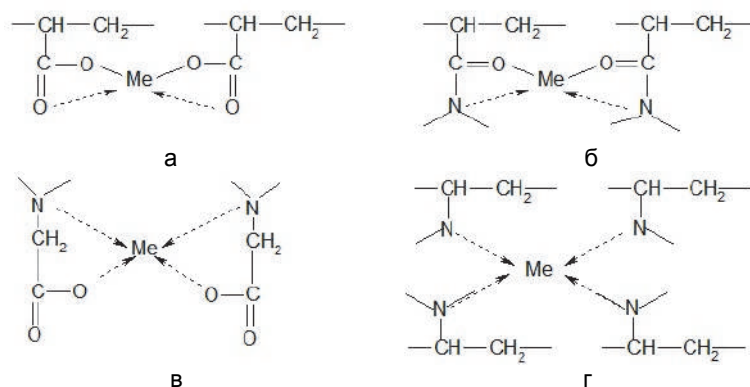


Рис. 4. Основные структуры полимер-металлических комплексов: комплексы карбоксильного типа (а); комплексы акриламидного типа (б); комплексы малеинглицинового (в); комплексы аминного типа (г)

Сродство или сила взаимодействия металл-лиганд зависит от многих факторов, включая функциональность хелатирующей группы, плотность хелатирующих групп в полимере, состояние окисления и электронную конфигурацию металла, стереохимию, стерические ограничения, а также электростатическое взаимодействие. Расстояние между функциональными группами в полимере может играть важную роль. Если функциональные группы близки друг к другу по полимерной цепи или если между цепями существует небольшое стерическое препятствие, несколько монодентатных лигандов могут действовать как полидентатный лиганд. Объемность самой функциональной группы также определяет стерические ограничения на легирование металлов. Константа диссоциации (pK_a) полимерной основы и лигандов также оказывает значительное влияние на взаимодействие металл-лиганд. Многие из полимеров, несущих азотные функциональные группы, обладают очень слабым связыванием с катионами металлов при низком рН из-за протонирования амина; отсюда следует потеря способности доноров электронов. Повышение рН выше pK_a для функциональных групп карбоновой кислоты приводит к депротонизации и увеличению способности донора электронов. Кроме того, отталкивание заряда между одинаково заряженными группами на полимере, т.е. электростатическое отталкивание, также может влиять на эффективность легирования.

Размер, электронная конфигурация и состояние окисления металла влияют на координационную геометрию и число. Шкала Пирсона, мера твердости или мягкости вида с точки зрения донорства электронов, предполагает, что типы хелатных групп и ионов металлов будут предпочтительно взаимодействовать. Основываясь на этой шкале, благородные металлы, такие как медь (Cu), Hg, Pb и Cd, определяются как мягкие акцепторы и предпочтительно взаимодействуют с мягкими донорами, такими как азот. С другой стороны, хром (Cr) определяется как жесткий вид и лучше всего связывается твердыми кислородными лигандами. Взаимодействие вышеупомянутых параметров, которые влияют на аффинность легирования металлов, может быть использовано для селективного связывания ионов металлов. В табл. 2 представлены типичные предпочтительные лиганды для некоторых металлов-комплексобразователей.

Металл	Группы лигандов	Координационное число
Mg ²⁺	Карбоксилат (O), фосфаты (O), азотные доноры (N)	2
Ca ²⁺	=Mg ²⁺ , но меньше сродства к донорам азота, фосфата и другим мультидентантным анионам, некоторые нейтральные O-доноры	2
Mn ²⁺	Подобно Mg ²⁺	6
Fe ²⁺	-SH, NH ₂ > карбоксилат (O)	
Fe ³⁺ , Co ³⁺	Карбоксилат (O), тирозин (O), N-доноры, полипирролы, -NH ₂ (N), порфирин (N), тиолаты	6
Cr ³⁺ , Mn ³⁺	Феноляты (тирозин), гидросаматы, гидроксиды, карбоксилаты	6
Al ³⁺		6
Cu ²⁺	Амины (N), ионизированные пептиды >> карбоксилат (O)	4 и 6
Zn ²⁺	Амины, тиолаты, карбоксилаты Имидазолы (N), цистеин (S)	4 и 6
Ni ²⁺	Тиолаты, ненасыщенные амины, полипирролы	4 и 6
Cd ²⁺	-SH, карбоксилаты	4 и 6

Таблица 2. Предпочтительные группы лигандов для различных ионов металлов [12]

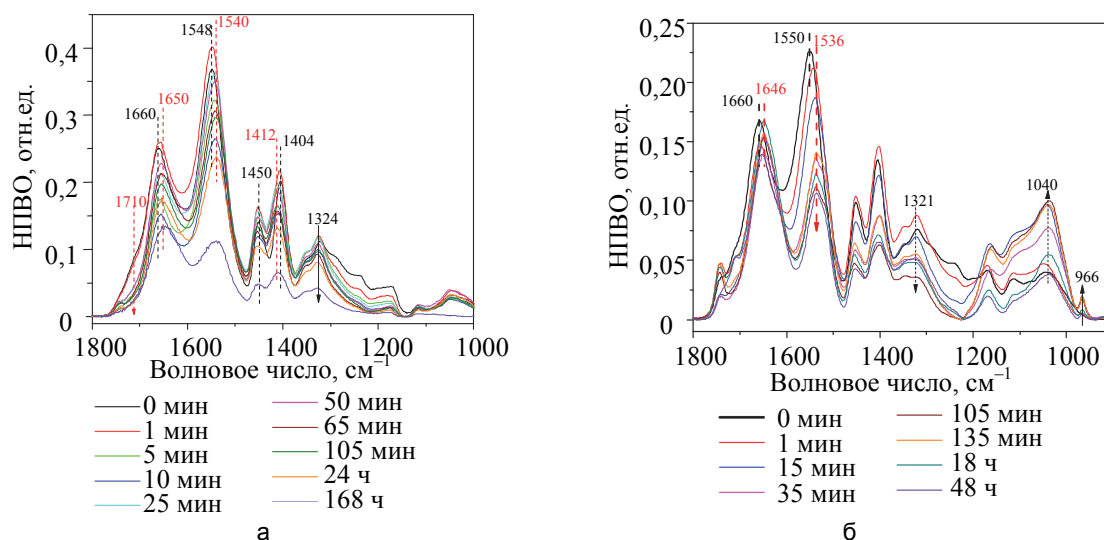


Рис. 5. Инфракрасные спектры, записанные в процессе сорбции гидрогелем ионов кадмия (а) и свинца (б)

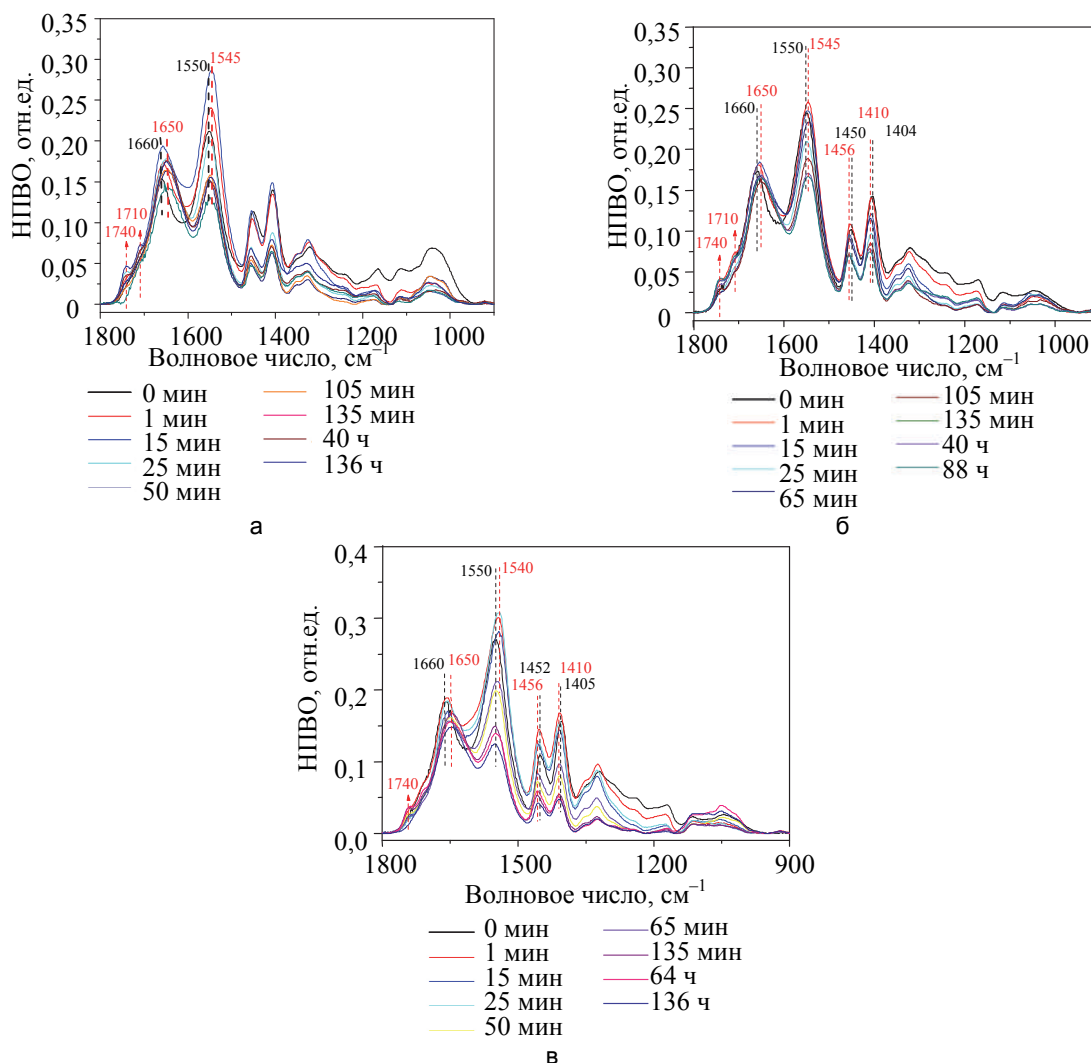


Рис. 6. Инфракрасные спектры, записанные в процессе сорбции гидрогелем ионов: кобальта (а); никеля (б); марганца (в)

ИК спектры полимерных гидрогелей, полученные в процессе сорбции ионов двухвалентных металлов Pb²⁺ и Cd²⁺, представлены на рис. 5. Как видно из рисунка, механизм связывания гидрогелем ионов свинца и кадмия одинаков – при взаимодействии данных ионов металлов происходит их взаимодей-

ствии с карбоксилатными группами мономеров акриловой кислоты, в результате чего наблюдается изменение интенсивности полосы поглощения на частоте 1550 см^{-1} и смещение ее на частоту 1540 см^{-1} . Об участии в координации с ионами металлов карбонильных групп $\text{C}=\text{O}$ акриламидных мономеров свидетельствует смещение полосы 1660 см^{-1} на частоту 1650 см^{-1} . Таким образом, ионы свинца и кадмия образуют на поверхности гидрогеля на основе акриловой кислоты и акриламида комплексные (хелатные) соединения карбоксилатного типа (рис. 4, а).

Подобная картина наблюдается в процессе сорбции ионов Co^{2+} , Ni^{2+} и Mn^{2+} (рис. 6, а, б, в), что тоже свидетельствует об образовании карбоксилатных комплексов.

В процессе сорбции ионов Zn^{2+} и Cu^{2+} (рис. 7) наблюдается совсем иная картина. Как было показано в табл. 2, цинк и медь являются ионами, предпочитающими в качестве лигандов азотные функциональные группы. Из спектров видно, что уже на первых минутах сорбции ионов металлов в координирование последних вступают амидные группы акриламида, вследствие чего в спектрах проявляется полоса на частоте $1608\text{--}1612\text{ см}^{-1}$. В случае сорбции ионов цинка не происходит заметного смещения частот карбоксилатных групп мономеров акриловой кислоты и карбонильных групп акриламида, что свидетельствует об образовании комплексов аминного типа (рис. 4, г). В случае же ионов меди (рис. 7, б), по-видимому, реализуется его максимальное координационное число 6, причем в координации, после связывания амидных групп, начинают участвовать как карбонильные, так и карбоксильные группы мономеров, составляющих сополимер. Таким образом, при связывании ионов меди на поверхности гидрогеля образуются сложные комплексы с участием всех функциональных групп.

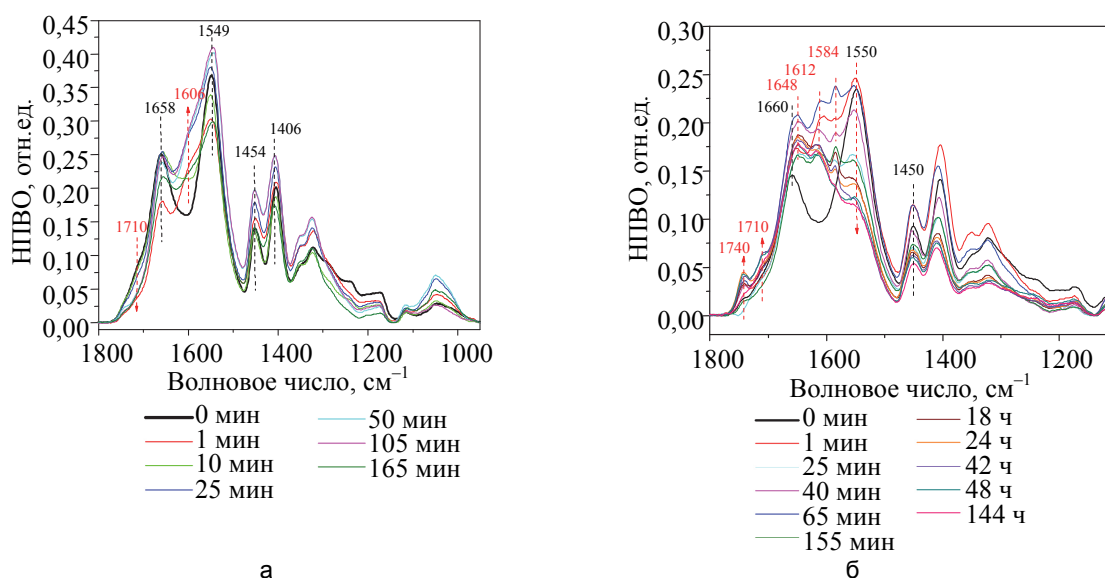


Рис. 7. Инфракрасные спектры, записанные в процессе сорбции гидрогелем ионов цинка (а) и меди (б)

На рис. 8 представлены ИК спектры, записанные в процессе сорбции трехвалентных ионов металлов – Al^{3+} , Cr^{3+} и Fe^{3+} . В отличие от двухвалентных ионов, для данных ионов характерна большая скорость связывания с полимерным гидрогелем, что можно визуальнo заметить по степени изменения интенсивности полосы поглощения карбоксилатной группы. Так, в случае сорбции ионов алюминия уже на первых минутах происходит резкий спад интенсивности полосы поглощения 1550 см^{-1} . Это свидетельствует о том, что трехвалентные ионы алюминия очень быстро вступают во взаимодействие с отрицательно заряженными карбоксилатными группами, образуя дополнительные координационные связи по карбонильным группам акриламида.

Ионы железа и хрома также в течение двух часов сорбции связывают практически все карбоксилатные группы на поверхности гидрогеля, однако, в отличие от ионов алюминия, избыток ионов начинает далее образовывать координационные связи по амидным группам акриламида. Таким образом, ионы алюминия образуют на поверхности гидрогеля на основе акриламида и акриловой кислоты комплексные соединения карбоксилатного типа, а ионы железа и хрома – комплексные соединения смешанного типа, начиная с предпочтительного лиганда – карбоксилатной группы – и далее комплексные соединения 2 и 3 типа (рис. 4, б, в). Кроме того, при исследовании динамики относительного изменения интенсивности полосы поглощения карбоксилатных групп (рис. 8, г) можно видеть, что большее количество карбоксилатных групп участвует в образовании связей с ионами железа и меньшее количество – с ионами хрома.

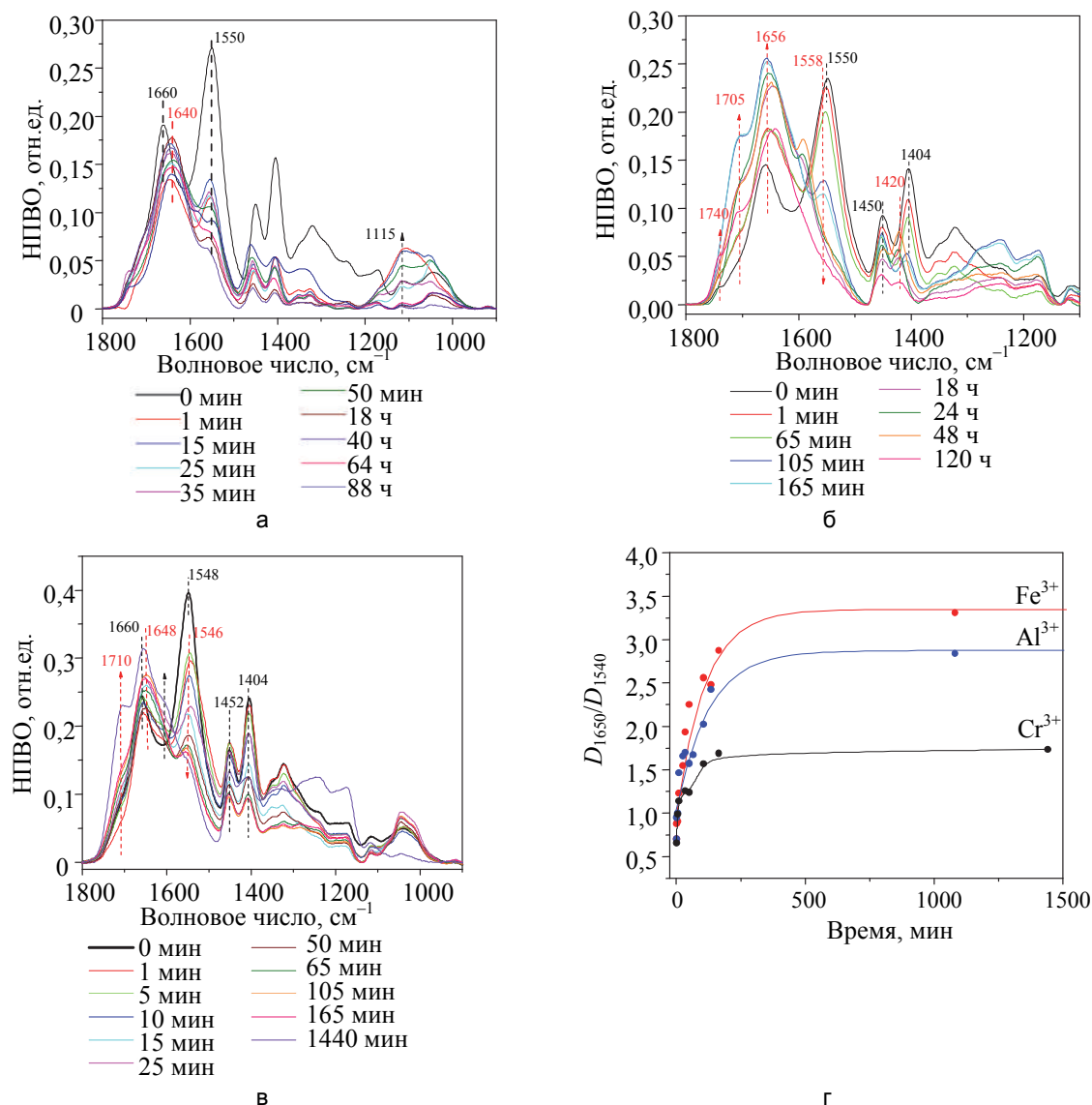


Рис. 8. Инфракрасные спектры, записанные в процессе сорбции гидрогелем ионов алюминия (а), железа (б) и хрома (в); изменение интенсивности (D) поглощения группы $-\text{COO}^-$ при сорбции гидрогелем ионов Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} (г)

Заключение

В данной работе были исследованы динамика и типы образующихся координационных соединений на поверхности акрилового гидрогеля в процессе сорбции различных ионов металлов из раствора одинаковой концентрации в зависимости от времени процесса. Представленные данные демонстрируют различную динамику сорбции в случае разных солей. Кроме того, полимерные комплексы с металлами на поверхности гидрогеля образуются с предпочтительными для металла лигандами. Такие металлы, как кобальт, свинец, кадмий, никель, марганец и алюминий, образуют в основном карбоксилатный тип комплексов, цинк – акриламидный тип, а медь, железо и хром образуют комплексные соединения смешанного типа. Причем в случае меди, железа и хрома после связывания всех доступных у поверхности предпочтительных азотсодержащих лигандов полимерный гидрогель продолжает связывать ионы металлов из раствора другими доступными лигандами.

Полученная информация о порядке связывания полимерных лигандов различными металлами позволит синтезировать новые материалы для селективной сорбции определенных видов металлов, а возможность идентифицировать металлы по динамике сорбции на поверхности гидрогеля позволит применять данные материалы в качестве сенсоров для обнаружения и идентификации ионов металлов в водных растворах.

Литература

1. Kostal J., Prabhukumar U., Lao L., Chen A., Matsumoto M., Mulchandani A., Chen W. Customizable biopolymers for heavy metal remediation // *Journal of Nanoparticle Research*. 2007. V. 7. N 4-5. P. 517–523. doi: 10.1007/s11051-005-5132-y
2. Sauer N., Ehler D., Duran B. Lead extraction from contaminated soil using water-soluble polymers // *Journal of Environmental Engineering*. 2004. V. 130. N 5. P. 585–588. doi: 10.1061/(asce)0733-9372(2004)130:5(585)
3. Micioi M., Albu A., Mateescu C., Voicu G., Rusen E., Marculescu B., Mutihac L. New polymeric structures designed for the removal of Cu(II) ions from aqueous solutions // *Journal of Applied Polymer Science*. 2007. V. 103. N 3. P. 1397–1405.
4. Fu F., Chen R., Xiong Y. Application of a novel strategy – coordination polymerization precipitation to the treatment of Cu²⁺ containing wastewaters // *Separation and Purification Technology*. 2006. V. 52. N 2. P. 388–393. doi: 10.1016/j.seppur.2006.05.017
5. Zhu Y., Millan E., Sengupta A. Toward separation of toxic metal(II) cations by chelating polymers: some noteworthy observations // *Reactive Polymers*. 1990. V. 13. N 3. P. 241–253. doi: 10.1016/0923-1137(90)90094-k
6. Spivakov B., Geckeler K., Bayer E. Liquid-phase polymer-based retention – the separation of metals by ultrafiltration on polychelators // *Nature*. 1985. V. 315. N 6017. P. 313–315. doi: 10.1038/315313a0
7. Rivas B., Maureira A. Poly(2-acrylamido glycolic acid): A water-soluble polymer with ability to interact with metal ions in homogenous phase // *Inorganic Chemistry Communications*. 2007. V. 10. N 2. P. 151–154. doi: 10.1016/j.inoche.2006.10.005
8. Bell C., Smith S., Whittaker M., Whittaker A., Gahan L., Monteiro M. Surface-functionalized polymer nanoparticles for selective sequestering of heavy metals // *Advanced Materials*. 2006. V. 18. P. 582–586. doi: 10.1002/adma.200501712
9. Ситникова В.Е., Илич И., Гусев К.Г., Олехнович Р.О., Успенская М.В. Кинетика коллапса композитов на основе сополимера акриловой кислоты и акриламида, наполненного бентонитом в водных растворах поливалентных металлов // *Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики*. 2017. Т. 17. № 1(107). С. 39–45. doi: 10.17586/2226-1494-2017-17-1-39-45
10. Беллами Л.Дж. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во Иностранной литературы, 1963. 592 с.
11. Uspenskaya M.V., Sitnikova V.E., Dovbeta M.A., Olekhovich R.O., Denisuk I.Yu. Sorption properties of clay and pectin-containing hydrogels // *Polymerization*. Ed. N. Cankaya. IET, 2018. P. 95–113.
12. Frausto da Silva J.J.R., Williams R.J.P. *The Biological Chemistry of the Elements: The Inorganic Chemistry of Life*. Oxford University Press, 2001. 575 p.

Авторы

Ситникова Вера Евгеньевна – кандидат химических наук, тьютор, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, Scopus ID: 55668895400, ORCID ID: 0000-0003-4753-976X, v.e.sitnikova@gmail.com

Байдакова Марина Викторовна – аспирант, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, Scopus ID: 55668895400, ORCID ID: 0000-0002-4959-7050, mvbaidakova@yandex.ru

Олехнович Роман Олегович – кандидат технических наук, доцент, доцент, Университет ИТМО, Scopus ID: 56572767000, ORCID ID: 0000-0002-2717-7661, r.o.olekhovich@mail.ru

Успенская Майя Валерьевна – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, Scopus ID: 6602189454, ORCID ID: 0000-0003-2510-2639, mv_uspenskaya@mail.ru

References

1. Kostal J., Prabhukumar U., Lao L., Chen A., Matsumoto M., Mulchandani A., Chen W. Customizable biopolymers for heavy metal remediation. *Journal of Nanoparticle Research*, 2007, vol. 7, no. 4-5, pp. 517–523. doi: 10.1007/s11051-005-5132-y
2. Sauer N., Ehler D., Duran B. Lead extraction from contaminated soil using water-soluble polymers. *Journal of Environmental Engineering*, 2004, vol. 130, no. 5, pp. 585–588. doi: 10.1061/(asce)0733-9372(2004)130:5(585)
3. Micioi M., Albu A., Mateescu C., Voicu G., Rusen E., Marculescu B., Mutihac L. New polymeric structures designed for the removal of Cu(II) ions from aqueous solutions. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, vol. 103, no. 3, pp. 1397–1405.
4. Fu F., Chen R., Xiong Y. Application of a novel strategy – coordination polymerization precipitation to the treatment of Cu²⁺ containing wastewaters. *Separation and Purification Technology*, 2006, vol. 52, no. 2, pp. 388–393. doi: 10.1016/j.seppur.2006.05.017
5. Zhu Y., Millan E., Sengupta A. Toward separation of toxic metal(II) cations by chelating polymers: some noteworthy observations. *Reactive Polymers*, 1990, vol. 13, no. 3, pp. 241–253. doi: 10.1016/0923-1137(90)90094-k
6. Spivakov B., Geckeler K., Bayer E. Liquid-phase polymer-based retention – the separation of metals by ultrafiltration on polychelators. *Nature*, 1985, vol. 315, no. 6017, pp. 313–315. doi: 10.1038/315313a0
7. Rivas B., Maureira A. Poly(2-acrylamido glycolic acid): A water-soluble polymer with ability to interact with metal ions in homogenous phase. *Inorganic Chemistry Communications*, 2007, vol. 10, no. 2, pp. 151–154. doi: 10.1016/j.inoche.2006.10.005
8. Bell C., Smith S., Whittaker M., Whittaker A., Gahan L., Monteiro M. Surface-functionalized polymer nanoparticles for selective sequestering of heavy metals. *Advanced Materials*, 2006, vol. 18, pp. 582–586. doi: 10.1002/adma.200501712
9. Sitnikova V.E., Ilic I., Gusev K.G., Olekhovich R.O., Uspenskaya M.V. Collapse kinetic of composites based on copolymers of acrylic acid and acrylamide filled with bentonite in aqueous solutions of polyvalent metals. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2017, vol. 17, no. 1, pp. 39–45. (in Russian) doi: 10.17586/2226-1494-2017-17-1-39-45
10. Bellamy L.J. *The Infra-Red Spectra of Complex Molecules*. Wiley, 1975, 433 p.
11. Uspenskaya M.V., Sitnikova V.E., Dovbeta M.A., Olekhovich R.O., Denisuk I.Yu. Sorption properties of clay and pectin-containing hydrogels. In *Polymerization*. Ed. N. Cankaya. IET, 2018, pp. 95–113.
12. Frausto da Silva J.J.R., Williams R.J.P. *The Biological Chemistry of the Elements: The Inorganic Chemistry of Life*. Oxford University Press, 2001, 575 p.

Authors

Vera E. Sitnikova – PhD, tutor, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, Scopus ID: 55668895400, ORCID ID: 0000-0003-4753-976X, v.e.sitnikova@gmail.com

Marina V. Baidakova – postgraduate, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, Scopus ID: 55668895400, ORCID ID: 0000-0002-4959-7050, mvbaidakova@yandex.ru

Roman O. Olekhovich – PhD, Associate Professor, Associate Professor, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, Scopus ID: 56572767000, ORCID ID: 0000-0002-2717-7661, r.o.olekhovich@mail.ru

Maiya V. Uspenskaya – D.Sc., Professor, Head of Chair, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, Scopus ID: 6602189454, ORCID ID: 0000-0003-2510-2639, mv_uspenskaya@mail.ru