

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего профессионального образования
«Кубанский государственный университет»



На правах рукописи

Данилова Анна Валерьевна

СИЛИКАГЕЛИ С ИММОБИЛИЗОВАННЫМИ АЗОГИДРАЗОННЫМИ
ГРУППАМИ ДЛЯ СОРБЦИОННО-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОГО
ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

02.00.02 – Аналитическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
Коншина Джамиля Наировна,
кандидат химических наук

Краснодар 2015

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	6
1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР.....	11
1.1 Получение и некоторые сорбционные характеристики силикагелей с азотсодержащими функциональными группами.....	12
1.1.1 Силикагели, содержащие ковалентно иммобилизованные фрагменты с аминогруппами.....	12
1.1.2 Силикагели, содержащие ковалентно иммобилизованные фрагменты с амидными группами.....	26
1.1.3 Силикагели, содержащие аминокарбоксильные фрагменты.....	30
1.1.4 Силикагели с иммобилизованными аминокислотами.....	35
1.1.5 Силикагели с иммобилизованными аминокислотными кислотами.....	38
1.1.6 Силикагели с ковалентно иммобилизованными мочевидами.....	39
1.1.7 Силикагели с иммобилизованными имидами и родственными соединениями.....	42
1.1.8 Силикагели с иммобилизованными азо-соединениями.....	51
1.1.9 Силикагели с иммобилизованными формазанами.....	63
1.1.10 Силикагели, содержащие ковалентно иммобилизованные фрагменты с азотсодержащими гетероциклами.....	66
1.2 Применение силикагелей с азотсодержащими иммобилизованными фрагментами в аналитической химии.....	82
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	98

2.1	Материалы, реактивы и использованное оборудование	98
2.2	Общие сведения о проведении физико-химических экспериментов	101
2.3	Приготовление рабочих растворов	102
2.4	Методики фотометрического определения металлов	104
2.5	Синтез реагентов	105
2.5.1	Получение фенилгидразонов	105
2.5.2	Получение гуанилгидразона бензальдегида	106
2.6	Получение сорбентов.....	106
2.6.1	Подготовка силикагеля.....	106
2.6.2	Получение 3-аминопропил-силикагеля	107
2.6.3	Общая методика получения формазан-содержащих силикагелей	108
2.7	Изучение некоторых сорбционных характеристик модифицированных силикагелей.....	109
2.7.1	Оценка влияния pH среды на степень извлечения ионов металлов	109
2.7.2	Изучение кинетики сорбции аналитов	109
2.7.3	Получение изотерм сорбции.....	110
2.7.4	Определение Co(II), Cd(II), Cu(II), Ni(II) и Pd(II) после сорбционного концентрирования в фазе сорбента	111
2.7.5	Изучение зависимости степени извлечения элементов от объема раствора.....	111
2.7.6	Групповое концентрирование Co(II), Cd(II), Cu(II) и Ni(II) на функционализированных силикагелях	112

2.7.7	Выбор элюента для количественной десорбции Cu(II) и Pd(II).....	112
2.7.8	Оценка мешающего влияния макрокомпонентов, характерных для речных и морских вод, на степень извлечения Co(II), Cd(II), Cu(II) и Ni(II) .	113
2.7.9	Изучение зависимости степени извлечения элементов от скорости потока	113
2.8	Методика сорбционно-рентгенофлуоресцентного определения Pd(II) в образцах конденсаторов	114
3.	ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	115
3.1	Получение силикагелей с ковалентно иммобилизованными азогидразонными фрагментами	115
3.2	Некоторые структурно-адсорбционные и спектральные характеристики модифицированных силикагелей	118
3.3	Изучение влияния pH среды на сорбционную способность модифицированных силикагелей	124
3.4	Равновесные характеристики модифицированных силикагелей.....	127
3.5	Оценка селективности извлечения Cu(II), Co(II), Ni(II), Cd(II) на модифицированных силикагелях	132
3.6	Изучение кинетики сорбции Cu(II), Co(II), Ni(II), Cd(II) на функционализированных материалах.....	135
3.7	Изучение возможности десорбции аналита и регенерации сорбентов	145
3.8	Изучение возможности концентрирования Cu(II), Co(II), Ni(II) и Cd(II) на функционализированных силикагелях в динамическом режиме	146
3.9	Оценка возможности сорбционно-рентгенофлуоресцентного определения Cu(II) с использованием полученных модифицированных материалов.....	149

3.10 Некоторые равновесно-кинетические характеристики модифицированных силикагелей по отношению к Pd(II).....	151
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	159
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ	161
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	162

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Роль органических реагентов в химическом анализе на сегодняшний день остается достаточно весомой - они применяются для качественного и количественного определения органических и неорганических соединений, маскирования, разделения и концентрирования аналитов. Пути развития химии аналитических реагентов весьма разнообразны – это и квантово-химическое моделирование молекул с заданными свойствами, использование мицеллярных ансамблей и ионных жидкостей, наночастиц, а также гетерогенизация реагентов в объеме или на поверхности твердой фазы. Последнее направление наиболее востребованно и созданные материалы внедрены в практику химического анализа в сочетании с самыми разнообразными аналитическими методами.

Широкое распространение в качестве матрицы для химического модифицирования получили кремнеземы благодаря доступности их различных форм, обладающих требуемыми структурными характеристиками – зернением, формой частиц, размерами пор и удельной поверхностью. Достаточно обширный перечень модифицированных силикагелей предлагается ведущими компаниями *Sigma – Aldrich, Strem, Silicycle* и др. как коммерческие материалы – «скавенджеры» металлов. Анализ информации с использованием базы *Scopus* показывает, что за последние 15 лет интерес исследователей к модифицированным силикагелям непрерывно растёт, появляются новые типы материалов с привитыми функциональными группами, пригодные для извлечения и разделения аналитов, совершенствуются методы их получения и расширяются области применения ранее описанных. При создании новых модифицированных силикагелей применяют как достаточно экзотические реагенты – каликсарены, фуллерены, макроциклы, так и давно известные аналитические реагенты, хорошо зарекомендовавшие себя, например, в спектрофотометрических методах анализа.

Весьма перспективным представляется использование для создания хелатообразующих силикагелей таких ионофоров как азогидразоны (формазапы), яркие представители этого класса соединений – дитизон и цинкон – нашли применение при определении, разделении и концентрировании металлов. Известные примеры получения сорбционных материалов на основе силикагеля, содержащих формазановый фрагмент, заключаются в нековалентном импрегнировании или иммобилизации по ионообменному механизму заранее синтезированных формазанов. В тоже время синтез формазанов на твердой фазе по классическому методу Рида может иметь ряд несомненных преимуществ, в первую очередь возможность обеспечить разнообразие получаемых стабильных материалов благодаря доступности исходных гидразонов.

Работа выполнялась при финансовой поддержке грантов Президента РФ (МК-4160.2014.3) и РФФИ (№ 15-33-20128 мол_а_вед), и в рамках базовой части Государственного задания Минобрнауки РФ (проект 14/55т (359)) с использованием научного оборудования ЦКП «Эколого-аналитический центр».

Цель работы - разработка способа получения сорбционных материалов на основе силикагеля с ковалентно-иммобилизованными азогидразонными группами и изучение физико-химических закономерностей сорбционного концентрирования и определения тяжелых металлов с их использованием.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- обоснование и выбор оптимальной схемы конструирования азогидразонного фрагмента на поверхности силикагеля;
- подтверждение структуры функционально-аналитических групп на поверхности и определение структурно-адсорбционных характеристик полученных материалов;
- выбор оптимальных условий сорбции Cd(II), Ni(II), Co(II), Cu(II), Pd(II) на полученных материалах;
- установление некоторых равновесно-кинетических характеристик сорбции ионов металлов на полученных материалах;

- изучение конкурентного влияния ионов тяжелых металлов при их совместной сорбции на полученных материалах из сложных по составу растворов;
- оценка возможности применения полученных материалов для селективного извлечения и определения Cu(II) и Pd(II).

Научная новизна. Получены и охарактеризованы новые сорбционные материалы для аналитических целей на основе силикагелей с ковалентно иммобилизованными азогидразонными фрагментами, определены их структурно-адсорбционные характеристики.

Изучены условия сорбционного концентрирования Cu(II), Ni(II), Co(II), Cd(II) новыми комплексообразующими материалами на основе силикагеля при их конкурентной сорбции в статических и динамических условиях. Получены ряды сродства ионов металлов к модифицированным силикагелям, рассчитаны коэффициенты селективности и определены некоторые равновесные и кинетические параметры сорбции в случае проведения извлечения из моно- и многокомпонентных систем.

Практическая значимость. Получены новые сорбционные материалы на основе силикагелей с ковалентно иммобилизованными азогидразонными группами.

Показана возможность применения полученных сорбционных материалов для селективного извлечения Pd(II) из растворов сложного состава, а также рентгенофлуоресцентного определения Pd(II) в концентратах.

Положения, выносимые на защиту:

- результаты исследований по обоснованию и выбору схемы получения силикагелей с ковалентно-иммобилизованными азогидразонными группами;
- данные о структуре и составе полученных сорбционных материалов;
- количественные характеристики сорбционной способности новых хелатообразующих материалов на основе силикагеля с ковалентно иммобилизованной азогидразонной группой;

– данные по кинетике сорбции (Cu(II), Ni(II), Co(II), Pd(II), Cd(II)) на полученных материалах в случаях индивидуального и совместного присутствиях всех исследуемых ионов металлов;

– обоснование и выбор условий концентрирования аналитов на полученных сорбционных материалах;

– описание строения координационного узла комплексного соединения Cu(II) с азогидразонными группами, закрепленными на поверхности силикагеля;

– условия селективного концентрирования Pd(II) на силикагелях с ковалентно иммобилизованными азогидразонными группами в динамических и статических режимах и способ его сорбционно-спектроскопического определения.

Апробация работы. Основные результаты исследований обсуждались на III Всероссийском симпозиуме «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» с международным участием (Краснодар, 2011); Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии с международным участием (Краснодар, 2012); XXIII Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2013); Втором съезде аналитиков России (Москва, 2013); II Всероссийской студенческой конференции с международным участием, посвященной 50-летию факультета химии РГПУ им. А. И. Герцена и 100-летию со дня рождения профессора В. В. Перекалина «Химия и химическое образование XXI века» (Санкт-Петербург, 2013); II Всероссийской (XVII) молодежной научной конференции «Молодежь и наука на севере» (Сыктывкар, 2013); XX международной молодежной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2013» (Москва, 2013); XXIV Российской молодежной научной конференции, посвященной 170-летию открытия химического элемента *рутений* «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2014); IV Всероссийском симпозиуме «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» с международным участием (Краснодар, 2014); IX international conference of young scientists on chemistry «Mendeleev 2015» (Saint Petersburg, 2015); XXV Российской молодежной

научной конференции, посвященной 95-летию основания Уральского университета «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2015); III Всероссийской студенческой конференции с международным участием, посвященной 140-летию со дня рождения химика-органика Ю. С. Залькинда «Химия и химическое образование XXI века» (Санкт-Петербург, 2015); II Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии с международным участием (Краснодар, 2015).

Публикации. Материалы диссертационной работы отражены в 20 публикациях, в том числе 3 статьях в журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК, 16 тезисах докладов и патенте на изобретение РФ № 2520099.

Личный вклад соискателя. Результаты, представленные в диссертации, получены лично автором либо при его непосредственном участии. Автор диссертации участвовал в разработке плана исследований, проведении экспериментов, обсуждении результатов, формулировке выводов и подготовке публикаций по теме диссертационной работы.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 3 глав, выводов и списка цитируемой литературы (318 наименований), изложена на 202 листах машинописного текста, содержит 23 таблицы, иллюстрирована 14 рисунками.

1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР

Широкое применение в аналитической химии для разделения и концентрирования металлов нашли ковалентно модифицированные силикагели, среди которых особое место занимают функционализированные азотсодержащими группами материалы. В первую очередь это обусловлено высокой реакционной способностью привитых групп, доступностью реагентов и относительной простотой получения таких материалов. Ассортимент коммерчески доступных сорбентов данного типа весьма велик [1,2], однако интерес исследователей к созданию новых и усовершенствованию методик синтеза уже известных материалов не ослабевает. Среди огромного многообразия азотсодержащих силикагелей по типу функциональной группы на поверхности можно выделить наиболее распространенные классы материалов, содержащих amino- и имино-, аминокарбоксильные-, аминокислотные-, уреидо-, азо-группы, фрагменты с азотсодержащими гетероциклами.

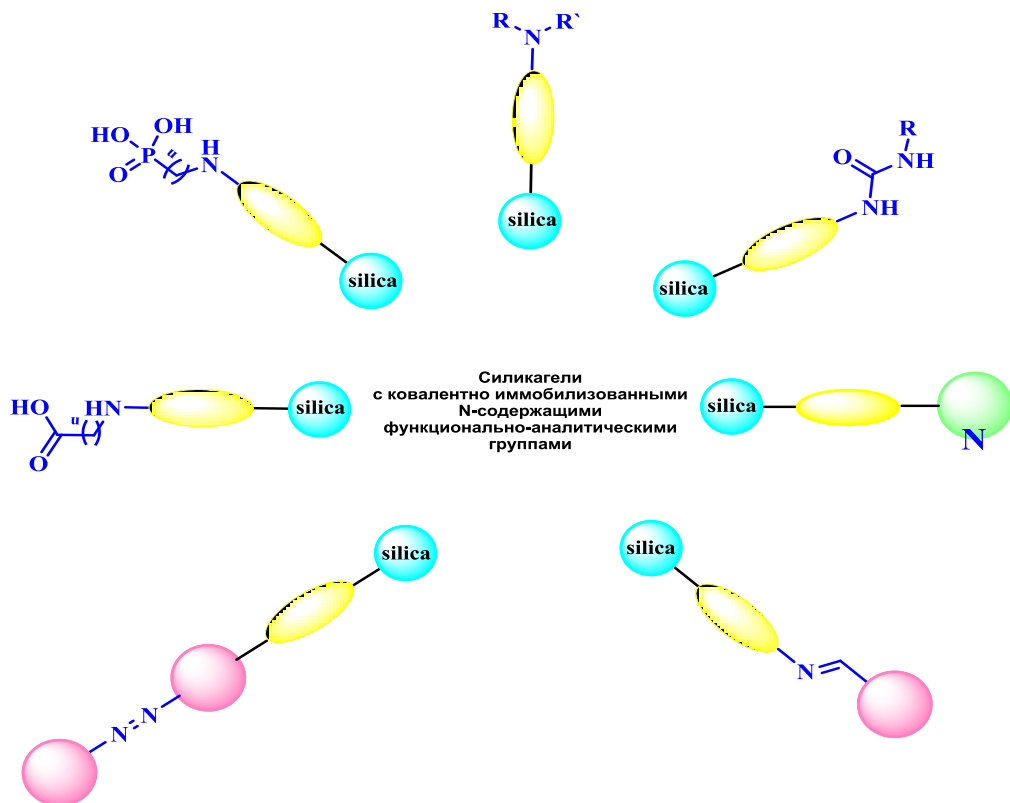


Рисунок 1 – Силикагели с ковалентно иммобилизованными N-содержащими функционально-аналитическими группами

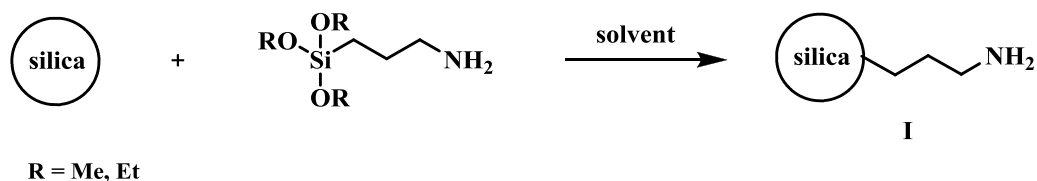
В данном аналитическом обзоре предпринята попытка представить данные о способах получения и применении для целей аналитической химии силикагелей с ковалентно иммобилизованными азотсодержащими функциональными группами.

Следует отметить, что объем литературных данных по тематике обзора огромен и охватить все источники в рамках данной работы не представляется возможным. Кроме того значительная часть материала освящена в монографиях [3–9], обзорных статьях [10–24] и диссертационных работах [25–32], опубликованных ранее и рассматривающих различные аспекты химии модифицированных силикагелей и их практическое использование.

1.1 Получение и некоторые сорбционные характеристики силикагелей с азотсодержащими функциональными группами

1.1.1 Силикагели, содержащие ковалентно иммобилизованные фрагменты с аминогруппами

Силикагели с ковалентно-иммобилизованными аминогруппами представляют собой перспективные материалы не только для применения в качестве сорбентов, но и для осуществления дальнейших химических превращений в поверхностном слое с целью изменения характера функционально-аналитической группы. В качестве модификатора поверхности для получения таких материалов наиболее широкое распространение получил 3-аминопропилтриэтоксисилан, определяющую роль при этом сыграла высокая реакционная способность якорных алкоксисилановых групп, а также коммерческая доступность его как многотоннажного реагента (схема 1).



Широкий спектр применений аминоорганокремнезёмов обусловил внимание к подробному изучению взаимодействия 3-аминопропилтриэтоксисилана с поверхностью и установлению влияния условий реакции на состав и концентрацию привитых групп [5]. По мнению большинства исследователей, реакция 3-аминопропилтриэтоксисилана с поверхностью силикагеля осуществляется с участием одной либо двух этоксигрупп молекулы силана, взаимодействие трех этоксигрупп с силанольными группами силикагеля маловероятно ввиду стерических препятствий. Предварительное вакуумирование силикагеля при высокой температуре (200 – 400°C) приводит к хемосорбции силана только по одной этоксигруппе, а также к уменьшению содержания остаточных силанольных групп.

Наиболее распространенная методика прививки 3-аминопропилтриэтоксисилана сводится к взаимодействию его толуольного раствора с силикагелем либо при комнатной температуре, либо при нагревании [33–36]. Также может использоваться ксилол [37–39], по данным элементного анализа количество иммобилизованных в этом случае групп варьируется в диапазоне 0.57–1.27 ммоль/г [39].

При проведении реакции 3-аминопропилтриэтоксисилана с силикагелем в среде толуола в течение 2 часов [40] установлено, что 22 % аминогрупп удерживается за счет связывания по ионно-обменному механизму, 10 % – посредством водородных связей и 68 % – за счет ковалентной иммобилизации путем образования силоксановой связи. На основании данных ^{13}C ЯМР предложен так называемый «флип» механизм реакции 3-аминопропилтриэтоксисилана с силанольными группами силикагеля. Исследование влияния температуры предварительной обработки силикагеля на степень функционализации в диапазоне от 25 до 800°C показало, что увеличение

температуры до 527 °С приводит к закономерному снижению плотности прививки. Резкое увеличение количества иммобилизованных групп при 800°С авторы связывают с образованием мультимолекулярного слоя, а также изменением пористой структуры силикагеля.

Не менее распространен способ закрепления 3-аминопропилтриэтоксисилана на силикагеле, основанный на способности адсорбированной воды участвовать в гидролизе этоксигрупп силана и тем самым увеличивать концентрацию привитых групп [41]. Проведено исследование зависимости степени функционализации поверхности от начальной концентрации аминоорганосилана без предварительного вакуумирования кремнезема. Реакцию проводили в среде толуола в течение 2 часов при комнатной температуре, а затем еще 2 часа при 120°С для увеличения степени конденсации. Максимальной степени прививки (1.35 ммоль/г по данным кислотно-основного титрования) удалось добиться уже при концентрации силана 2 ммоль/г, причем его многократное увеличение до 17 ммоль/г не приводит к заметному изменению концентрации привитых аминогрупп. При потенциометрическом исследовании установлено, что $\approx 40\%$ всех закрепленных аминогрупп находится в форме цвиттер-иона в независимости от степени функционализации поверхности. Стабильность материала в водных растворах увеличивается с уменьшением значения pH.

При изучении сорбционных свойств полученных без нагревания 3-аминопропилированных материалов [34] установлено, что в диапазоне pH от 3 до 5, создаваемом HCl, количественно извлекаются Au(III), Pt(IV) и Pd(II) в виде хлорокомплексов из растворов, содержащих Cu(II) и Fe(III). Аналогичный материал извлекает хлоридные и β -дикетонатные комплексы Cu(II) и Co(II) из спиртовых растворов [35].

Выдерживание реакционной смеси при 110°С в атмосфере азота в течение 24 ч позволило получить сорбент, содержащий по данным элементного анализа 1.55 ммоль/г амино-групп [36]. Предложено использовать данный материал для разделения V(IV) и V(V). При pH 2 количественная сорбция наблюдается только

для V(V), а рН 3 можно использовать для определения обеих форм нахождения элемента. Мешающее влияние при определении V(V) оказывают Te(IV), Se(IV), Se(VI) и Fe(III).

Интересен способ получения 3-аминопропилсиликагеля в среде метанола с последующей вакуумной отгонкой растворителя [42]. Согласно элементному анализу сорбента количество иммобилизованных аминогрупп составляет 0.77 ммоль/г. Установлено сродство полученного материала к Cu(II) и Cd(II) [42 – 43], Co(II) и Ni(II) [44], Bi(III) и Pb(II) [45], а также V(V), Mn(II) и Ag(I) [46] в щелочных средах. Сорбция изучена как в статических, так и динамических условиях. Во всех случаях в качестве элюента использовали 2М HCl.

Благодаря большой площади поверхности мезопористых силикагелей применение их для дальнейшего модифицирования весьма перспективно. Подробно аспекты различных способов модификации мезопористых силикагелей, а именно классической прививки 3-аминопропилтриметоксисилана в толуоле, способа защиты/снятия защиты с использованием бензил- или тритил-спейсерных групп и способа сополиконденсации 3-аминопропилтриметоксисилана и метилтриметоксисилана, а также сравнение данных подходов обсуждены в работах [47,48].

При использовании SBA-15 [49] удалось получить сорбционный материал с количеством иммобилизованных групп на уровне 2 ммоль/г и высокой сорбционной емкостью по отношению к Cu(II) – 1.15 – 1.75 ммоль/г. Рассмотрена роль сульфат-иона в предполагаемом механизме сорбции. Регенерация сорбента возможна с использованием разбавленной HCl. Показано увеличение срока службы сорбента в водных растворах после предварительной термической обработки.

Сравнение сорбционной способности amino-модифицированных SBA-15 и MCM-41 по отношению к Ag(I) [50] показало, что, несмотря на более высокое значение емкости amino-MCM-41, сорбция Ag(I) на amino-SBA-15 протекает гораздо быстрее. Оптимальным значением рН сорбции выбрано значение 8.5, а скорость потока при концентрировании в динамических условиях – 12 мл/мин.

Элюирование возможно при использовании 7 мл раствора 0,1 М тиомочевины в 2М HCl при скорости потока 4 мл/мин.

Получен ряд [51, 52] амино-содержащих мезопористых силикагелей MCM-41, MCM-48 и SBA-15 как гетерофазным методом, так и методом сополиконденсации. Изучена их сорбционная способность по отношению к NO_3^- и H_2PO_4^- после перевода сорбентов в аммониевую форму. Показано, что максимальное извлечение NO_3^- наблюдается для амино-MCM-48, а H_2PO_4^- – для амино-SBA-15, при этом оба материала получены гетерофазным методом. Максимальная сорбционная емкость материалов по отношению к NO_3^- и H_2PO_4^- составила 45 и 57 мг/г соответственно.

Бифункциональный сорбент на основе SBA-15, содержащий и фосфонатные и аминогруппы, использовали для извлечения U(VI) [53]. При pH 5,5 сорбционная емкость, рассчитанная на основании данных изотерм сорбции, составила 240 мг/г. Кинетическая зависимость хорошо описывается с использованием модели псевдо-второго порядка.

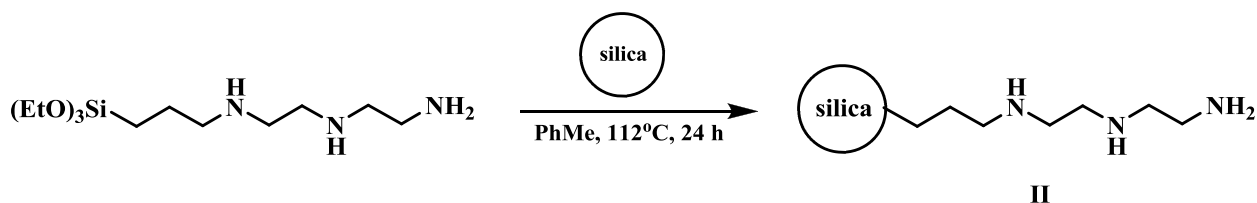
Известны примеры модифицирования нанопористых силикагелей. Так, при гетерофазном модифицировании нанопористого силикагеля удалось закрепить 1.224 ммоль/г функциональных амино-групп [54]. Материал проявил сродство к Cu(II) и Pb(II) при pH 5.

Помимо моноамино-силикагелей распространение получили различные полиамин-содержащие материалы. Например, одностадийное получение этилендиамин-силикагеля возможно при взаимодействии кремнезема в среде толуола либо с коммерческим N-2-аминоэтил-3-аминопропилтриметоксисиланом [55–57] либо с продуктом реакции 3-хлоропропилтриметоксисилана и этилендиамина [58]. Показана возможность применения данного материала для извлечения Cu(II) и Fe(III) из водных растворов в сочетании с последующим фотоакустическим детектированием [56]. Изучены сорбционные характеристики этилендиамин-силикагеля по отношению к Co(II), Ni(II), Cu(II) и Zn(II) в среде этанола и ацетона [58]. Установлено, что Co(II), Cu(II) и Zn(II) образуют с модифицированной поверхностью комплексы состава 1 : 2, а Ni(II) – 1 : 1.

Аналогичный подход реализован при закреплении 1,3-диаминопропана на силикагеле, при этом степень функционализации поверхности составила 0.7 ммоль/г [59], а максимальная сорбционная емкость материала по отношению к Cu(II) при pH 8,5 – 0,49 ммоль/г. Присутствие в растворе 5 мг/л Mn(II), 5 мг/л Zn(II), 50 мг/л Fe(III), 5 мг/л Co(II) и 5 мг/л Ni(II) не оказывает влияния на степень извлечения Cu(II).

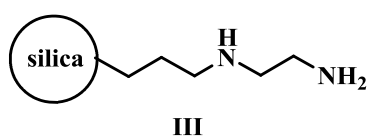
Еще одним коммерчески доступным силилирующим реагентом служит 3-[2-(2-аминоэтиламино)этиламино]пропилтриэтоксисилан, реакция которого с активированным силикагелем приводит к получению триамино-функционализированного сорбента **II** [60] (схема 2).

Схема 2.



Сорбционные свойства **II** изучены по отношению к As(III) и As(V). Установлено, что в диапазоне pH от 2.7 до 9.2 возможно количественное извлечение As(V), при этом As(III) не сорбируется вовсе. Интерпретация данных изотерм сорбции с помощью уравнения модели Ленгмюра позволила рассчитать значение максимальной сорбционной емкости **II** по отношению к As(V), которая составила 13.9 мг/г. Количественная десорбция возможна при выдерживании навески сорбента в 3М HCl в течение 4 часов.

Широкое распространение получил метод получения аминированных силикагелей путем алкилирования аминов 3-хлорпропил-силикагелем. Например, материал **III** получен в среде толуола при алкилировании этилендиамина 3-хлорпропил-силикагелем в присутствии каталитических количеств триэтиламина [61–62].



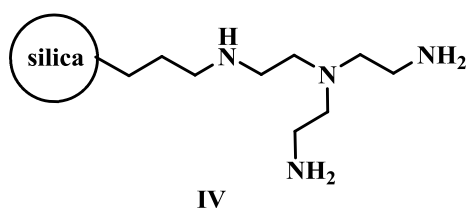
Количество иммобилизованных групп по данным элементного анализа варьируется в диапазоне 0.98–1.3 ммоль/г. При $\text{pH} > 6.5$ сорбционная емкость **III** уменьшается в ряду:



Показана возможность отделения Au(III) и Pd(II) от Cu(II) с использованием данного сорбента за счет варьирования pH сорбции [61].

Для интенсификации [63] предложено проводить данную реакцию в отсутствие растворителя и при облучении микроволновым излучением мощностью 20 Вт в течение 5 мин. Несмотря на невысокое количество иммобилизованного таким образом этилендиамина (0.633 ммоль/г), сорбционная емкость материала по отношению к Cu(II) и Fe(III) , полученная при интерпретации данных изотерм сорбции с помощью модели Ленгмюра, составила 2.353 и 1.890 ммоль/г соответственно. Кинетические зависимости наилучшим образом описываются с помощью модели псевдо-второго порядка.

Аналогичным образом получен трис(2-аминоэтил)амино-силикагель **IV** [64].

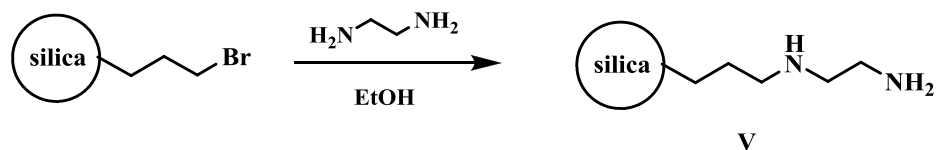


При $\text{pH} 4$ сорбент **IV** проявил высокое сродство к Cr(III) , Cd(II) и Pb(II) , максимальная сорбционная емкость при этом составила 32.72, 36.42 и 64.61 мг/г соответственно. Присутствие 1000-кратного избытка K(I) и Na(I) , 500-кратного избытка Ca(II) и Mg(II) , 50-кратного избытка Zn(II) , Ni(II) , Co(II) и Fe(III) , а также 30-кратного избытка Cu(II) и Mn(II) не оказывает влияния на сорбцию аналитов.

Описаны примеры получения полиамин-силикагелей с использованием 3-бромпропил-силикагеля в качестве алкилирующего реагента [65,66] (схема 3), так

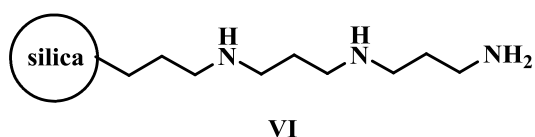
его реакция с этилендиамином в этаноле [65] приводит к материалу **V** с количеством иммобилизованных групп 0.4 ммоль/г.

Схема 3.



Сорбционные свойства **V** изучены по отношению к Ir(IV), Rh(III), Pt(IV), Os(VIII), Pd(II) и Au(III) в широком диапазоне кислотности. Установлено, что при $\text{pH} < 1$ сорбция протекает по ионообменному механизму, а при $\text{pH} > 1$ – за счет комплексообразования. Аналогично получены мезопористые материалы с ди-, три-, тетра- и пентааминовыми группами [66], строение которых подтверждено методами твердотельного ^{29}Si и ^{13}C ЯМР, ИК-спектроскопии и элементного анализа. Их сродство к ионам металлов при $\text{pH} > 5$ уменьшается в ряду $\text{Cu(II)} > \text{Zn(II)} > \text{Cd(II)}$.

Алкилирование бис(3-аминопропил)амина 3-хлорпропил-силикагелем позволяет получить материал **VI** емкостью 0.6 ммоль/г [67].



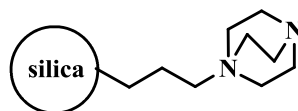
Изучено поведение **VI** в статическом и динамическом варианте сорбции по отношению к Pd(II). Установлено, что при $\text{pH} 1$ на извлечение Pd(II) не влияет присутствие щелочных и щелочно-земельных металлов, а также Cu(II), Ni(II) и Fe(III). В качестве элюента выбран раствор 1 % тиомочевины в 1M HCl. Максимально достигаемый коэффициент концентрирования равен 80.

Аналогичный подход использован и при иммобилизации на силикагеле триэтилететраамина [68], при этом по данным элементного анализа достигается степень функционализации 0.89 ммоль/г. В динамических условиях при $\text{pH} > 6$ сорбент количественно извлекает Cu(II) и Ni(II) из больших объемов раствора (до

500 мл). Присутствие в растворе макрокомпонентов в концентрациях, характерных для морских и речных вод, не снижает степень извлечения аналитов.

Предложены сорбенты на основе силикагеля с иммобилизованными метиленразделенными диаминами [69], полученные гомогенным методом при взаимодействии продукта реакции 1,3-диаминопропана или 1,6-диаминогексана с 3-хлоропропилтриметоксисиланом и активированным силикагелем. Емкость 7-амино-4-азагептил- (**VII**) и 10-амино-4-азадецилсиликагеля (**VIII**) составляет соответственно 0.7 и 0.5 ммоль/г. Извлечение Cu(II) и Pb(II) на **VII** возможно при pH 6.0, а Fe(III) – при pH 4.0. Значения сорбционной емкости, рассчитанные из изотерм сорбции с применением модели Ленгмюра, составили 29.9, 36.5 и 39.7 мг/г Cu(II), Pb(II) и Fe(III) соответственно.

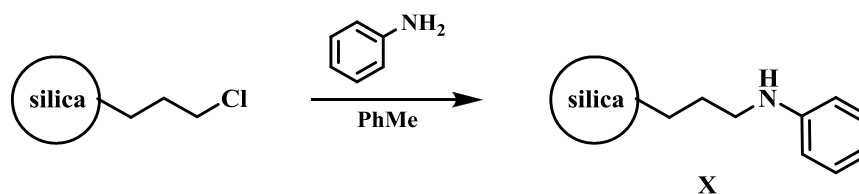
Силикагель с иммобилизованным 1,4-дiazобидцикло(2.2.2)октаном **IX** получен гомогенным методом с использованием 3-хлоропропилтриметоксисилана в качестве силилирующего реагента [70].



IX

Содержание азота, определенное методом Кьельдаля, составило 0.68 ммоль/г. Изучено извлечение хлоридов Cu(II), Co(II), Zn(II), Cd(II) и Hg(II) из этанольных растворов. На основании ЭПР спектров образующихся комплексов Cu(II) установлена их псевдо-тетраэдрическая структура.

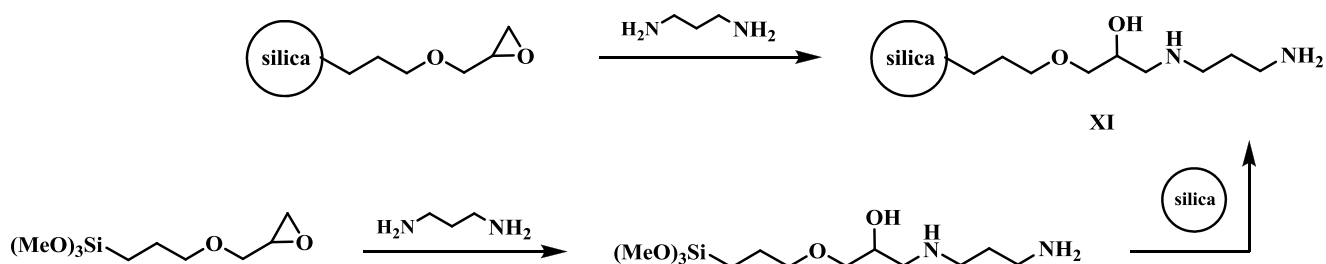
Алкилирование с успехом проходит и в случае использования ароматических аминов, например, закрепление анилина на силикагеле осуществлено гомогенным [71] и гетерогенным методом [72] (схема 4).



Показано, что при pH 3.1 **X**, полученный с использованием гетерогенного подхода, селективен по отношению к Cr(III) [72], значение емкости составляет 8.7 мг/г. Установлена роль хлорид-ионов в сорбции Cr(III). При использовании в качестве элюента 0.1М NaOH материал не теряет эффективности в течение 30 циклов сорбции/десорбции. При изучении сорбционных свойств анилин-содержащего материала, полученного гомогенным методом, авторы предположили возможность его использования для группового концентрирования Cu(II), Fe(III) и Cr(III) при pH 4.5 [71]. Максимальная сорбционная емкость составила 16.02, 11.18 и 17.37 мг/г для Cr(III), Cu(II) и Fe(III) соответственно. Кинетические зависимости хорошо описываются с помощью модели псевдо-второго порядка.

В группе С. Airoidi для получения диамин-силикагеля **XI** использовали легко протекающую реакцию раскрытия оксиранового цикла первичными аминами – этилендиамином или 1,3-диаминопропаном, была реализована как гомогенная, так и гетерогенная схема синтеза [73–74] (схема 5).

Схема 5.



Материалы **XI** охарактеризованы методами элементного анализа, ИК-спектроскопии и термогравиметрии. Показано, что при использовании гомогенного пути синтеза количество иммобилизованных групп гораздо выше

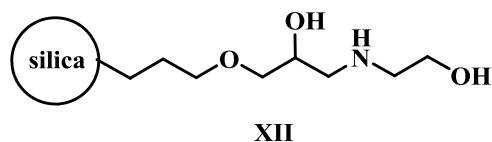
(1.53 ммоль/г), чем в случае гетерогенного метода (0.8 ммоль/г). Максимальная сорбционная емкость по отношению к Cu(II), Co(II), Zn(II) и Ni(II) составила 3.06, 2.91, 1.57 и 1.24 ммоль/г соответственно. Подробно обсуждены термодинамические параметры сорбции выбранных элементов.

Ряд полиамин-силикагелей получен посредством взаимодействия соответствующего амина с эпоксицированной поверхностью кремнезема [75–77]. При изучении кислотно-основных и комплексообразующих свойств полученного таким образом тетраэтиленпентамин-силикагеля [75] установлено, что его буферная емкость постоянна в интервале pH от 3 до 8, а при pH 6 - 7 сорбент количественно извлекает Cu(II), Ni(II), Co(II), Cd(II), Zn(II) и Fe(III). Десорбция всех сорбированных элементов возможна при $\text{pH} < 3$. На основании всех полученных данных сделан вывод о возможности применения материала для разделения переходных металлов хроматографическими методами.

Реакция раскрытия оксиранового цикла может быть проведена и в спиртовой среде с добавлением 5 % воды [76]. В этом случае количество иммобилизованных полиаминовых групп, согласно данным термического и элементного анализа, составило 0.43 – 0.49 ммоль/г в зависимости от длины привитого лиганда. Сродство полученных материалов уменьшается в ряду Cu(II) > Pb(II) > Cd(II) > Zn(II). Регенерация сорбентов возможна при $\text{pH} < 1$.

Для увеличения количества привитых групп исследователи из Египта предложили проводить данную реакцию в среде диметилформамида при нагревании до 75 – 80°C и постоянном перемешивании в течение 72 часов [77], таким образом удалось закрепить 3.6 ммоль/г пентаминовых групп. Полученный материал охарактеризован методами ИК-спектроскопии и термогравиметрии. Максимальная сорбционная емкость материала по отношению к Hg(II) получена при pH 2 и составила 3.5 ммоль/г, что согласуется с количеством привитых групп. Кинетические зависимости хорошо описываются с помощью модели псевдo-второго порядка. Количественного элюирования удалось добиться при использовании 0.5 М раствора KJ.

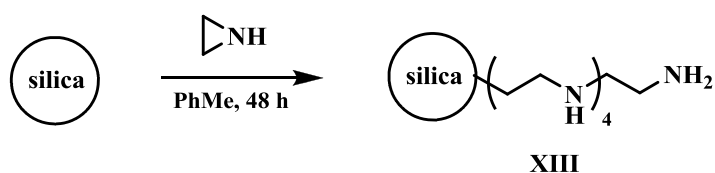
Известны силикагели **XII** с иммобилизованными аминспиртами, полученные гомогенным и гетерогенным методом с использованием в качестве силилирующего реагента 3-глицидилоксипропилтриэтоксисилана [78].



Материалы **XII** охарактеризованы методами ИК и твердотельного ЯМР, термогравиметрии и элементного анализа. Во всех случаях количество иммобилизованных гомогенным методом групп выше, чем при использовании гетерогенного, их максимальная сорбционная емкость по отношению к Cu(II) при pH 5 не превышает 0.76 ммоль/г.

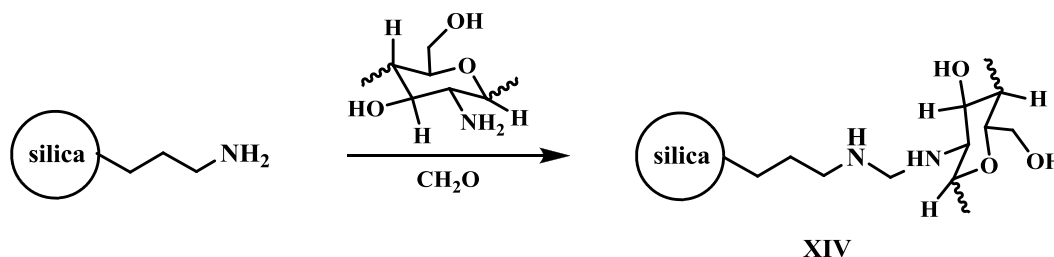
Интересен способ получения пентамин-силикагеля **XIII** без использования силилирующих реагентов, по реакции активированного силикагеля с избытком этиленimina (схема 6) в среде толуола при низком давлении и 80°C в течение 48 часов [79], достигаемая при этом степень функционализации составляет 0.7 ммоль/г, а ее ковалентный характер подтвержден с помощью ИК и ЯМР спектроскопии, а также термогравиметрии.

Схема 6.



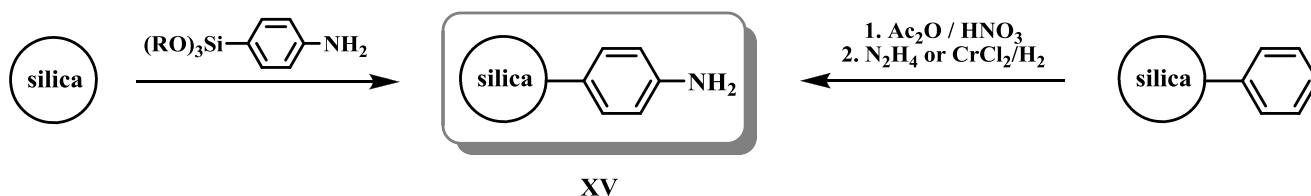
Максимальная сорбционная емкость **XIII** по отношению к Pb(II), Cd(II) и Hg(II) составила 1.27, 1.02 и 0.98 ммоль/г соответственно. Калориметрическим методом рассчитаны термодинамические параметры сорбции исследуемых металлов [80].

Иммобилизация хитозана может быть осуществлена по реакции аминотетирования (схема 7) [81].



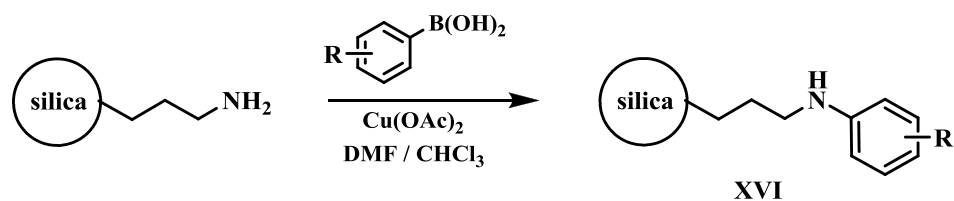
При pH 6.5 материал **XIV** проявляет сродство к V(V), Pb(II), Cu(II), Cd(II) и Hg(II), максимальные сорбционные емкости при этом составляют 16.3, 22.9, 21.7, 12.2 и 13.5 мг/г соответственно. Определены допустимые концентрации ионов, характерных для природных вод, при которых степени извлечения аналитов не снижаются. Для количественной десорбции элементов применен раствор 1М HCl.

Предложен способ получения аминифенил-кремнезёмов, основанный на газофазном взаимодействии бензола с силикагелем при 642°C, нитровании полученного фенольного производного и последующего восстановления до амина с помощью N₂H₄ или CrCl₂ (схема 8) [82].



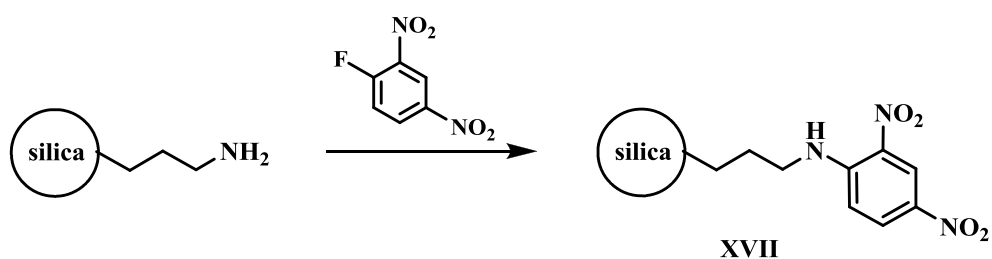
Стабильность полученных материалов сравнивали с продуктом взаимодействия силикагеля с 3-аминофенилтриэтоксисаном в толуоле. По содержанию амино-групп, определенному спектрофотометрически после азосочетания с β-нафтолом и растворения продукта в щелочи, установлено, что газофазная реакция приводит к получению менее функционализированных, но более стабильных материалов.

Показана возможность арилирования амино-силикагелей арилборновыми кислотами (схема 9) [83]. Варьируя заместители в ариле, удалось получить 9 различных функционализированных мезопористых силикагелей **XVI**.



Все материалы охарактеризованы с помощью ИК спектроскопии, термогравиметрии и элементного анализа. Существенным ограничением данного метода является невозможность иммобилизации молекул, содержащих OH, NH₂ и COOH функциональные группы.

Описан способ арилирования amino-кремнезёмов по реакции с 2,4-динитрофторбензолом (схема 10) [84].



Полученный таким образом **XVII** предложен как неподвижная фаза в хроматографии.

Для иммобилизации бромпроизводного β-циклодекстрина [85] также использовали предварительно 3-аминопропилированную поверхность кремнезема. Содержание фрагментов циклодекстрина составило 0.01 ммоль/г, что соответствует степени прививки 38 %. Адсорбция Hg(II) из разбавленных растворов сопровождается образованием на поверхности сорбента комплексов состава β-циклодекстрин : Hg(II) 1 : 4.

Для функционализации amino-силикагелей фуллереном C₆₀ [86] были использованы его эпокси- и ацетилхлоридные производные. Исходя из содержания атомов углерода, определенного элементным анализом, установлено,

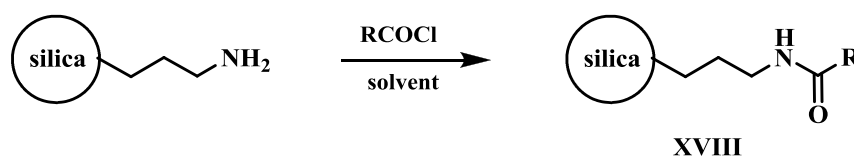
что функционализация эпоксифулереном проходит в большей степени. Полученные материалы предложено использовать для твердофазной экстракции.

1.1.2 Силикагели, содержащие ковалентно иммобилизованные фрагменты с амидными группами

Одним из способов существенного изменения координирующей способности аминосодержащих силикагелей служит ацилирование, приводящее к получению амидов. Для этой цели пригодны ангидриды и галогенангидриды кислот, свободные карбоновые кислоты в присутствии активирующих реагентов и прочие распространенные ацилирующие реагенты.

При использовании хлорангидридов степень модифицирования аминогрупп напрямую зависит от пористости исходного кремнезема, а также размера ароматического или алифатического радикала [87]. Доказана возможность повторного ацилирования непрореагировавших аминогрупп с использованием хлорангидрида с менее стерически нагруженным радикалом (схема 11).

Схема 11.

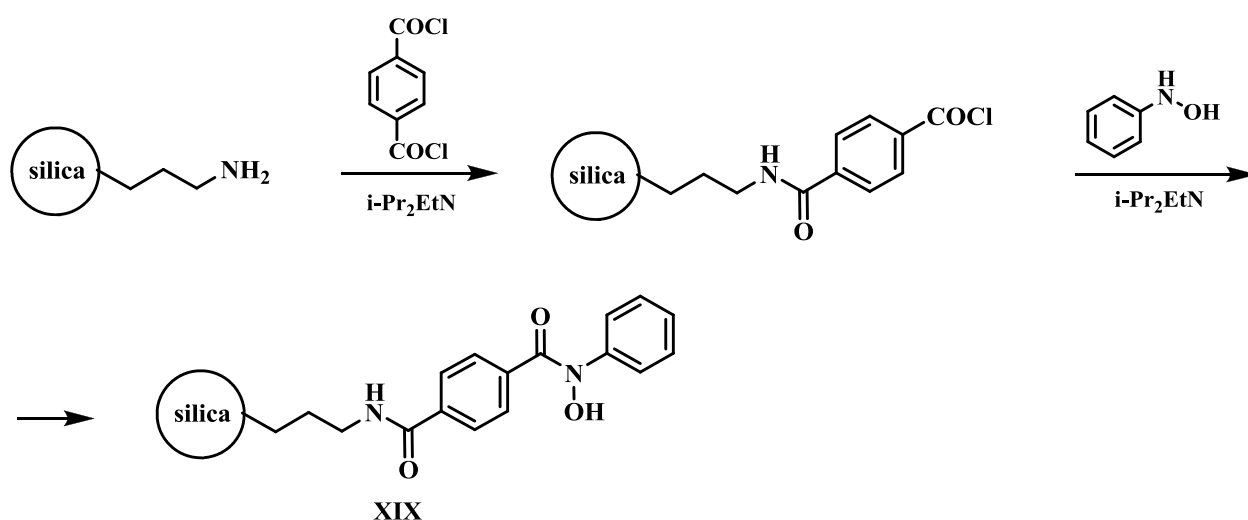


Проведение данной реакции [88] в среде толуола и изопропанола (1 : 1) в присутствии триэтиламина позволило получить материалы, содержащие 0.51 и 0.76 ммоль/г изобутириламино- и бензамидных групп. При изучении их сорбционных характеристик по отношению к UO_2^{2+} установлено, что максимальная сорбционная емкость при pH 7 составила 28.98 и 18.64 мг/г для изобутирил- и бензамидо-силикагеля соответственно. Однако, присутствие в растворе Fe(II), Co(II), Ni(II) и CO_3^{2-} заметно снижает коэффициент распределения UO_2^{2+} .

Использование в качестве растворителя изопропилового эфира привело к заметному увеличению количества привитых групп до 1.6 – 2.1 ммоль/г в зависимости от длины углеводородного радикала [89], однако методом термического анализа установлено, что и в этом случае лишь 60 % аминогрупп переходят в амидные.

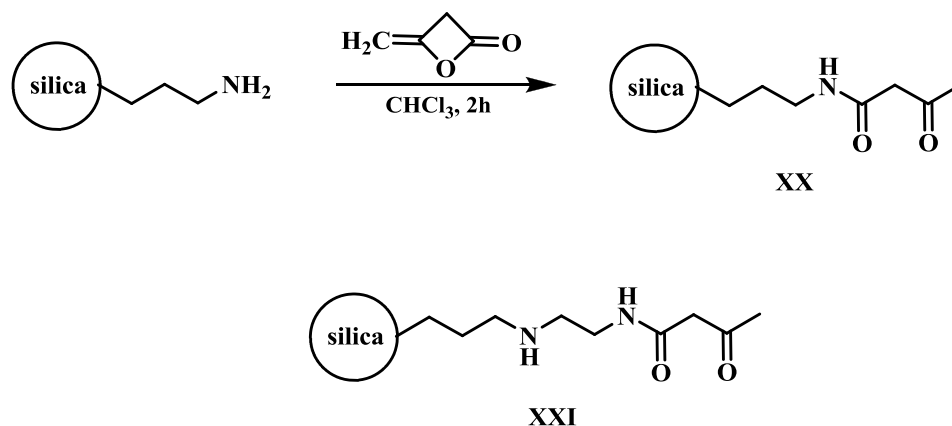
Подробно изучены протолитические свойства **XIX**, полученного привитием N-фенилгидроксиламина через стадию ацилирования 3-аминопропилированного силохрома или аэросила хлорангидридом терефталевой кислоты (схема 12) [90].

Схема 12.



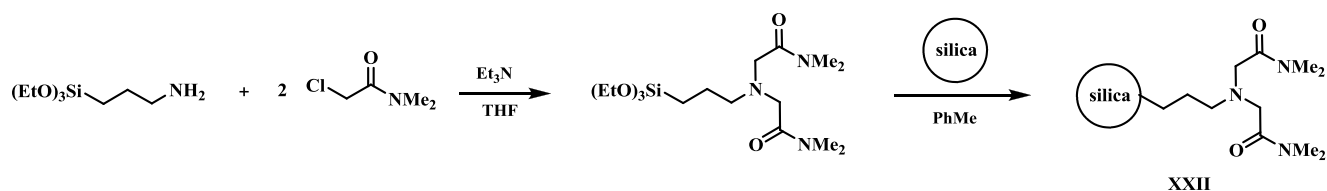
Анализ констант диссоциации функциональных групп показал, что – иммобилизация приводит к увеличению кислотности гидроксиламинового фрагмента; влияния типа кремнезема на протолитические свойства не установлено.

Ацетоацетамидный фрагмент возможно получить на поверхности силикагеля при ацилировании дикетеном в среде хлороформа в течение 2 часов (схема 13) [91].



С использованием данных ИК и ^{13}C ЯМР спектроскопии показано, что генерирование енольной формы для полученных материалов возможно только в очень щелочных средах [92]. Отмечено высокое сродство **XX** и **XXI** по отношению к Cu(II) , Fe(III) и $\text{UO}_2(\text{II})$ при pH 6, 2 и 5 соответственно, в то время как извлечение Ni(II) , Co(II) и Th(IV) протекает в очень незначительной степени. Динамическая обменная емкость **XXI** по отношению к $\text{UO}_2(\text{II})$ составила 0.047 ммоль/г. Показана возможность выделения $\text{UO}_2(\text{II})$ из смеси Cu(II) , La(III) и Th(IV) .

Полученный гомогенным методом бис-амид-содержащий мезопористый материал **XXII** на основе MCM-41 предложен для хроматографического разделения лантаноидов (схема 14) [93].

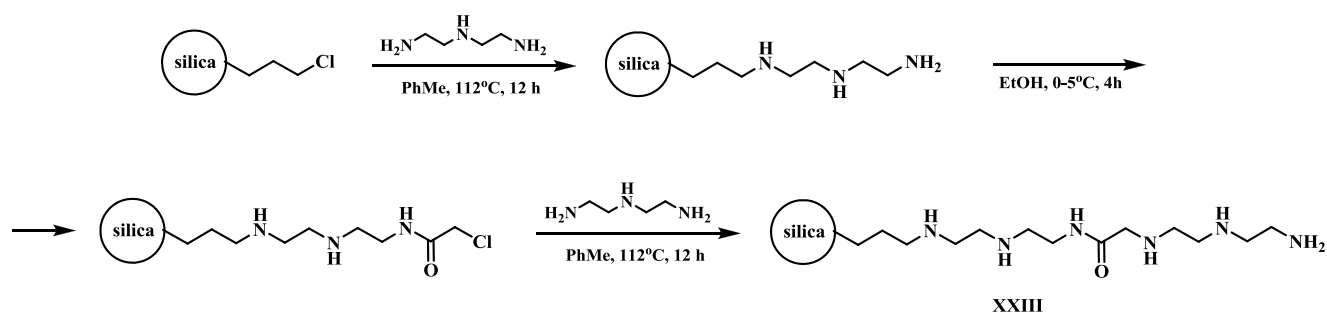


Благодаря различию в кинетике сорбции извлечение исследуемых ионов происходит в порядке $\text{Lu(III)} > \text{Eu(III)} > \text{Gd(III)} > \text{Nd(III)} > \text{Ce(III)}$.

Последовательным взаимодействием 3-хлорпропилированного силикагеля с диэтилентриамином, хлорацетил хлоридом и вновь диэтилентриамином удалось

получить пентамин-силикагель **XXIII**, в котором амидный фрагмент играет роль спейсера (схема 15) [94].

Схема 15.



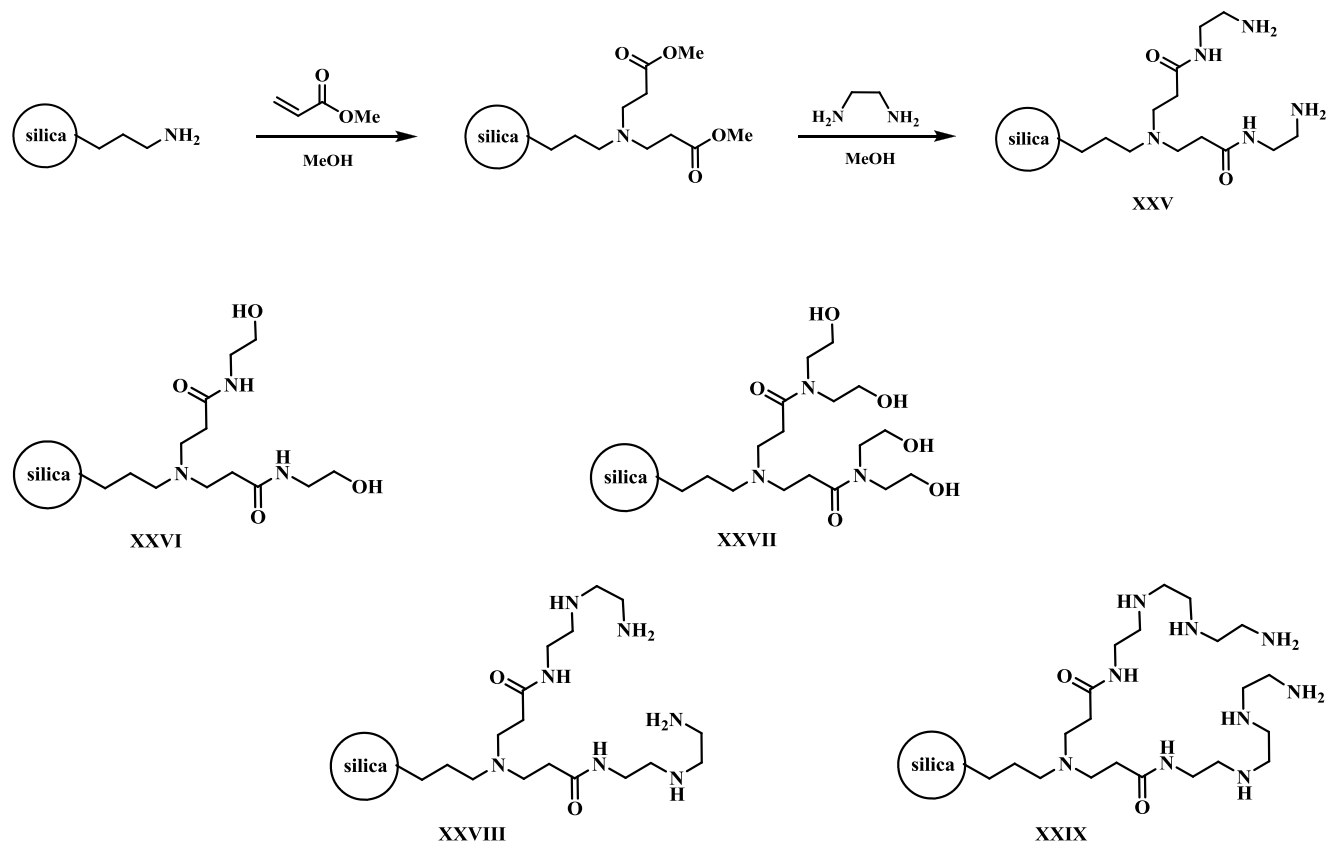
При сравнении сорбционных свойств **XXIII** с наноразмерным кремнеземом, функционализированным аналогичным образом, установлено, что размер частиц заметно влияет на емкость и селективность сорбента. При pH 4 сорбционная емкость пентамин-силикагеля составила 12.2, 14.5 и 9.8 мг/г для Cu(II), Fe(III) и Pb(II) соответственно. В то время как нано-пентамин-силикагель обладает наибольшим сродством и значительно большей емкостью по отношению к Pb(II) – 23.3 мг/г.

Альтернативный способ получения амид-содержащих силикагелей, обладающий такими преимуществами как высокая скорость протекания реакции при обеспечении 60 – 90 % степени модификации, заключается в газофазном ацилировании 3-аминопропил-силикагеля [95, 96].

Через стадию образования амидной связи китайскими исследователями получены полиамин-содержащие материалы **XXIV** [97], для чего на промежуточной стадии использовали нуклеофильное присоединение аминированных силикагелей к метилакрилату. Сорбенты **XXIV** извлекают Au(III), Ag(I), Cu(II) и Hg(II) при pH 2.5, 5.4, 5.6 и 2.4 соответственно, причем наибольшая сорбционная емкость отмечена по отношению к Au(III) (1.17–1.53 ммоль/г в зависимости от строения привитого лиганда). При изучении кинетики сорбции установлено, что скоростьюлимитирующей является стадия пленочной диффузии. Предложена структура комплексов Cu(II) и Hg(II) с иммобилизованными полиаминами.

Путем трехкратного повторения стадий синтеза этой же исследовательской группой получены силикагели с иммобилизованными полиамидоамино-дендримерами (схема 16) [98–101].

Схема 16.



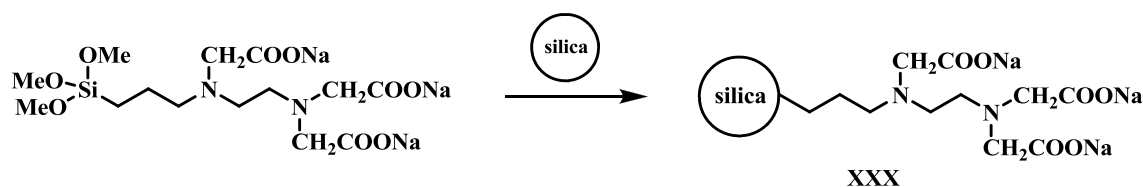
При pH 5 сорбенты проявляют наибольшую селективность по отношению к Pb(II) в присутствии Mn(II), Cu(II), Co(II) и Ni(II), а из 0.2 М HCl селективно извлекается Pd(II). Также изучена способность полученных материалов к сорбции Cu(II) из спиртовых растворов.

1.1.3 Силикагели, содержащие аминокарбоксильные фрагменты

Благодаря удобным методам синтеза и хорошей комплексообразующей способности, распространение получили материалы на основе силикагелей, содержащих ковалентно-иммобилизованные аминокарбоксильные группы.

Например, одностадийное получение этилендиаминтриацетат-силикагеля **XXX** [102] осуществляют, обрабатывая силикагель коммерчески доступным N-(триметоксисилилпропил)этилендиаминтриацетатом натрия при ультразвуковой активации реакции и последующем непрерывном перемешивании в течение 3 часов (схема 17).

Схема 17.



Содержание хелатообразующих групп в полученном материале, рассчитанное по результатам элементного анализа, составило 161 мкмоль/г. Адсорбционные свойства изучены по отношению к Cu(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II), Co(II), Cd(II), Ca(II), Mn(II). Показана возможность концентрирования элементов в динамическом режиме при прокачивании до 2 литров раствора с pH 5 со скоростью 5 мл/мин через патрон с сорбентом. Количественное элюирование достигается при пропускании через колонку 10 мл 0.5 М HCl.

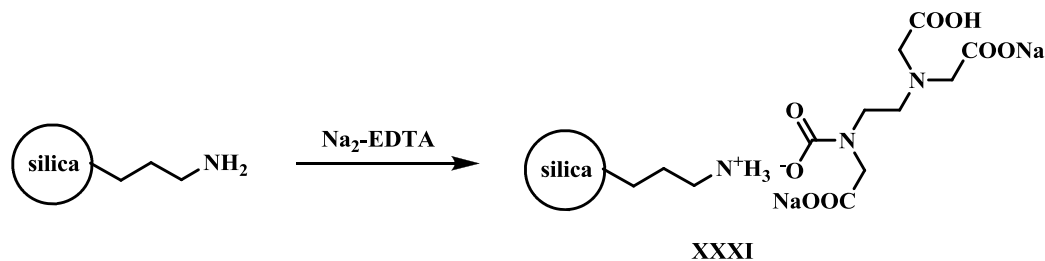
Известен способ получения аналогичного материала [103] путем взаимодействия силикагеля с 3-(2-аминоэтиламинопропил)триметоксисиланом и последующего карбоксиметилирования. Согласно данным элементного анализа, несмотря на то, что степень превращения этилендиамина в этилендиаминтриацетат составила менее 40 %, количество закрепленных групп оказалось выше, чем при описанном одностадийном варианте синтеза. Полученный материал количественно извлекает Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Pb(II), V(V), Hg(II), Cr(VI) из слабокислых растворов, а Mn(II) – из нейтральных.

Несмотря на преимущества одностадийного синтеза, большинство исследователей прибегают к различным видам первичной модификации силикагеля, позволяющей значительно увеличить степень функционализации.

Так, реакция 3-аминопропилированных мезопористых силикагелей (KIT-6, SBA-15, SBA-16) с водным раствором динатриевой соли ЭДТА при комнатной

температуре и непрерывном перемешивании в течение 24 часов, позволяет получить эффективные сорбенты **XXXI** с количеством привитых групп (по данным обратного титрования) в диапазоне от 0.8 до 1.7 ммоль/г (схема 18) [104].

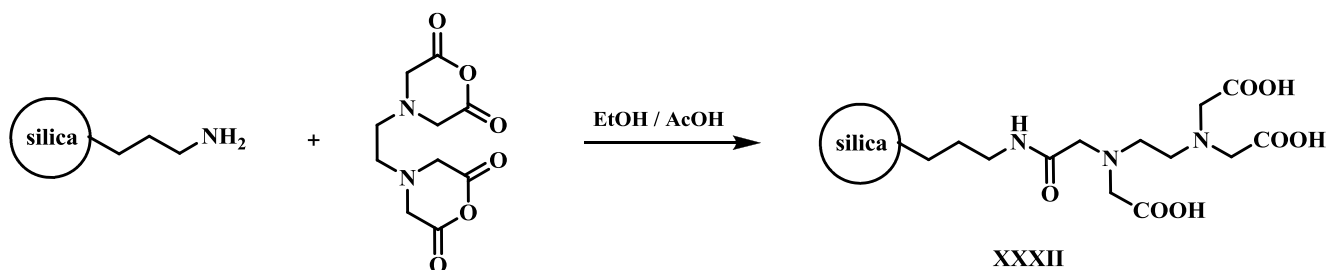
Схема 18.



Наибольшую эффективность при извлечении Cu(II), Ni(II), Cd(II), Pb(II) проявили материалы на основе КИТ-6 и SBA-15 ввиду более благоприятных структурных характеристик. Максимальные сорбционные емкости по отношению к Cu(II), Ni(II), Cd(II), Pb(II) по данным изотерм сорбции составили 1.39, 1.00, 1.10, 1.12 и 1.23, 0.98, 1.14, 1.15 ммоль/г для КИТ-6 и SBA-15 соответственно. Результаты исследования селективности сорбции показали возможность применения сорбентов для извлечения Cu(II) и Pb(II) из смеси металлов.

При обработке 3-аминопропилированного силикагеля ангидридами этилендиаминтетрауксусной или диэтилентриаминпентауксусной кислот (схема 19) получены силикагели, пригодные для разделения смеси Cu(II), Ni(II), VO(II), Zn(II), Co(II), Mn(II) [105] и извлечения Co(II) и Ni(II) [106] из водных образцов.

Схема 19.

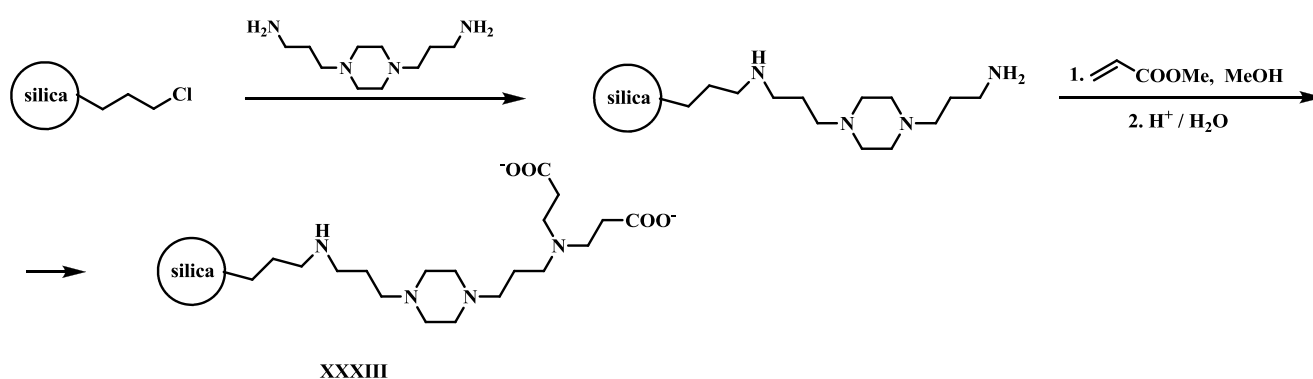


Во всех случаях сорбенты с иммобилизованными ЭДТА группами оказались более эффективными для извлечения ионов металлов. Доказана корреляция экстракционной способности ЭДТА-содержащих сорбентов со

значениями констант устойчивости металлокомплексов, образующихся в водной среде. Полная регенерация сорбентов возможна при обработке 1М HCl [105] или 2М HNO₃ [106].

В ряде случаев для ковалентного закрепления иминодиацетатного фрагмента перспективно использование предварительно 3-хлорпропилированного силикагеля, выступающего в роли алкилирующего реагента. Например, данный подход был использован в синтезе **XXXIII** [107] из 1,4-бис(3-аминопропил)пиперазина (схема 20).

Схема 20.



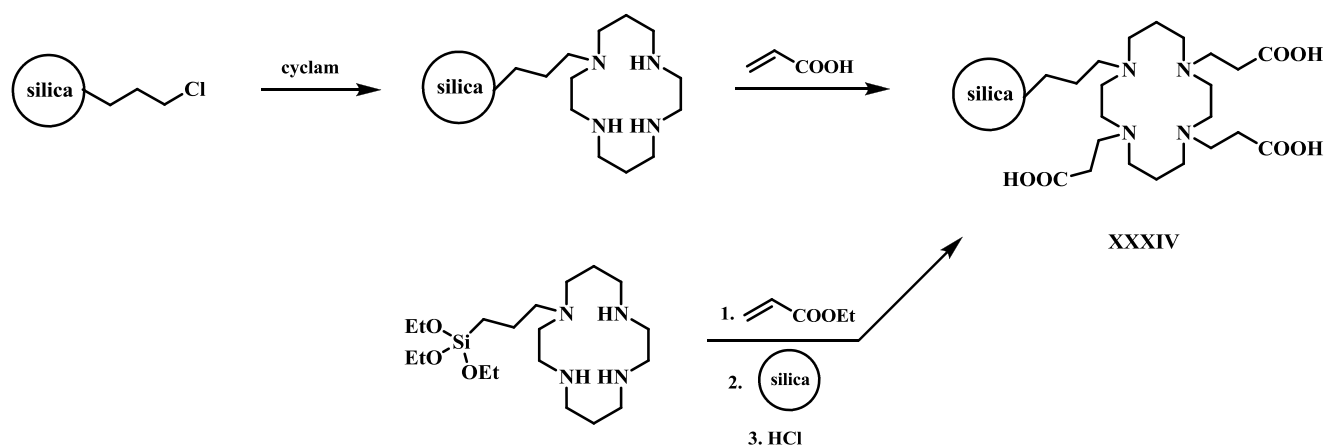
Строение **XXXIII** подтверждено данными ИК- и ¹³C, ²⁹Si ЯМР. На основании данных элементного анализа рассчитано количество закрепленных групп – 1.48 ммоль/г. Максимальная сорбционная емкость по отношению к Cu(II) составила 1.63 ммоль/г, присутствие посторонних ионов, характерных для природных вод, не оказывает существенного влияния на степень её извлечения.

Иминодиацетат-силикагель может быть получен при взаимодействии иминодиуксусной кислоты с 3-глицидилоксипропил-силикагелем [108], он оказался эффективен в качестве неподвижной фазы в ионной хроматографии, так как позволяет разделять ионы переходных металлов в растворах с высоким содержанием щелочных и щелочноземельных металлов, таких как морская вода.

Иммобилизация циклама и циклена реализована в двух вариантах, как по гетерофазной схеме синтеза, включающей алкилирование тетраазамакроциклов 3-хлорпропил-силикагелем и последующей реакцией с акриловой кислотой, так и

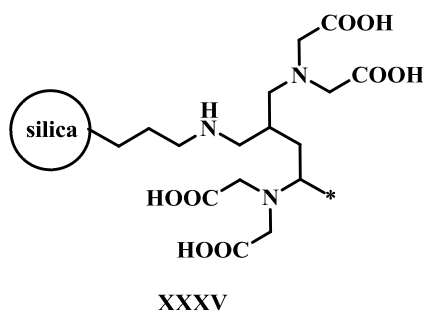
по схеме, включающей получение триэтоксисилана с фрагментом тетраазамакроцикла и последующей реакцией с силикагелем (схема 21) [109].

Схема 21.



По данным элементного анализа количество иммобилизованных групп во втором случае выше более чем в два раза (0.68 против 0.32 ммоль/г), в связи с чем данный сорбент оказался более эффективным при извлечении U(VI) в динамических условиях. Оптимальное значение pH сорбции лежит в диапазоне от 4 до 5. Регенерация сорбента возможна при пропускании 2М HNO₃.

Для получения иминодиацетатного фрагмента на поверхности силикагеля был использован полиаллиламин, которым аминировали предварительно хлорпропилированную поверхность, а затем осуществляли N-алкилирование первичных аминогрупп хлоруксусной кислотой [110].



Морфология поверхности сорбента охарактеризована с помощью сканирующей электронной микроскопии. Сорбционная емкость по отношению к

Ni(II) составила 0.45 ммоль/г при pH 5. Показана возможность использования сорбента при извлечении никеля из никельсодержащего латерита, при этом мешающее влияние Fe(III) можно устранить восстановлением его до Fe(II) сульфитом натрия.

Сорбент, функционализированный иминодиацетатными группами, также был получен при сополимеризации на поверхности силикагеля хлорметилстирола и дивинилбензола и последующим алкилированием полученным органо-неорганическим материалом иминодиуксусной кислоты [111]. Содержание закрепленных групп, определенное с помощью термогравиметрического анализа, составило 14 %. Селективность при извлечении ионов металлов уменьшается в ряду Cu(II) > Pb(II) > Ni(II) > Zn(II) > Cd(II).

На основе 3-меркаптопропилсиликагеля получен бифункциональный сорбент содержащий одновременно тиольные и этилендиаминтриацетатные группы [112], содержание которых по данным элементного анализа составило 0.4 ммоль/г. Строение подтверждено с помощью ИК-спектроскопии. Полученный материал перспективен при извлечении Cr(VI), который, благодаря наличию на поверхности тиольных групп, восстанавливается до Cr(III), в свою очередь связывающийся в комплекс с этилендиаминтриацетатными фрагментами. Ввиду высокой скорости процесса возможна реализация динамического варианта сорбции.

1.1.4 Силикагели с иммобилизованными аминокислотами

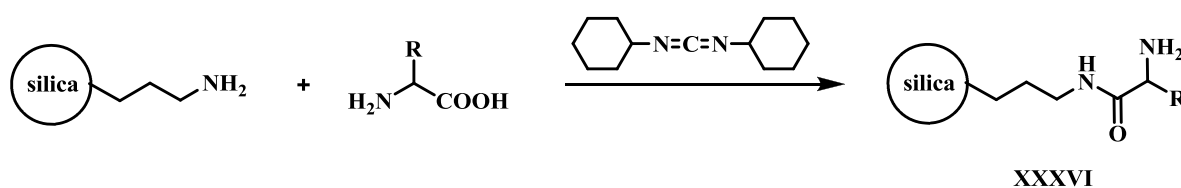
Наличие в молекулах аминокислот по крайней мере двух функциональных групп обеспечивает возможность их химической иммобилизации двумя различными способами: с участием в реакции с поверхностью либо amino- либо карбоксильных групп аминокислоты.

Силикагели, содержащие N-ацил-L-валин [113], ВОС-L-фенилаланин и ВОС-L-триптофан [114], получали по реакции защищенных по аминогруппе и активированных по карбоксильной группе аминокислот с 3-

аминопропиллированным кремнеземом. Материалы использовались как неподвижные фазы для ВЭЖХ.

Распространенный прием иммобилизации аминокислот на силикагеле основан на карбодиимидном методе создания пептидной связи [115]. Так, например, для получения материалов **XXXVI** аминокислоты при 0°C обрабатывали дициклогексилкарбодиимидом, образующуюся дициклогексилмочевину отделяли фильтрованием, а в раствор вводили 3-аминопропил-силикагель (схема 22) [116].

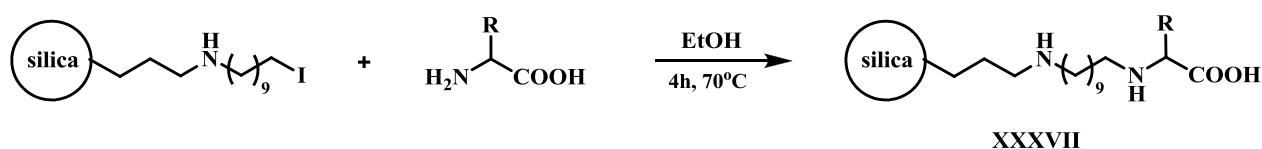
Схема 22.



Наличие пептидной связи в **XXXVI** доказано ИК-спектроскопией, материалы охарактеризованы данными элементного и термогравиметрического анализа. Количество функциональных групп колеблется в диапазоне от 0.1 до 0.2 ммоль/г в зависимости от аминокислоты.

Однако данный прием имеет ряд недостатков, например, возможно протекание побочных реакций, таких как образование пептидов и ацилмочевины. Был предложен способ, заключающийся в алкилировании аминокислот в мягких условиях (80 % этанол, 70°C, 4 часа) йодалкилкремнеземом, исключающий эти недостатки (схема 23) [116].

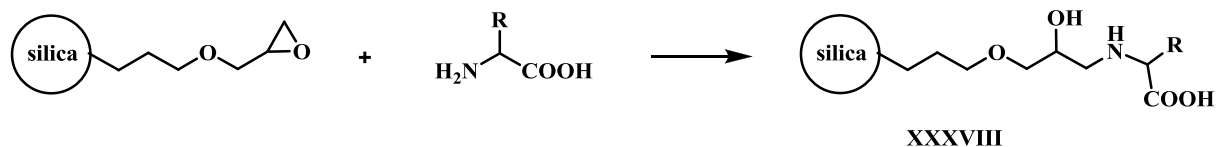
Схема 23.



Таким образом получены силикагели **XXXVII** с иммобилизованным L-гистидином и L-глутаминовой кислотой, степень функционализации составила 0,08 и 0,1 ммоль/г соответственно.

Широкое применение получил метод иммобилизации незащищенных аминокислот по реакции с 3-глицидилоксипропил-силикагелем (схема 24) [117–123].

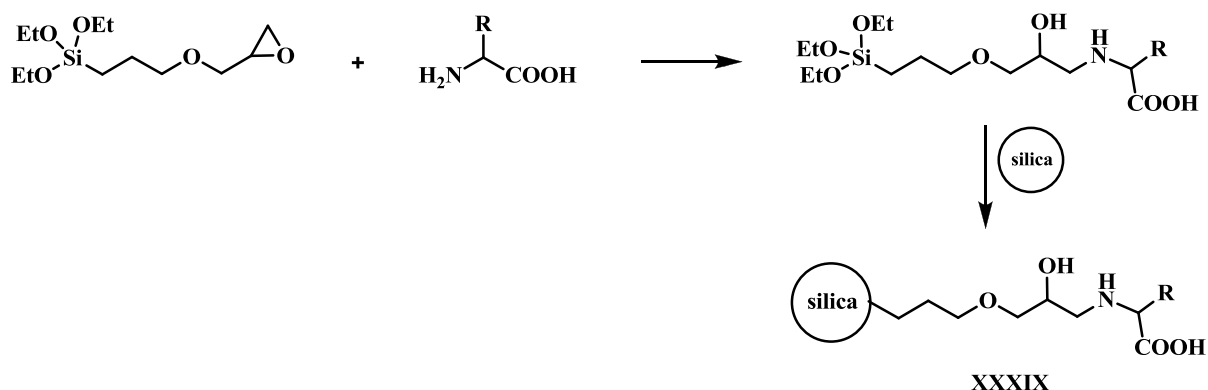
Схема 24.



Полученные таким образом сорбенты используют для ионообменной [118 – 120, 123] и аффинной хроматографии [121]. Например, показано, что силикагель с привитым гистидином [118] проявляет анионообменные свойства в кислых и слабокислых средах при pH < 5.7 и позволяет разделить 8 анионов при элюировании 5 мМ раствором щавелевой кислоты. Использование в качестве неподвижной фазы силикагеля с закрепленной глутаминовой кислотой [120] позволяет разделить щелочные, щелочноземельные и некоторые переходные металлы при элюировании разбавленной HClO₄.

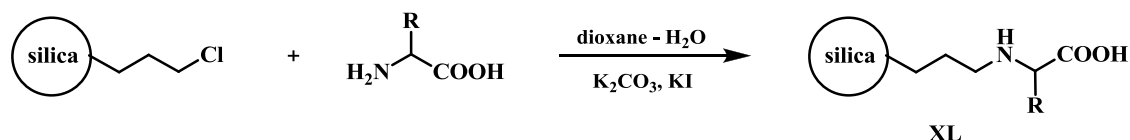
Также описан вариант получения аналогичных материалов через стадию синтеза соответствующего триалкоксисилана (схема 25) [124].

Схема 25.



В лаборатории Г. В. Лисичкина проведено сравнение методов иммобилизации аминокислот по реакции с 3-глицидилоксипропил-силикагелем и 3-хлорпропил-силикагелем (схема 26) [122].

Схема 26.

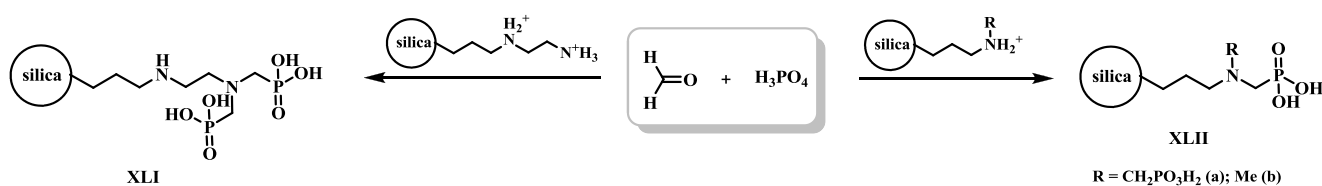


Показана бoльшая перспективность использования 3-хлорпропил-силикагеля, т.к. в большинстве случаев обеспечивается однозначность строения образующихся поверхностных соединений. В зависимости от размера радикала у атома азота в аминокислоте количество закрепленных таким образом функциональных групп варьируется в диапазоне от 0.6 до 1.5 групп/нм², а при использовании 3-глицидилоксипропил-силикагеля максимально привитое количество составляет 0.8 групп/нм².

1.1.5 Силикагели с иммобилизованными аминотрифосфоновыми кислотами

В.Н. Зайцевым предложен синтез материалов **XLI** и **XLII**, содержащих иммобилизованные фрагменты аминотрифосфоновых кислот, из различных аминированных силикагелей и параформа в присутствии фосфорной кислоты в условиях реакции Кабачника – Филдса (схема 27) [125].

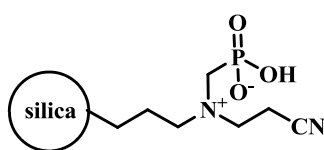
Схема 27.



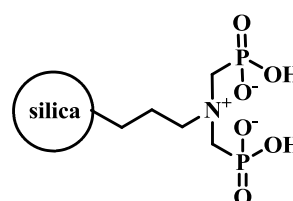
Для оптимизации условий получения материалов варьировали пористость силикагеля, а также мольное соотношение исходных компонентов. Концентрацию привитых групп определяли титриметрически и по данным элементного анализа. Строение функционального слоя подтверждали методами ИК-спектроскопии и твердотельной ЯМР-спектроскопии на ядрах ³¹P и ¹³C.

Определена сорбционная емкость [126] материала **XLII**, содержащего фрагмент аминодифосфоновой кислоты, по отношению к Na(I) (0.6 ммоль/г) и Cu(II) (0.3 ммоль/г). Показано, что сродство **XLII** к ионам металлов уменьшается в ряду: Fe(III) > Cu(II) \approx Pb(II) > Cd(II) \approx Zn(II). Максимально достигаемые коэффициенты концентрирования составляют $\approx 10^4$ г/мл.

Изучены [127] протолитические свойства материалов с фрагментами аминодифосфоновой **XLIII** и аминодифосфоновой кислот **XLIV**, привитых на поверхность кремнезема аналогичным способом.



XLIII

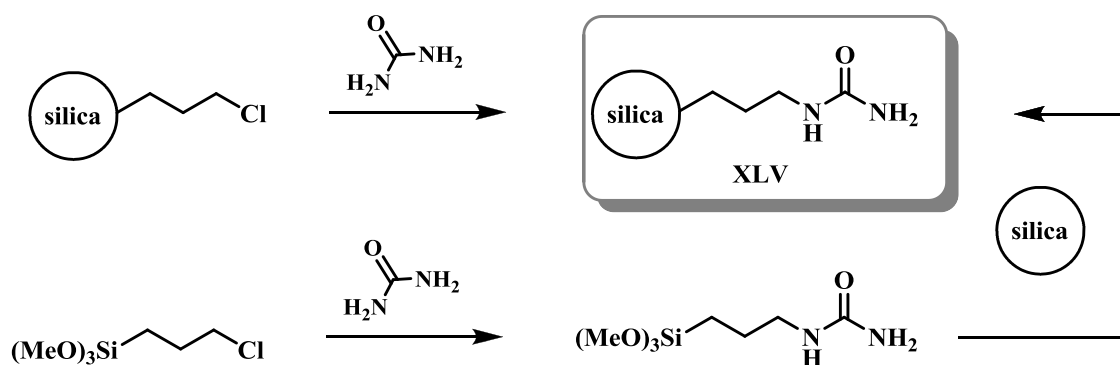


XLIV

Определены константы диссоциации и гомосопряжения привитых групп, установлено влияние ионной силы на параметры равновесий.

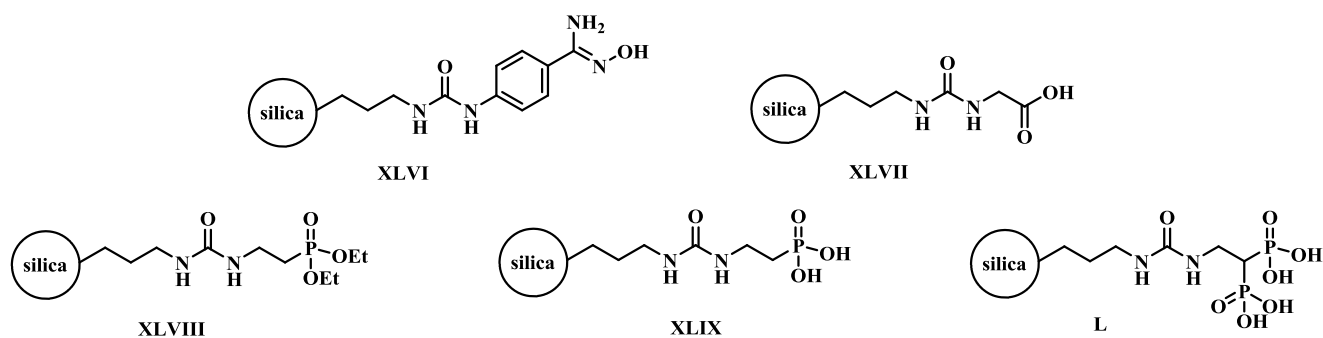
1.1.6 Силикагели с ковалентно иммобилизованными мочевинами

Ковалентная иммобилизация мочевины на поверхность силикагеля [128] осуществлена двумя способами: гетерогенным и гомогенным. Гетерогенный заключается во взаимодействии мочевины с предварительно силанизированной 3-хлоропропилтриметоксисиланом поверхностью, а гомогенный – в обработке мочевины силилирующим агентом с последующим закреплением полученного соединения на силикагеле (схема 28).



Количество закрепленных каждым способом групп составило 0.55 и 0.92 ммоль/г соответственно. Сорбенты **XLV** извлекают Ni(II), Co(II), Zn(II), Cu(II), Cd(II) и Hg(II) из кислых растворов, этанола и ацетона. Максимальная сорбционная емкость уменьшается в рядах Zn > Cu > Hg > Ni > Co и Cu > Co > Zn для этанола и ацетона соответственно.

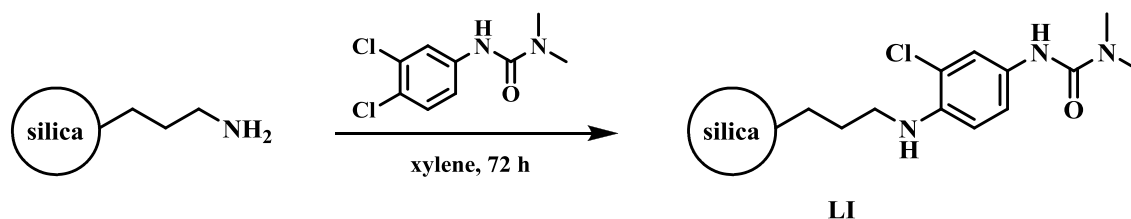
Ряд модифицированных силикагелей **XLVI - L**, содержащих мочевиные фрагменты, получены как гетерогенным, так и гомогенным методами [129] с использованием различных силилирующих реагентов.



Строение доказано с помощью ИК-спектроскопии. Количество закрепленных групп составило 0.75–1.38 ммоль/г. Показана эффективность полученных материалов при извлечении урана из морской воды при pH 8. Количественная десорбция возможна при использовании в качестве элюента сильных кислот.

Осуществлено одностадийное закрепление пестицида диурана на поверхности 3-аминопропилированного силикагеля (схема 29) [130].

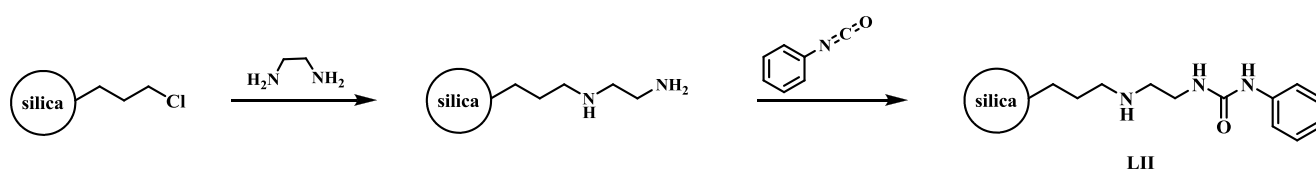
Схема 29.



По данным элементного анализа количество закрепленных групп составило 1.03 ммоль/г. Полученный материал охарактеризован данными ИК-спектроскопии и ^{29}Si , ^{13}C ЯМР.

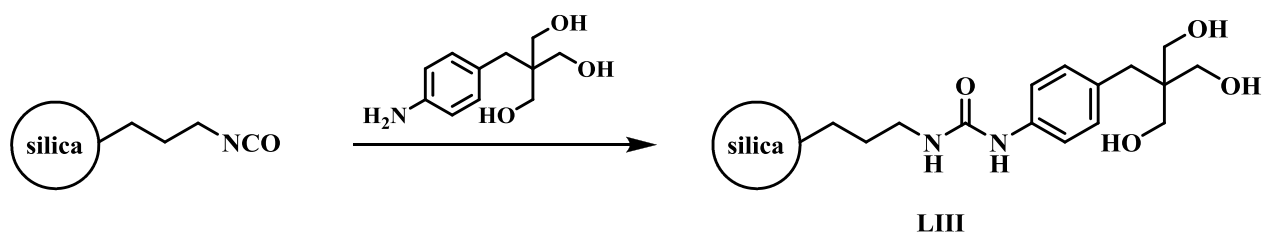
Путем постадийной поверхностной сборки [131] удалось получить силикагель с иммобилизованной 1-(2-аминоэтил)-3-фенилмочевинной. На первой стадии 3-хлорпропил-силикагель обрабатывали этилендиамином в среде абсолютного толуола при непрерывном перемешивании в течение 12 часов. Продукт отфильтровывали, промывали, высушивали и выдерживали 40 часов в эфирном растворе фенилизотиоцианата (схема 30).

Схема 30.



Строение **LI** подтверждено с помощью ИК-спектроскопии и термогравиметрии.

Через стадию образования мочевиной функциональной группы на поверхности силикагеля собраны моно- и тридентатные фосфонит-Ru комплексы (схема 31) [132].

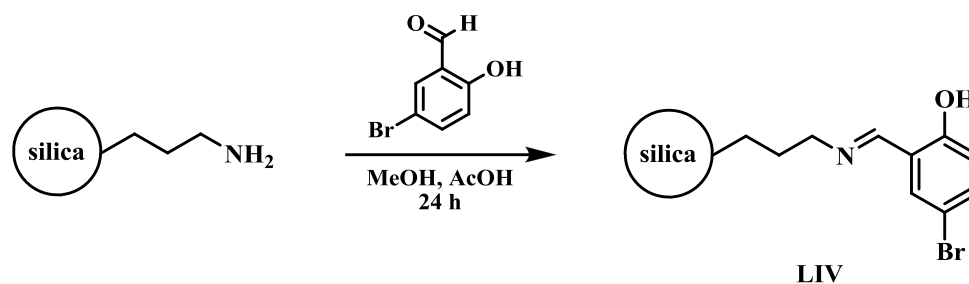


Функционализированные материалы проявляют высокую каталитическую активность при окислении спиртов в альдегиды с N-метилморфолиновым оксидом, но монодентатный катализатор не может быть использован повторно, в то время как тридентатный работает до 4 циклов.

1.1.7 Силикагели с иммобилизованными имидами и родственными соединениями

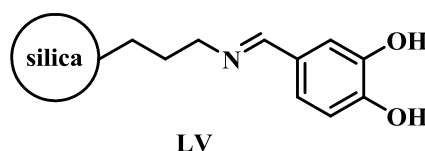
Доступность различных аминированных силикагелей обусловила появление целого ряда работ по дальнейшему изменению координирующей способности азотного центра. Наряду с возможностью легкого алкилкарбоксилирования, алкилирования, интерес представляет протекающее с практически количественным выходом образование иминов при взаимодействии с различными карбонильными соединениями. Ниже приводятся примеры таких материалов, полученных из ароматических альдегидов и кетонов.

Взаимодействием 3-аминопропил-силикагеля с 5-бромсалициловым альдегидом получен сорбент **LIV** [133] оказавшийся эффективным для извлечения Cu(II), Ni(II), Cd(II), Co(II), Pb(II), Fe(III) и Zn(II) в динамических условиях при скорости потока 4 мл/мин, увеличение которой негативно сказывается на полноте хелатообразования (схема 32).



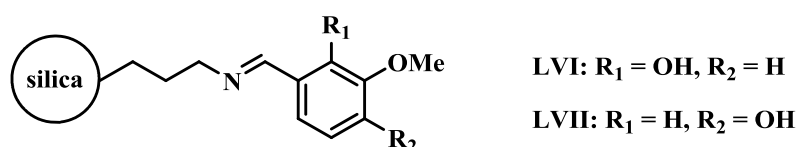
Количественная десорбция возможна при пропускании 1-4 М HNO_3 . Присутствие посторонних ионов не влияет на сорбцию изучаемых элементов.

Отмечено сродство к Pd(II) аналогичного материала **LV** полученного из 3,4-дигидроксибензальдегида [134,135].



Его максимальная сорбционная емкость при pH 4.5–6.0 составила 38.0 ммоль/г. Оптимальная скорость потока в условиях динамического концентрирования – 1.5–3.0 мл/мин, а в условиях десорбции – 2.0 - 5.0 мл/мин при элюировании 3 % раствором тиомочевины в 2М HCl .

Изучен состав и строение комплексов Mn(II) , Co(II) , Cu(II) с иммобилизованными на аэросиле метоксизамещенными салициловым **LVI** и 4-гидроксибензальдегидом **LVII** [136].

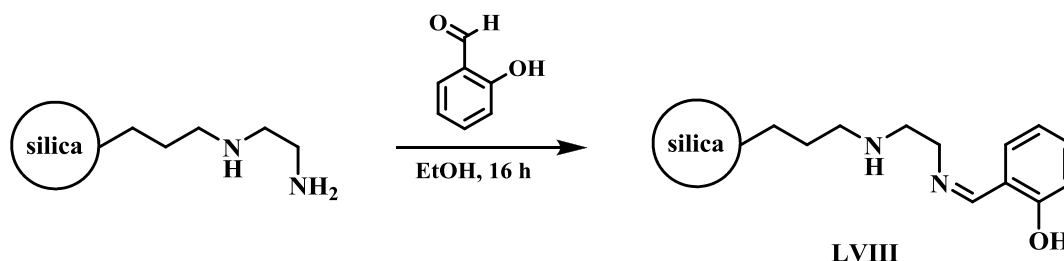


Методами ЭПР, ИК спектроскопии и электронной спектроскопии диффузного отражения подтверждено образование на модифицированной

поверхности аэросила псевдотетраэдрических бис-лигандных комплексов $M(L1)_2$ и псевдооктаэдрических комплексов $M(L2)_2$.

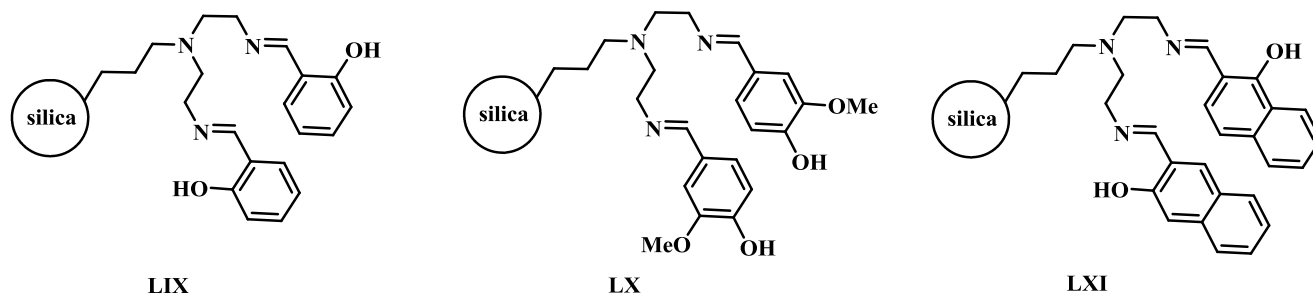
Получен материал **LVIII** с фрагментами N-(2-аминоэтил)салицилальдимида (схема 33) [137].

Схема 33.



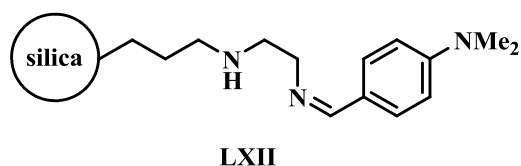
Строение подтверждено данными элементного анализа и ИК-спектров. Изучена сорбция $Cu(II)$, $Ni(II)$, $Cd(II)$ и $Zn(II)$ на **LVIII** в динамических условиях, удается добиться количественного извлечения пропуская 50–500 мл раствора с pH 8 при скорости 7 мл/мин. Максимальная сорбционная емкость по отношению к $Cu(II)$, $Ni(II)$, $Cd(II)$ и $Zn(II)$ составила 0.332, 0.261, 0.130 и 0.375 ммоль/г соответственно. Элюирование катионов возможно 5 мл 0.25 М HCl. Наличие матричных компонентов в пробе не оказывает влияния на извлечение исследуемых ионов. Сорбционные свойства материал сохраняет после 40 – 50 циклов сорбции/десорбции.

Ряд материалов [138-140] получен на основе ароматических гидроксиальдегидов и силикагеля с фрагментами диэтилентриамина.



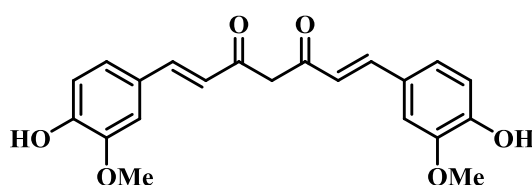
Например, силикагель **LIX** предложен для концентрирования Cr(III) [138] в динамических и статических условиях при pH 4, его сорбционная емкость составила 0.538–0.700 ммоль/г. Количественное извлечение при пропускании до 300 мл раствора позволяет достигать коэффициентов концентрирования в диапазоне от 75 до 100. Сравнение свойств моно- и бис-производных [139] позволило установить, что наибольшим сродством к Cu(II) обладают моно-производные, в то время как бис-производные – к Fe(III). Сравнение гомогенного и гетерогенного путей получения материалов [140] показало превосходство гомогенного варианта как в случае моно-, так и бис-соединений, ввиду достигаемой большей степени функционализации.

Закрепление на силикагеле 4-диметиламинобензальдегида [141] осуществлено в 2 стадии: на первом этапе в среде толуола 3-хлорпропил-силикагелем алкилировали этилендиамин, на втором – полученный продукт конденсировали с альдегидом.



Соответствие приписываемой структуре функциональной группы на поверхности подтверждено данными ИК-спектроскопии. Сорбционные характеристики **LXII** изучены по отношению к Cr(III), Cu(II), Ni(II), Pb(II) и Zn(II), сорбционная емкость находится в пределах 0.4–1.15 ммоль/г.

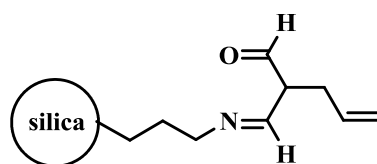
Конденсация 3-аминопропил-силикагеля с 1-{4-[(2-гидроксибензиледен)амино]фенил}этаном приводит к материалу **LXIII**, содержащему кетиминную и иминную группу одновременно [142].



LXVI

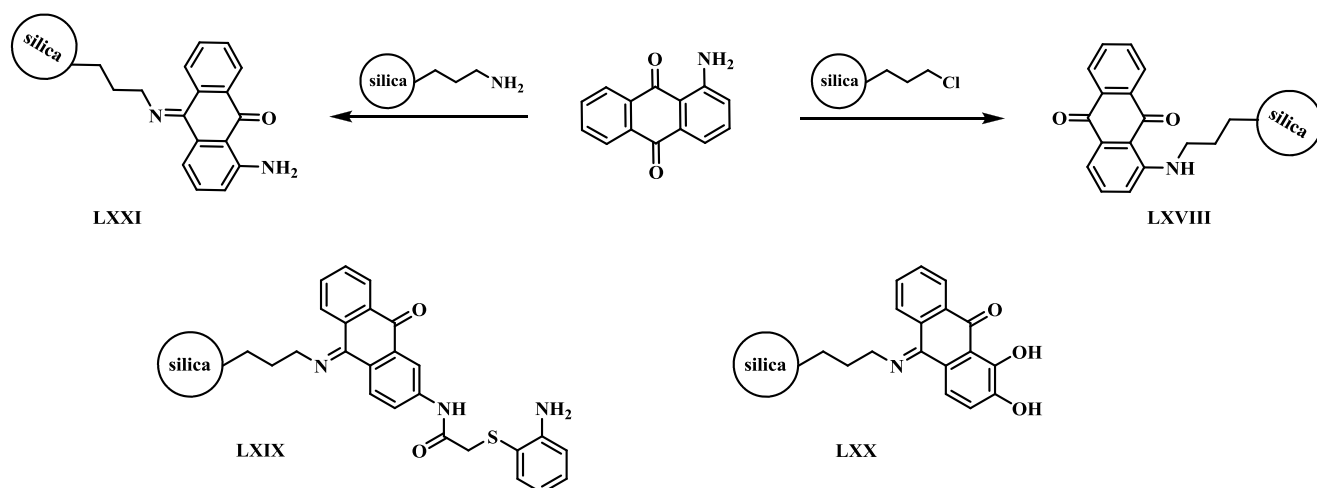
Строение **LXVI** подтверждали методом ИК-спектроскопии. Максимальная сорбционная емкость **LXVI** при pH 4.0 по отношению к Cu(II), Fe(III) и Zn(II) составила 0.63, 0.46 и 0.37 ммоль/г соответственно, при этом коэффициент концентрирования достигает 75. Присутствие мешающих компонентов таких, как Ca(NO₃)₂, NaCl, MgSO₄, Na₃PO₄, Ni(II), Cd(II), Mn(II), Co(II), Pb(II), Cr(III), не оказывает значительного влияния на степень извлечения Cu(II), Fe(III) и Zn(II).

Аналогичный принцип использован при создании силикагеля **LXVII** с кетоиминной группировкой [145–147]. Материал охарактеризован методом элементного анализа, ИК-спектроскопии и твердотельной ²⁹Si ЯМР. Сорбент проявил высокое сродство по отношению к Cu(II), Cr(III) и Zn(II) при pH 5–6.



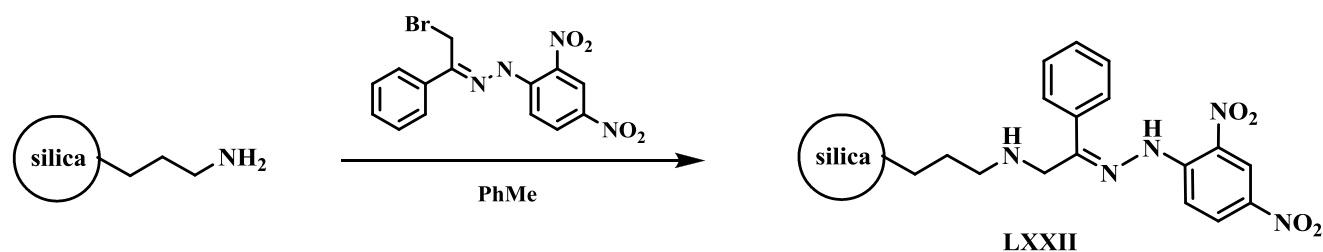
LXVII

Так же через образование кетимина возможна иммобилизация на силикагеле производных антрахинона (схема 34) [148 – 150].

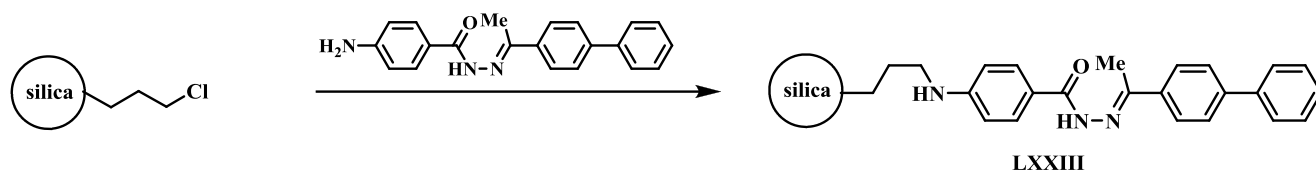


При $\text{pH} > 4$ материалы **LXVIII-LXXI** количественно извлекают Pb(II) , Cu(II) , Ni(II) , Co(II) , Zn(II) и Cd(II) .

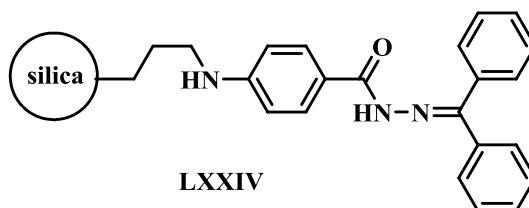
Описана целая серия материалов, содержащих в функционально-аналитической группе гидразонный фрагмент (схема 35). Так, сравнение сорбционных характеристик гидразон-содержащих материалов, полученных золь-гель методом и ковалентной иммобилизацией на силикагеле [151], по отношению к Ag(I) , Cu(II) , Co(II) , Ni(II) , Fe(III) , Pb(II) , Zn(II) , Mn(II) показало, что золь-гель материал проявил высокое сродство к Ag(I) , в то время как модифицированный силикагель количественно извлекает все исследуемые металлы в диапазоне pH от 2 до 7.



Силикагель **LXXIII** с иммобилизованным 4-аминобензоилгидразоном 4-фенилацетофенона (схема 36) [152] извлекает Cu(II) , Ni(II) и Co(II) из водных растворов при оптимальном значении pH , равном 6.0, 5.0 и 7.0 соответственно.

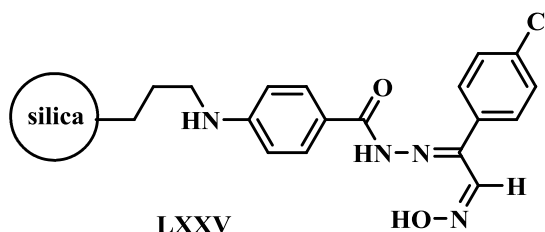


Значения сорбционных емкостей для выбранных металлов, рассчитанные из изотерм Ленгмюра, возрастают в ряду $\text{Co(II)} < \text{Ni(II)} < \text{Cu(II)}$. Интерпретация данных с помощью модели изотермы Дубинина-Радушкевича позволила сделать вывод о преимущественной роли химического взаимодействия при сорбции Cu(II) , в то время как сорбция Ni(II) и Co(II) может быть объяснена ионно-обменным механизмом. Аналогичный алгоритм использован при изучении сорбционных свойств по отношению к Cu(II) , Ni(II) , Co(II) и Zn(II) силикагеля **LXXIX**, полученного из 4-аминобензоилгидразона бензофенона [153].

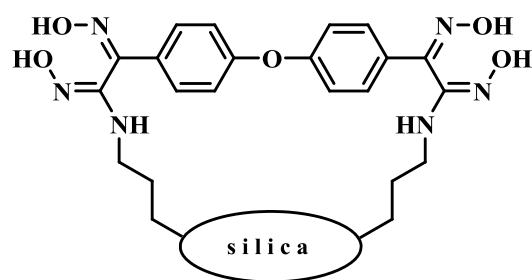


Однако максимальная емкость **LXXIX** оказалась на порядок ниже, чем для **LXXIII** [152].

Материал **LXXV** наряду с гидразонным содержит и оксимный фрагмент, его максимальная сорбционная емкость по отношению к Cu(II) при pH 5.0 составила 0.014 ммоль/г [154].

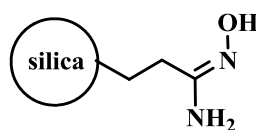


Силикагель **LXXVI** с *бис*-глиоксимным фрагментом, с функционализацией 1.07 ммоль/г, количественно извлекает Cu(II) при pH 5.0 и Co(II), Ni(II) при pH 6.0, при этом сорбционная емкость составила 0.055, 0.042 и 0.034 ммоль/г соответственно [155].



LXXVI

Получение амидоксимных групп на поверхности силикагеля основано на реакции циано-функционализированных силикагелей с солянокислым гидроксиламином. Были изучены сорбционные характеристики волокнистого мезопористого силикагеля **LXXVII** с привитым амидоксимом [156] по отношению к Pb(II), Cu(II) и Fe(III).

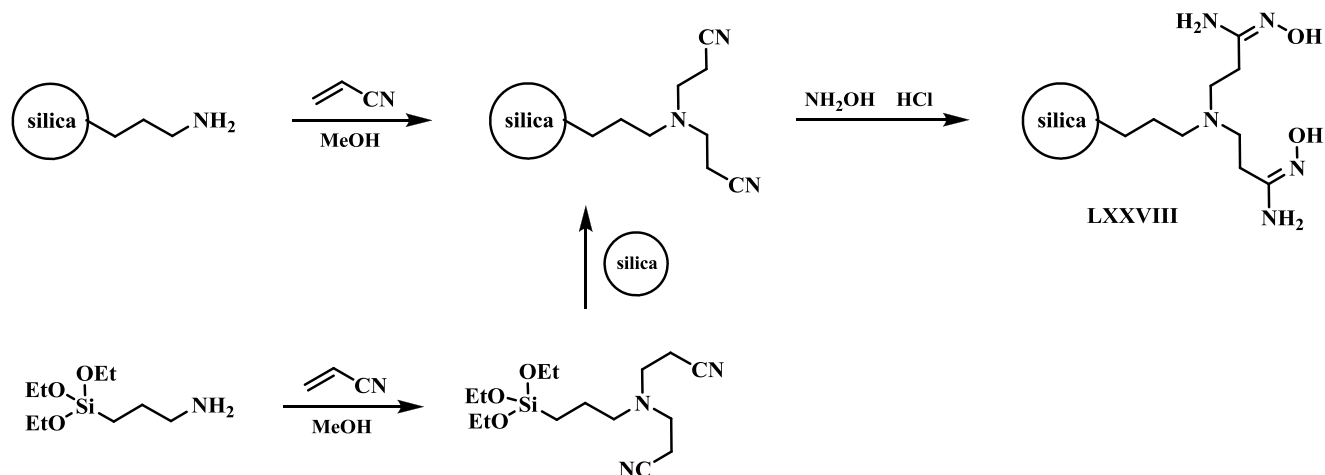


LXXVII

Показано, что наибольшее сродство материал проявляет к Pb(II), сорбционная емкость составила 97.4 мг/г. Десорбция Pb(II) в 2M HCl заканчивается через 60 минут.

Получение материала **LXXVIII** было реализовано как с использованием гомогенной **LXXVIIIa**, так и гетерогенной **LXXVIIIb** схемы (схема 37) [157].

Схема 37.



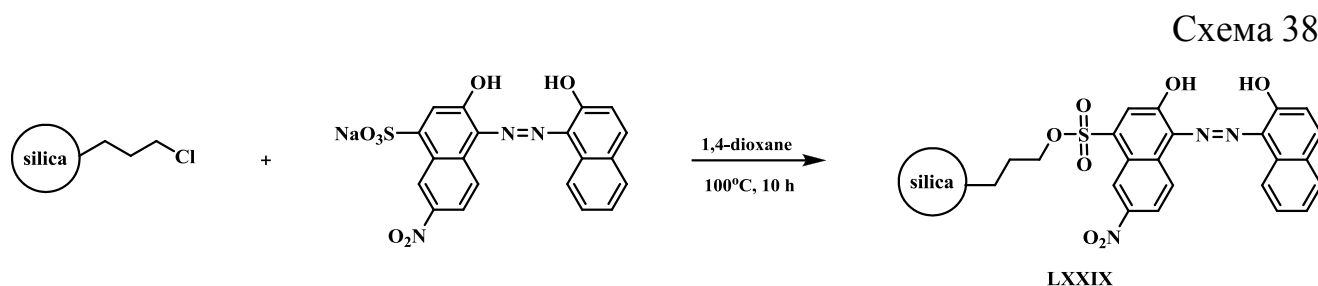
Полученные материалы охарактеризованы методами ИК-спектроскопии и элементного анализа. Количество закрепленных групп гетерогенным способом оказалось выше (1.28 ммоль/г), чем гомогенным (0.77 ммоль/г), что делает этот материал более перспективным. Сорбционная способность материалов изучена по отношению к Hg(II), максимальная сорбционная емкость, рассчитанная из изотерм сорбции, составила 0.79 и 0.5 ммоль/г для **LXXVIIIb** и **LXXVIIIa** соответственно. В бинарных системах Hg(II) – Pb(II), Hg(II) – Ag(I), Hg(II) – Cu(II) и Hg(II) – Ni(II) оба сорбента проявляют наибольшее сродство к Hg(II).

1.1.8 Силикагели с иммобилизованными азо-соединениями

Среди аналитических реагентов и металлоиндикаторов, давно применяющихся для определения различных элементов, значительна роль азосоединений [158,159]. Этот факт и обусловил создание большого перечня сорбционных материалов, содержащих фрагменты азосоединений, ковалентно иммобилизованных на различные матрицы. Среди материалов на основе силикагеля можно выделить как сорбенты, получаемые из известных азосоединений, проявляющих ионофорные свойства, так и сорбенты, которые получают синтезом азосоединения на поверхности твердой фазы.

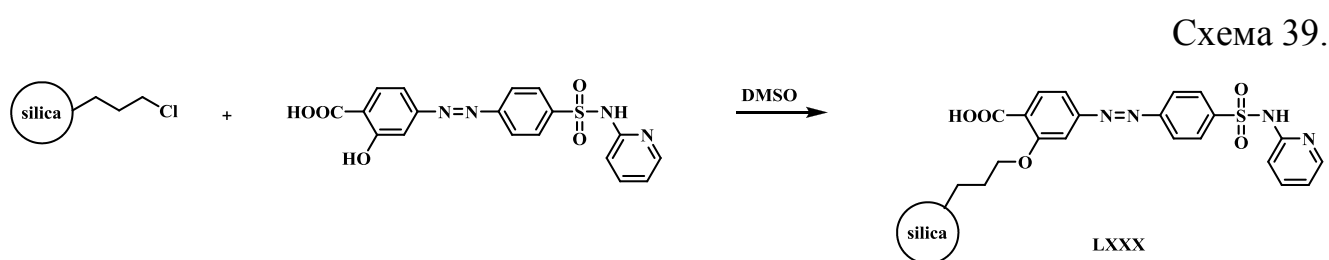
Первый способ кажется более перспективным ввиду большей однозначности протекающих реакций и состава иммобилизованных соединений.

Так иммобилизация эриохрома черного Т [160] осуществлена путем алкилирования 3-хлорпропилированным силикагелем (схема 38).



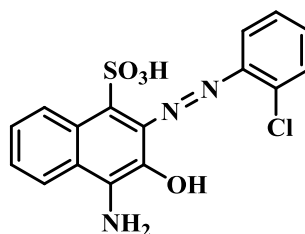
Количество иммобилизованного реагента составило 0.38 ммоль/г. При изучении поведения сорбента **LXXIX** в растворах, содержащих бинарные смеси металлов (Zn(II) / Mg(II), Zn(II) / Ca(II), Ca(II) / Mg(II)), показана перспективность его применения для извлечения Zn(II) и Mg(II) в присутствии Ca(II). Однако разделение Zn(II) и Mg(II) в статических условиях не представляется возможным ввиду больших значений сорбционных емкостей материала по отношению к данным металлам. Изучение динамического концентрирования и разделения показало пригодность сорбента для разделения всех трех исследуемых металлов с использованием техники градиента pH.

Аналогичный подход был использован для иммобилизации сульфасалазина (схема 39) [161].



Полученный материал **LXXX** эффективен для извлечения U(VI) в диапазоне pH 5–6 в присутствии щелочных, щелочноземельных, переходных и тяжелых металлов. Максимально достигаемый коэффициент концентрирования составил 400.

Для группового концентрирования Cr(III), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) и Pb(II) предложен силикагель, содержащий 4-амино-3-гидрокси-2-(2-хлорбензол)-азо-1-нафталинсульфовую кислоту **LXXXI** [162].

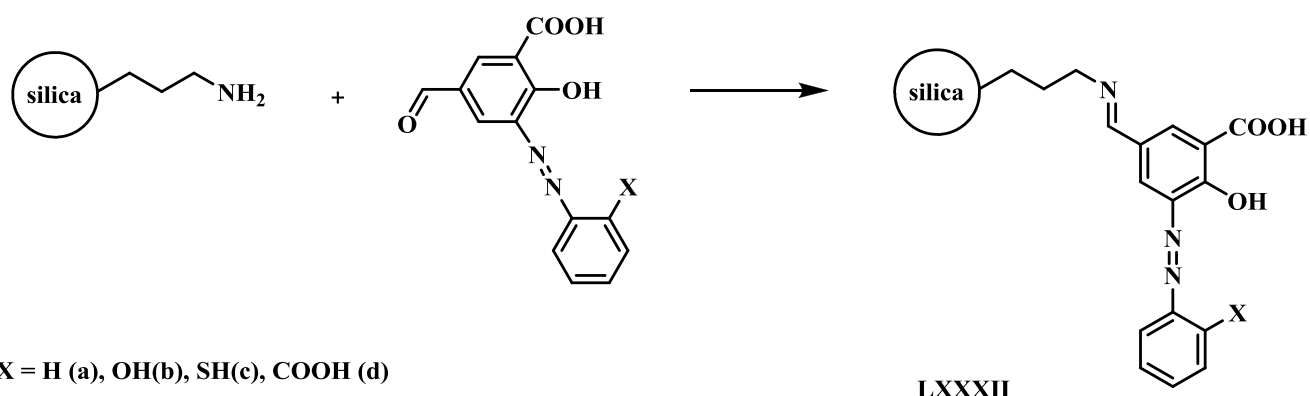


LXXXI

Количество иммобилизованных групп в сорбенте на основе **LXXXI** составило 0.473 ммоль/г, сорбционная емкость лежит в диапазоне 0.200–0.373 ммоль/г в зависимости от природы металла. Показано, что в предложенных условиях Na^+ , K^+ , Mg^{2+} и Ca^{2+} не оказывают существенного влияния на степень извлечения аналитов.

Серия сорбентов **LXXXIIa-d** была получена из 3-арилазо-5-формилсалициловых кислот и 3-аминопропил-силикагеля (схема 40) [163].

Схема 40.

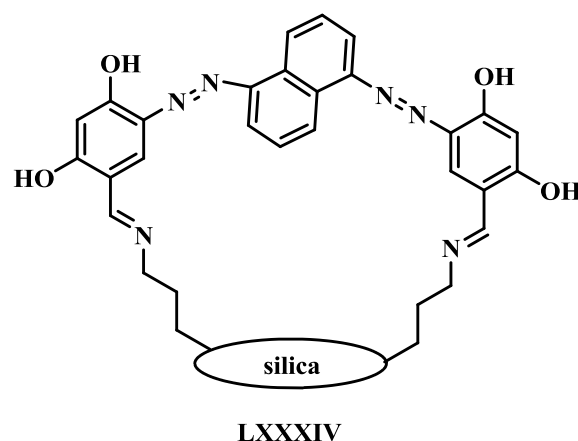
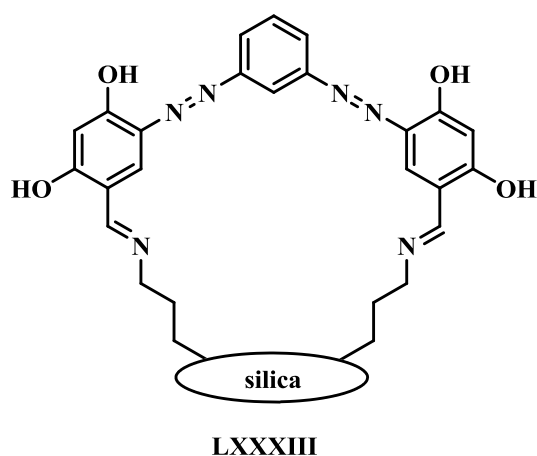


Полученные материалы при pH 5.6 обладают высокой сорбционной емкостью по отношению к Fe (III) – от 1.24 до 1.32 ммоль/г. Возможность селективного извлечения Fe (III) изучена в статическом и динамическом режиме сорбции. Установлено, что присутствие ионов Mg(II), Ca(II) и Mn(II) не оказывает

существенного влияния на сорбцию исследуемого аналита, в то время как Co(II) , Ni(II) , Cu(II) , Zn(II) , Cd(II) и Pb(II) мешают сорбции железа (III). Однако наибольшее влияние оказывает присутствие Cr(III) ввиду его высокого сродства по отношению к закрепленным фрагментам салициловой кислоты.

Силикагель **LXXXIIId**, с фрагментом 5-формил-3-(1'-карбоксифенилазо)салициловой кислоты, при pH 8 количественно извлекает 9 металлов: Cd(II) , Zn(II) , Fe(III) , Cu(II) , Pb(II) , Mn(II) , Cr(III) , Co(II) и Ni(II) , сорбционная емкость лежит в диапазоне 0.32 – 0.43 моль-экв/г. Десорбцию металлов можно проводить с помощью 1 М HNO_3 или 0.05 М ЭДТА [164].

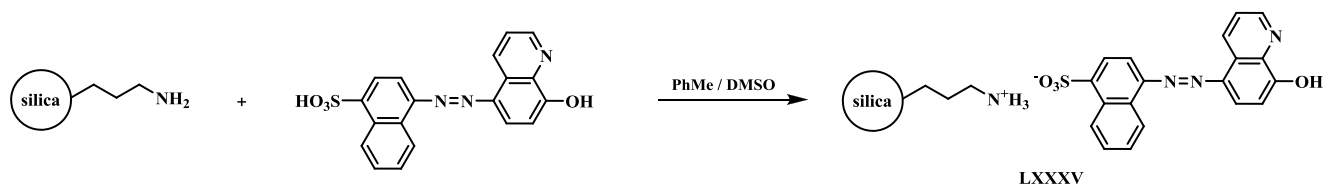
Силикагели **LXXXIII** и **LXXXIV** с бисдиазоиминовыми лигандами [165,166] предложены для извлечения Pb(II) , Cu(II) , Cd(II) and Cr(III) .



Выбраны оптимальные условия сорбции: pH 8–9, масса сорбента 50–100 мг, элюент 2 М HCl или 2 М HNO_3 , скорость потока 2.5 мл/мин. Присутствие макро- и микро-компонентов, характерных для природных вод, не влияет на извлечение исследуемых металлов. Полученные материалы сохраняют свои сорбционные характеристики после 5 циклов сорбции/десорбции.

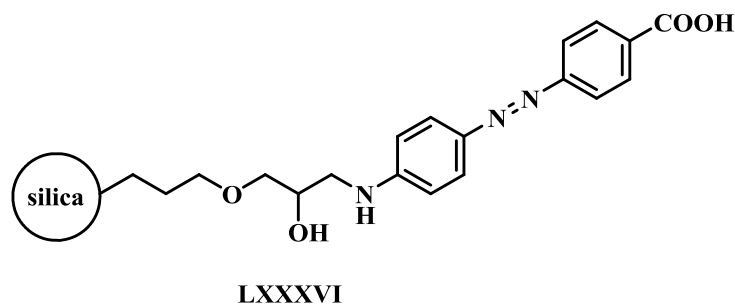
Проведена иммобилизация 4-(8-гидрокси-5-хинолилазо)нафталинсульфо кислоты на 3-аминопропилированном силикагеле (схема 41) [167].

Схема 41.



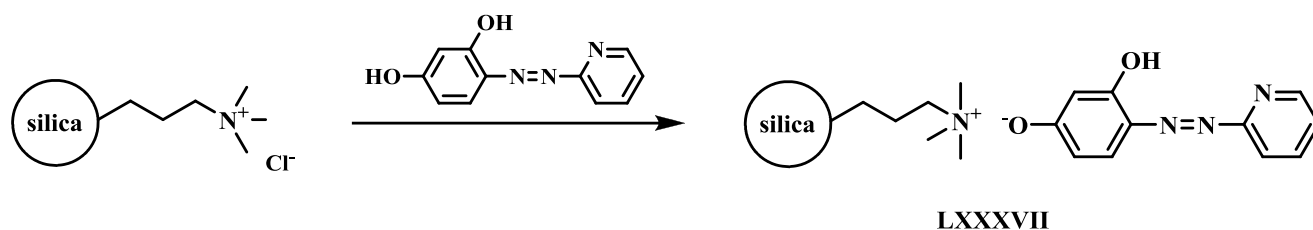
Полное извлечение следовых количеств Cu(II), Zn(II), Cd(II), Cr(III) и Ni(II) достигнуто при оптимальном значении pH 4, а элюирование ионов металлов возможно 2.0 мл 0.5 моль/л HCl. Установлена сорбционная емкость материала **LXXXV**, которая составила для Cu(II), Zn(II), Cd(II), Cr(III), и Ni(II) – 33.47, 36.43, 88.2, 18.35, 19.90 мг/г, соответственно.

Предложен материал, получаемый иммобилизацией 4-(4'-аминофенилазо)бензойной кислоты **LXXXVI** на глицидильированный силикагель [168].



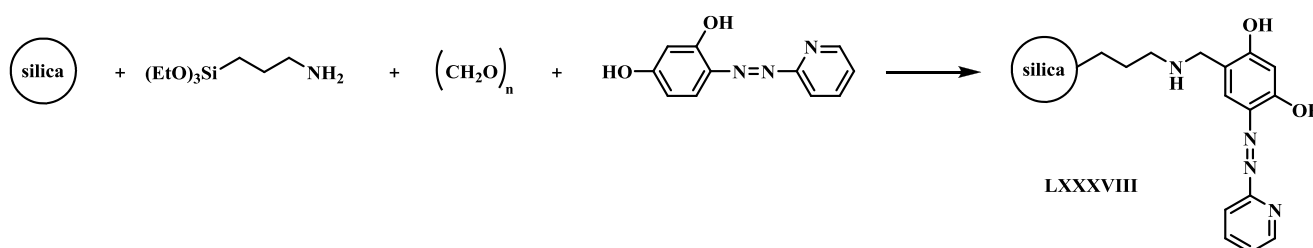
Материал **LXXXVI** охарактеризован рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией. Установлено, функциональная группа на поверхности может быть оптически переключена в цис- или транс-положение, при этом отмечено, что в случае транс-ориентации наблюдается более высокая поверхностная энергия. Созданный фотопереключаемый материал может быть полезен для использования в технологии биочипов.

Осуществлена иммобилизация 4-(2-пиридилазо)резорцина (ПАР) [169] на гексагональном мезопористом кремнеземе, предварительно функционализированном хлоридом N-триметоксисилпропил-N,N,N-триметиламмония (схема 42).



Полученный материал **LXXXVII** может служить оптическим сенсором, т.к. извлечение Fe(III), Cd(II), Ni(II), Zn(II), Pb(II), Co(II), Hg(II) и Cu(II) сопровождается изменением цвета от желтого до оранжевого или фиолетового в щелочной среде, в то время как в кислой среде изменение цвета наблюдается только для Cu(II). При pH 12 отмечена высокая чувствительность материала к Cu(II). Таким образом, показана возможность использования **LXXXVII** для определения микроколичеств Cu(II) в отсутствии ионов тяжелых металлов при pH 12 и селективного определения Cu(II) при pH 2.

В группе В.А. Тертых предложен альтернативный вариант иммобилизации ПАР на силикагеле, в котором используется реакция Манниха (схема 43) [170, 171].



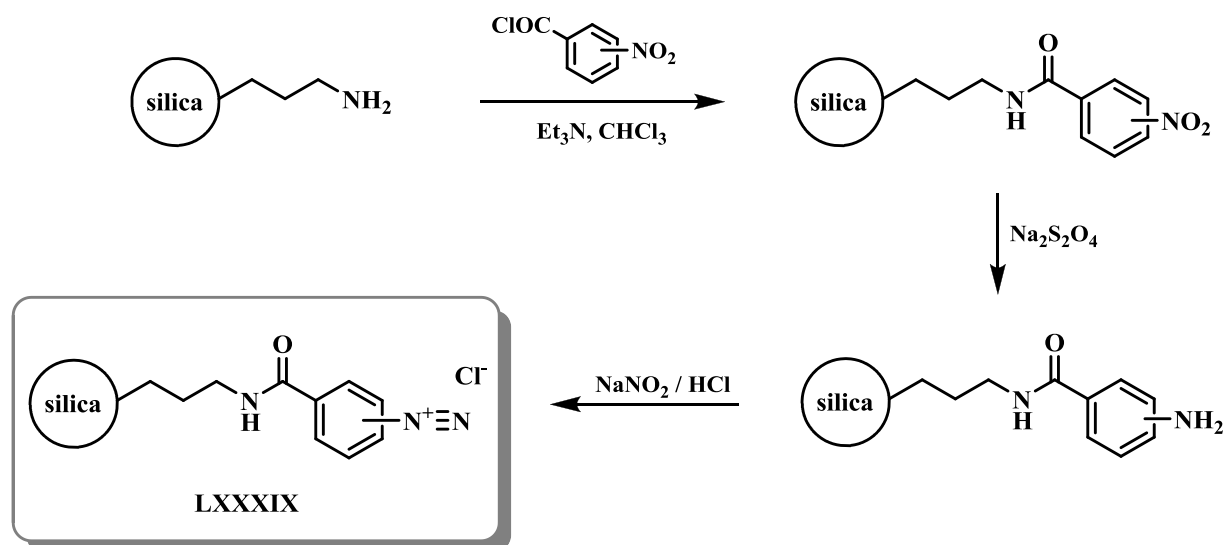
Содержание привитых групп, которое составило 0.2 ммоль/г, определяли спектрофотометрически после растворения **LXXXVIII** в щелочи. При pH 6.8–7.0 наблюдается количественное извлечение Pb(II), Cd(II) и Ni(II) и частичное Zn(II), Cu(II), Fe(III) и Co(II) за счет образования поверхностных комплексов. На основании спектров ЭПР комплекса Cu(II) с иммобилизованным ПАР установлено, что при низких концентрациях Cu(II) преобладает восьмигранный

комплекс состава $\text{Cu}[\text{N}_4\text{O}_2]$, а при увеличении содержания $\text{Cu}(\text{II})$ состав комплекса меняется на $\text{Cu}[\text{N}_2\text{O}_2]$.

Несмотря на видимые преимущества одностадийного получения материалов с иммобилизованными азосоединениями, весьма распространены методы постадийной поверхностной сборки азосоединений. Подробно синтетические аспекты такого подхода обсуждены в работе [172]. Сделан вывод о том, что материал матрицы оказывает существенное влияние на многие свойства итогового сорбента. Например, пористый характер кремнезема играет важную роль в протекании различных реакций. Удаление воздуха из пор полезно для увеличения концентрации групп на поверхности материала, а также вносит вклад при получении азо-лигандов, так как поры могут заполняться громоздкими продуктами реакции.

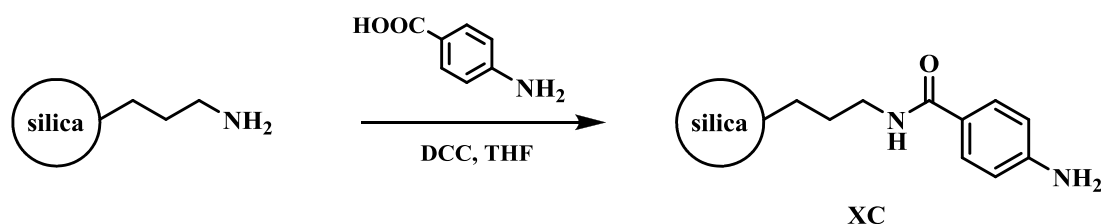
Как правило, для синтеза азосоединений на поверхности используют силикагели с ковалентно иммобилизованными фрагментами солей диазония. Во многом успех получения целевого сорбционного материала с воспроизводимыми свойствами и хорошими ионофорными характеристиками определяется простотой и воспроизводимостью получения именно этого ключевого полупродукта. Для синтеза твердофазных солей диазония предложено несколько путей. Наиболее простым и распространенным является ацилирование легкодоступного 3-аминопропилсиликагеля хлорангидами нитробензойных кислот с последующим восстановлением нитрогруппы до амино, чаще всего при использовании дитионита натрия, с последующим диазотированием (Схема 44) [173–175].

Схема 44.

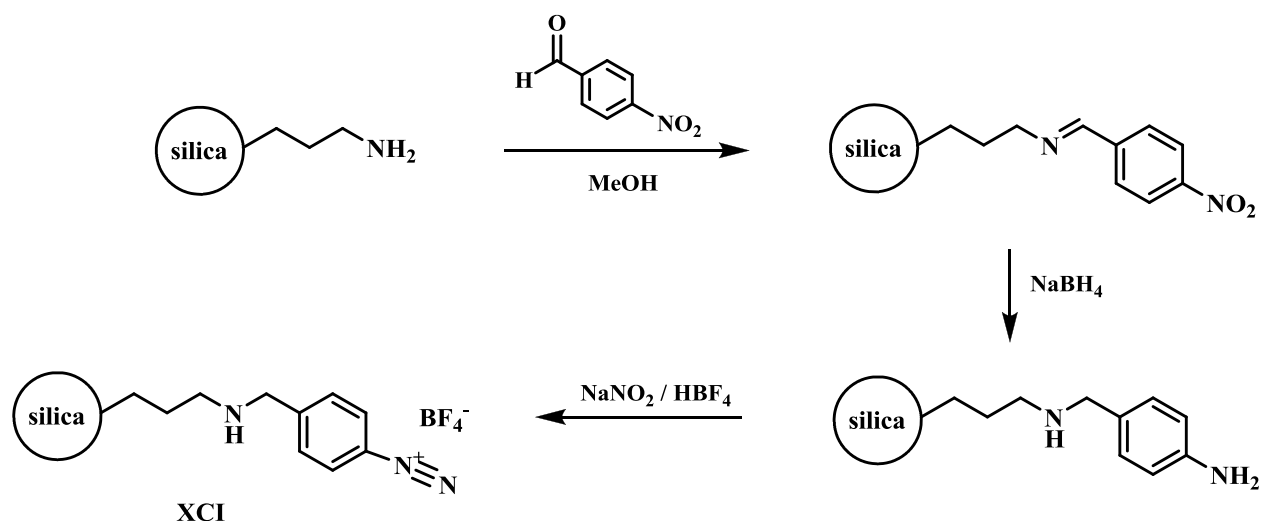


Избежать стадии восстановления можно, проводя ацилирование 3-аминопропил-силикагеля 4-аминобензойной кислотой в присутствии дициклогексилкарбодиимида (схема 45) [176].

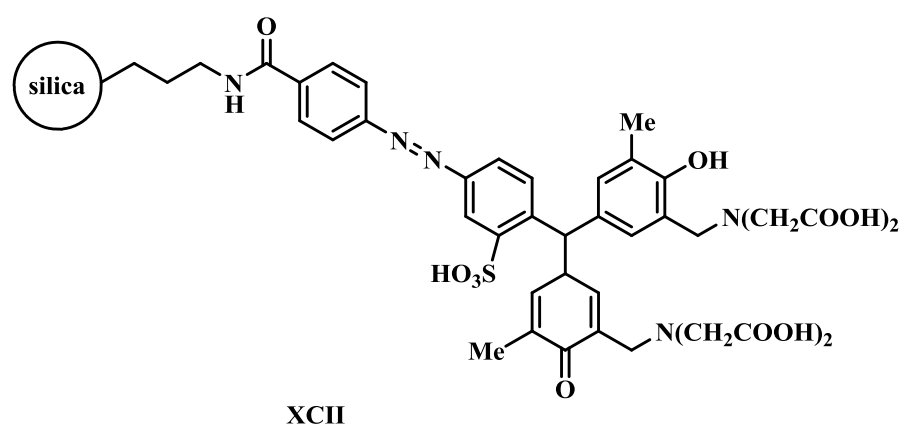
Схема 45.



Еще одним путем получения иммобилизованных солей диазония является запатентованный способ, включающий получение имида из 3-аминопропилированного силикагеля и нитроароматического альдегида, который затем восстанавливают боргидридом натрия и далее диазотируют (схема 46) [177]. Полученные таким образом полупродукты **XCІ** использовались в азосочетании с 2-нафтолом, что позволило создать эффективные материалы для аффинной хроматографии.



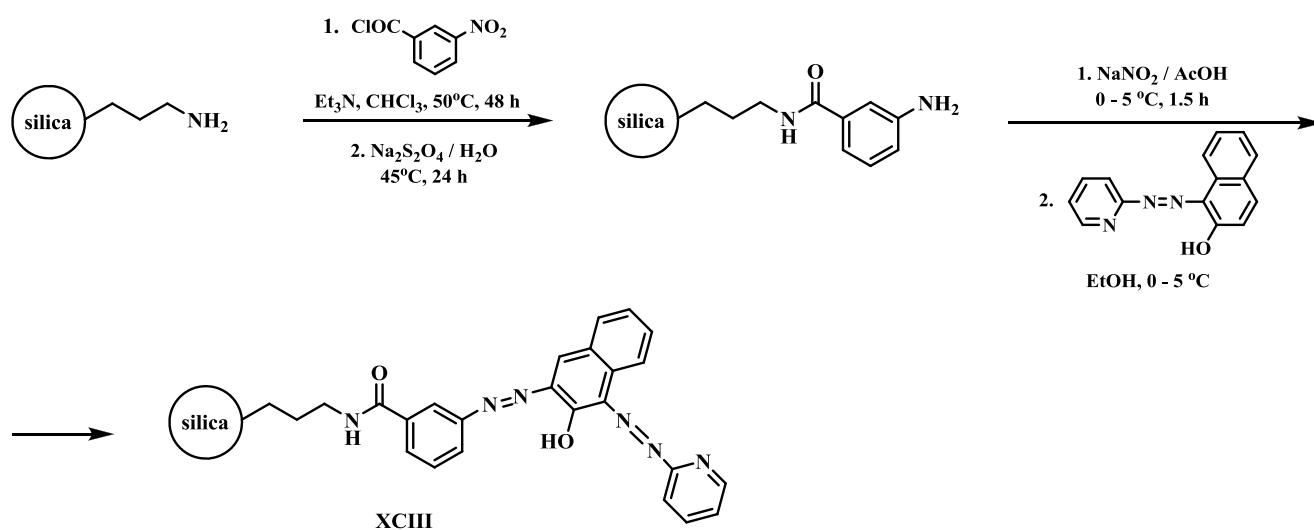
С использованием силикагеля с иммобилизованной солью диазония удалось получить материал с фрагментом металлоиндикатора ксиленолового оранжевого XCI [174].



Установлено, что в динамических условиях Hg(II) может быть сорбирована на XCI при pH 1.0 с 90.0 % степенью извлечения, тогда как такие металлы, как Cd(II), Pb(II), Cu(II), Ni(II), Co(II), Mn(II), Zn(II), и Fe(III), извлекаются менее, чем на 4.1 %. Сорбционная емкость материала по отношению к Hg(II) составила 18.26 ммоль/г, при этом максимальный коэффициент концентрирования, достигаемый при извлечении из 2000 мл раствора, равен 333.

Подобным же образом получен силикагель **XCIII** с иммобилизованным 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом (схема 47) [173].

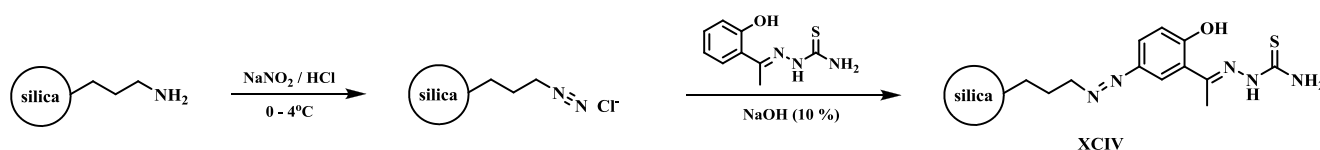
Схема 47.



Материал **XCIII** оказался пригоден для извлечения Pt(IV) и Pd(II) из 0.1M HCl. Присутствие La(III), Cr(III), Cu(II), Ni(II), Hf(IV) и Zr(IV) не оказывает влияния на извлечение аналитов. Элюирование при этом возможно под действием 0.03 M тиомочевины в 0.1 M HCl. Коэффициент концентрирования составил 286.

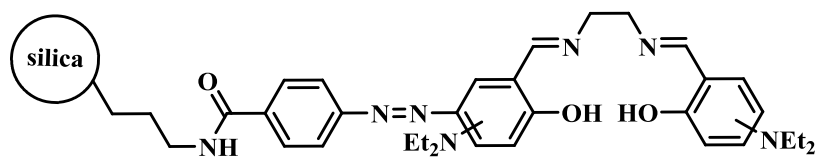
Индийскими химиками предложен сорбционный материал **XCIV**, селективный к Cs(I) (схема 48) [178]. Однако вызывает некоторые сомнения воспроизводимость методики diazотирования алифатического первичного амина.

Схема 48.



В нейтральной среде сорбционная емкость **XCIV** по отношению к Cs(I), рассчитанная по данным изотермы Ленгмюра, составила 370 мкг/г. Показана применимость кинетической модели псевдо второго порядка для описания сорбции аналита.

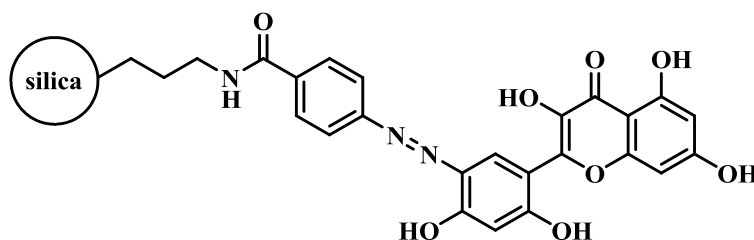
Силикагель с иммобилизованной солью диазония также использовался при получении материала **XCIV**, содержащего селеновый фрагмент [175].



XCV

Значения сорбционных емкостей и кинетических констант рассчитаны по отношению к Cu(II), Mn(II), Pb(II) и Zn(II) при pH 10. Для элюирования сорбированных металлов использовали 1М азотную кислоту и обработку ультразвуком в течение 5 минут. Показано, что присутствие Ca(II) и Mg(II) в концентрациях более 40 мг/л, характерных для морских вод, сильно снижает степень извлечения Mn(II).

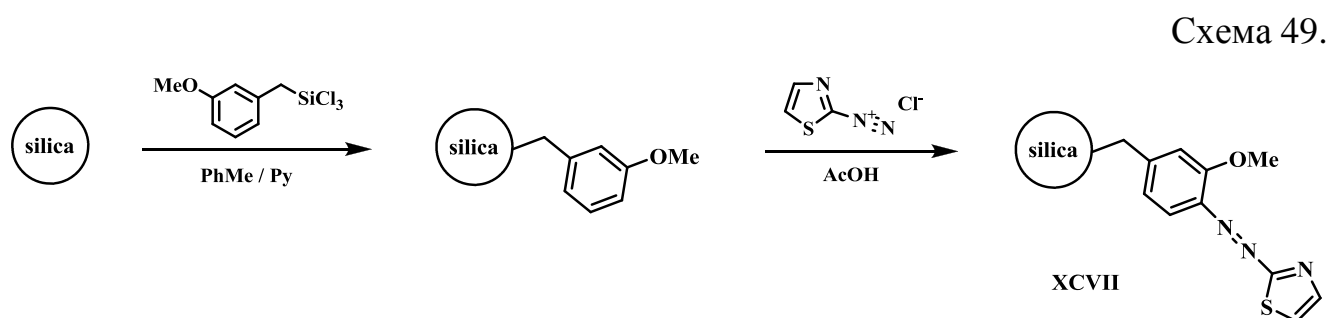
Новый сорбционный материал на основе силикагеля, модифицированного 4-(2-моринилдiazенил)-N-(3-(триметилсилил)пропил)бензамидом, получен и охарактеризован с помощью ИК-спектроскопии авторами работы [176].



XCVI

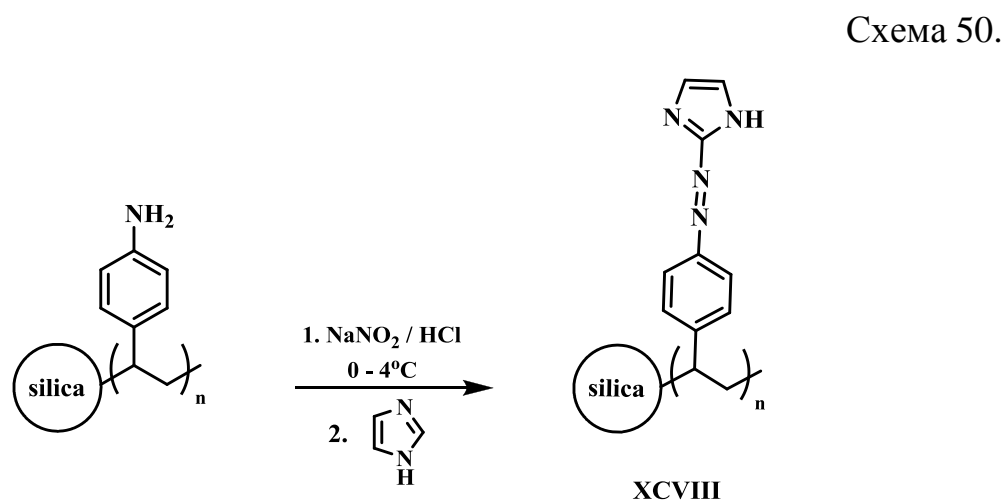
Изучена возможность его применения для разделения и концентрирования Sc(III). Присутствие в растворе 5 мкг/мл РЗЭ таких, как Ce (III), Dy (III), Er(III), Eu(III), Ho(III), La (III), Y(III), Yb(III), 1000 мкг/мл Ca(II), Na(I), K(I), 50 мкг/мл Pb(II), Cr(III), Zn(II), Mn(II), Cu(II) при pH 3 не оказывает влияния на извлечение Sc(III), что делает материал перспективным для его высокоселективного концентрирования.

Для сокращения количества стадий синтеза авторы предложили проводить диазотирование 2-аминотиазола, а полученный продукт вводить в реакцию с 3-анизилметилсилилсиликагелем (схема 49) [179].



Однако с помощью элементного анализа установлено, что данная реакция протекает всего на 10%, а количество иммобилизованных групп составило 0.071 ммоль/г. Сорбционная емкость материала по отношению к Pd(II) при pH 2–0.067 ммоль/г. Влияние присутствия макрокомпонентов на степень извлечения палладия изучено путем проведения сорбционного эксперимента из 21.0 мл раствора, содержащего 105 мкг палладия и 11.5 мг натрия или 20.0 мг кальция, в течение 30 мин. Установлено, что палладий сорбируется на 100% в присутствии натрия и на 98% в присутствии кальция, что открывает возможность использования сорбента для концентрирования палладия из природных вод.

Известен композитный материал на основе силикагеля, инкапсулированного полистиролом, содержащим азоимидазол (схема 50) [180].



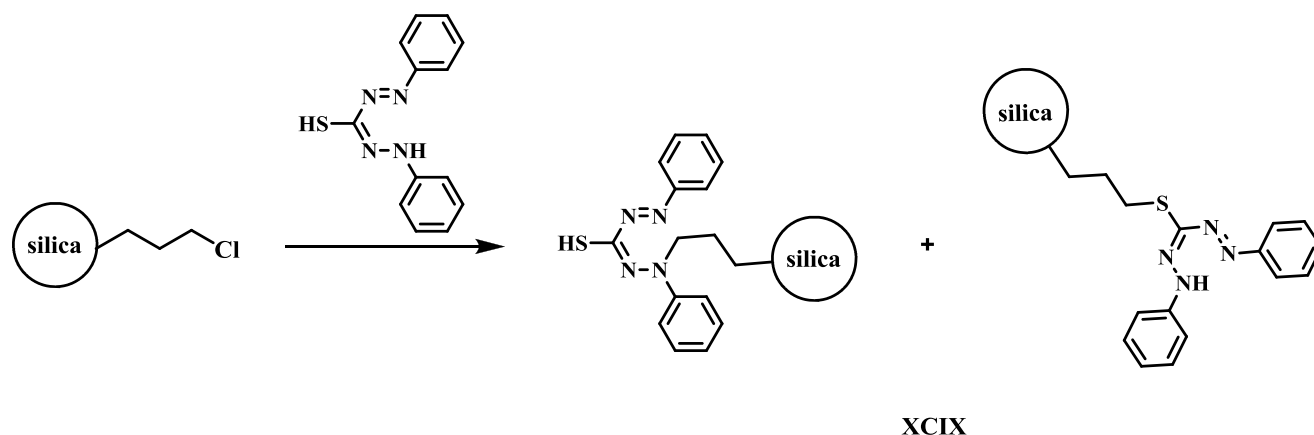
Изучены сорбционные свойства полученного материала по отношению к Cr (III), Mn (II), Fe (III), Ni (II), Cu (II), Zn (II), Hg (II), Pb (II), Pd (II), Pt (II), Ag (I), и Au (III). Результаты исследований показали, что сорбент имеет самую высокую сорбционную емкость по отношению к Au (III), равную 1.700 ммоль/г. Элюирование возможно 0.5% раствором тиомочевины в 1 М HCl.

1.1.9 Силикагели с иммобилизованными формазаами

Для функционализации поверхности силикагеля интересным представляется использование формазанов, применяемых в качестве аналитических реагентов [181–185]. Преимущества этих соединений заключаются в легкости варьирования заместителей, что позволяет менять устойчивость, чувствительность и селективность полученных реагентов, а также вводить группы, которые могут служить якорными для закрепления на различных матрицах.

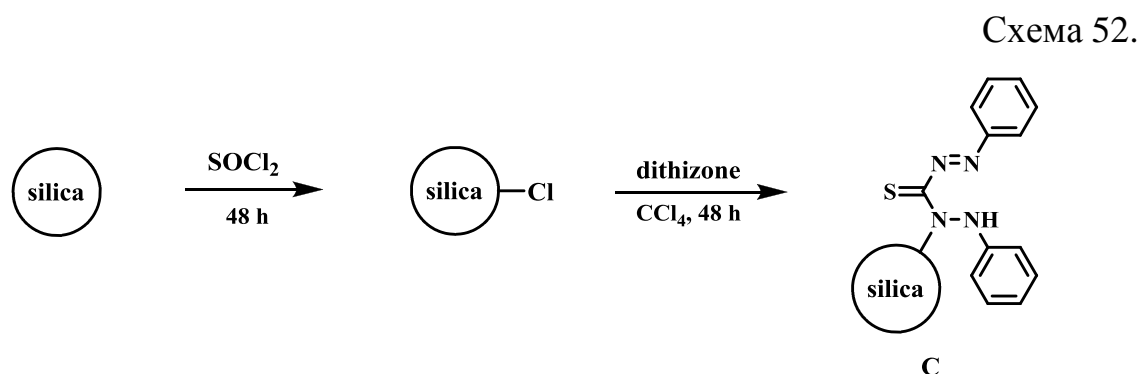
Описано несколько путей иммобилизации на силикагеле дитизона – одного из простейших и часто применяющихся представителей формазанов [186–188]. Ряд исследователей для этой цели использовали алкилирование 3-хлорпропил-силикагелем [186, 188], реакция может быть осуществлена в среде безводного толуола при постоянном перемешивании в течение 24 часов (схема 51) [186].

Схема 51.



Количество иммобилизованных групп в **XCIX**, рассчитанное по содержанию азота, определенного методом Кьельдаля, составило 0.255 ммоль/г. Показано, что дитизон может реагировать как посредством тиольной группы, так и за счет NH-группы. Для интенсификации взаимодействия [188] предложено проводить реакцию при высокой температуре и в присутствии каталитических количеств пиридина, что позволяет сократить время реакции до 6 часов. Оба материала оказались перспективными для извлечения при pH 6 Hg(II) из водных образцов.

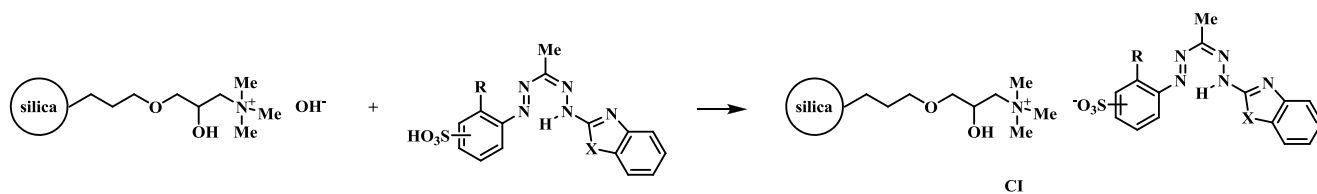
Аналогичным путем дитизон можно иммобилизовать на хлорированном с помощью тионилхлорида силикагеле (схема 52) [187].



Ковалентный характер иммобилизации в материале **C** доказывали методами ИК- и сканирующей электронной микроскопии. Динамическая сорбционная емкость полученного материала по отношению к Cu(II) составила 0.76 мг/г.

Уральскими химиками разработан способ получения формазансодержащих силикагелей **CI** на основе сульфифенилзамещенных бензазолформазанов. Для этого силикагель с закрепленными триметиламмониевыми группами переводили в OH-форму выдерживанием в течение 24 часов в 0.1 М растворе NaOH и далее обрабатывали 50 % водно-этанольным раствором формазана при 30 – 40°C (схема 53) [189].

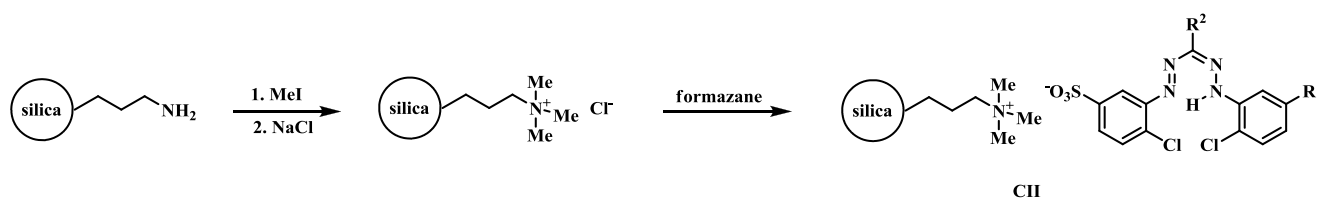
Схема 53.



Количество иммобилизованных формазановых групп находится в пределах 0.003 – 0.034 ммоль/г и зависит от исходной концентрации формазана в растворе, а также природы заместителей. Столь низкие содержания иммобилизованных групп связано в первую очередь со стерическими препятствиями. Сорбционные свойства полученных модифицированных материалов изучены по отношению к Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) и Pb(II) [190]. Состав комплексов бензоксазолилсодержащих сорбентов с металлами можно охарактеризовать соотношением ML_2 , а бензилбензимидазолил- и бензтиазолилформазансодержащих – ML . Оптимальное pH комплексообразования лежит в диапазоне 5.0 – 6.0. Сорбент на основе 1-(4-сульфофенил)-3-метил-5-(бензоксазол-2-ил)формазана предложен для селективного извлечения Pb(II), а сорбент на основе 1-(4-сульфофенил)-3-метил-5-(бензтиазол-2-ил)формазана – для извлечения Zn(II) и Cd(II) из смешанных растворов в статических условиях. При изучении десорбции установлено, что все металлы количественно элюируются при $pH < 2$, однако это сопровождается вымыванием формазана.

Схожим образом были получены силикагели **СII** (схема 54) [191].

Схема 54.



Количество закрепленных формазановых групп по данным элементного анализа на содержание серы составило 0.24 – 0.42 ммоль/г в зависимости от природы заместителя. Изучение поведения **СII** по отношению к благородным

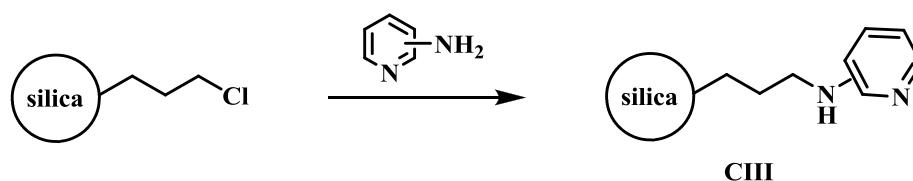
металлам показало, что координация Pd(II) осуществляется посредством терминального атома азота функциональной формазановой группы, а координация Ag(I) реализована за счет атомов N и O [192]. Емкость сорбентов по отношению к Pd(II) составляет 0.29 ммоль/г.

1.1.10 Силикагели, содержащие ковалентно иммобилизованные фрагменты с азотсодержащими гетероциклами

1.1.10.1. Силикагели, содержащие ковалентно иммобилизованные пиридиновые фрагменты

К одним из наиболее доступных и часто используемых для иммобилизации производных пиридина относятся амины, содержащие как непосредственно связанную с гетероциклическим кольцом амино-группу, так и амино-группу, отделенную от него алифатической цепью. Простейшим способом их ковалентной иммобилизации служит алкилирование 3-хлорпропил-силикагелем, которое протекает при нагревании в среде углеводородного растворителя (схема 55). Таким образом получены силикагели с иммобилизованными 2-аминопиридином **СШа** [193,194], 3-аминопиридином [195] **СШб** и 4-аминопиридином [193] **СШс**.

Схема 55.



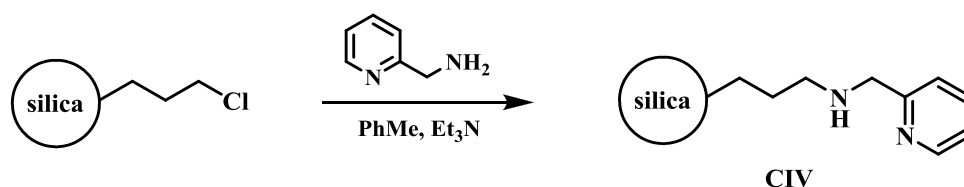
СШа 2 замещенный, **СШб** 3 замещенный, **СШс** 4 замещенный

Изучение сорбционных характеристик полученных материалов показало, что силикагель **СШа** [194] проявляет наибольшее сродство по отношению к Ca(II) при pH 10 в присутствии Mg(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) и Pb(II). Сорбционная емкость, рассчитанная из изотерм сорбции, составила 0.763 ммоль/г.

Силикагель **СШб**, содержащий 0.25 ммоль/г иммобилизованных функциональных групп, предложен для извлечения Cu(II), Zn(II), Co(II), Ni(II) из этанольных и ацетоновых растворов [195], его сорбционная емкость в этих средах уменьшается в ряду Cu(II) > Zn(II) > Co(II) > Ni(II) и Cu(II) > Co(II) > Zn(II). При изучении в аналогичных условиях сорбционных характеристик **СШа** и **СШб** [193] оказалось, что сорбционная емкость по отношению к Cu(II), Zn(II), Co(II), Ni(II) в ацетоне и этаноле **СШб** значительно выше, чем **СШа**.

Количество закрепленных аналогичным образом (схема 56) 2-(аминометил)пиридиновых групп составило 0.76 ммоль/г [196–198].

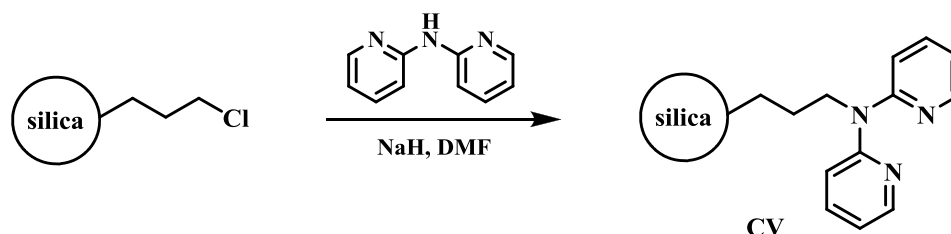
Схема 56.



Материал охарактеризован методами ИК-, ЯМР-спектроскопии и термогравиметрии. Сорбционная емкость составила 0.84, 0.67, 0.40 и 0.22 ммоль/г по отношению к Cu(II), Co(II), Ni(II) и Zn(II) соответственно. Продемонстрирована возможность использования этого материала для извлечения Cu(II) и Ni(II) из концентрированных растворов ZnSO₄ [198].

Предложен силикагель с 3-(2,2'-дипиридиламино)пропильными группами **CV** (схема 57) [199–201].

Схема 57.



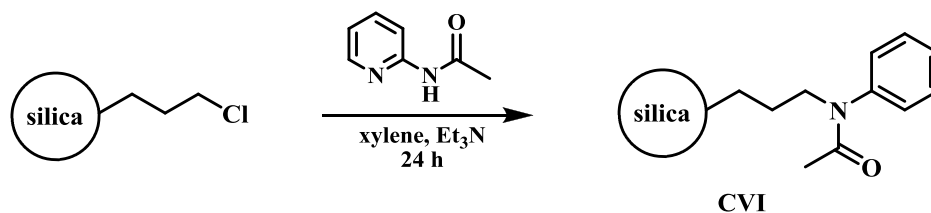
Сродство **CV** при pH 5.0 изменяется в ряду Fe(III) > Cr(III) >> Cu(II) > Cd(II) > Pb(II) > Ni(II) [199]. Возможна реализация динамического режима сорбции при скорости потока 5 мл/мин, максимально достигаемый при этом коэффициент

концентрирования составляет 133. Элюентом служит 1М HCl. Показана эффективность данного материала при извлечении Fe(III), Cr(III), Cu(II), Co(II), Pb(II), Ni(II) и Zn(II) из спиртовых растворов [201].

Аналогичный материал, но полученный при модификации 3-хлорпропилированного мезопористого силикагеля MCM-48 и SBA-15 в присутствии диэтиламина в среде толуола был использован для извлечения Pd(II) в динамических условиях. Максимальная сорбционная емкость составила 0.9 ммоль/г при pH 7, а коэффициент концентрирования – 725.

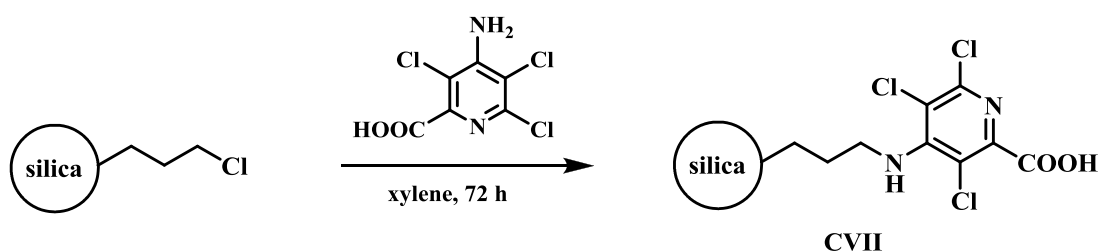
Реакцией 3-хлорпропил-силикагеля с N-(2-пиридил)ацетамидом (схема 58) [202, 203] получен материал CVI с функционализацией $1.57 \cdot 10^{-4}$ моль/г. Его максимальная сорбционная емкость уменьшается в ряду Cu > Co > Zn и Hg > Cd > Zn > Co > Cu > Ni для ацетоновых и этанольных растворов соответственно. Изучены термодинамические характеристики хемосорбции катионов металлов, а также фотоакустические спектры образовавшихся комплексов.

Схема 58.



Алкилирование пикралама (4-амино-3,5,6-трихлорпиколиновой кислоты) 3-хлорпропил-силикагелем приводит к получению материала CVII (схема 59) [204, 205].

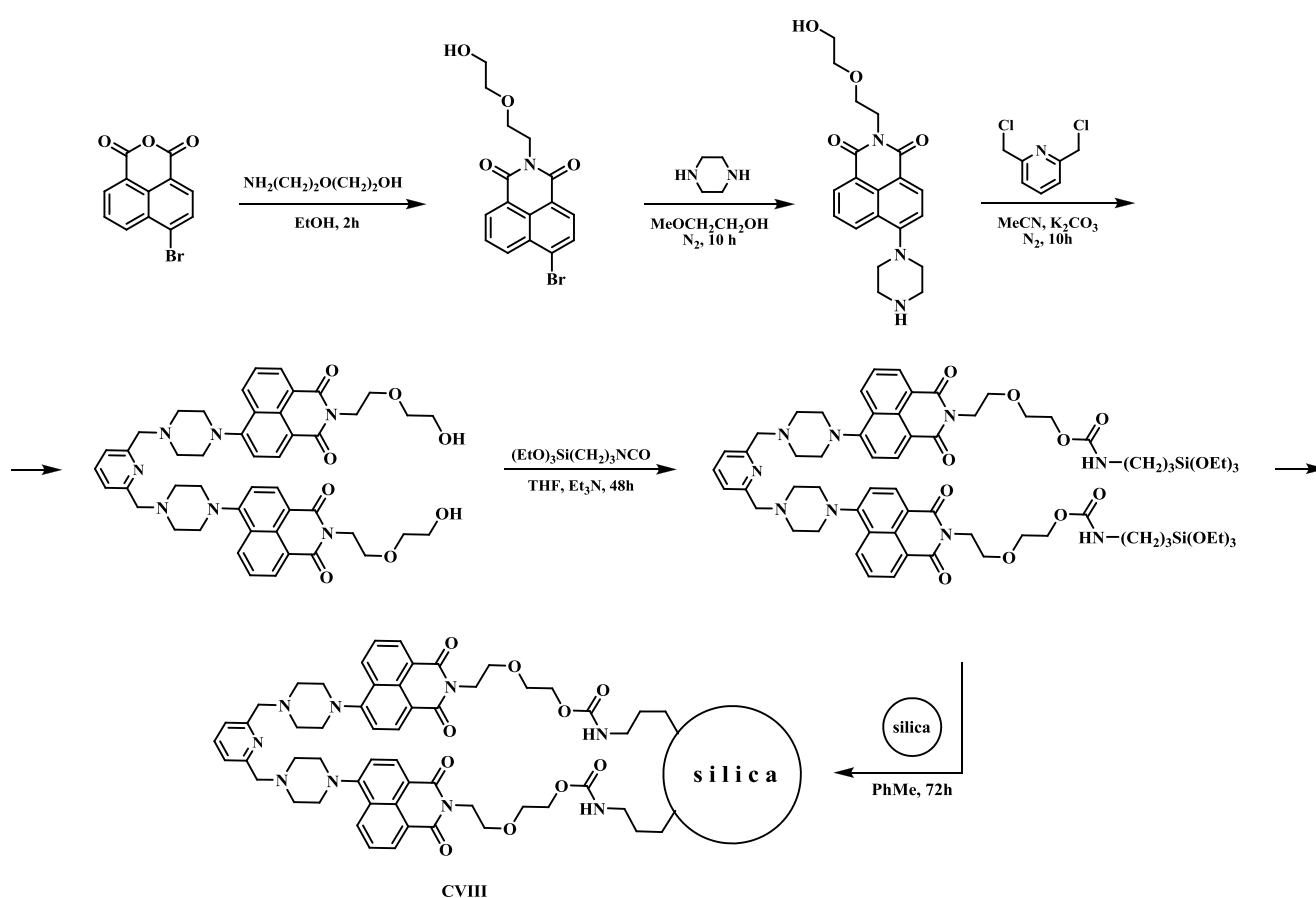
Схема 59.



Максимальная сорбционная емкость **CVII**, рассчитанная по данным изотерм сорбции, по отношению к Cu(II), Ni(II), Zn(II) и Cd(II) при pH 5 составила 9.27, 7.54, 5.12 и $1.54 \cdot 10^{-4}$ моль/г соответственно.

Предложен высокоселективный флуоресцентный сенсор для определения Hg(II) на основе силикагеля с ковалентно иммобилизованным производным 2,6-бис(аминометил)пиридина (схема 60) [206], для получения которого флуорофор силилировали (3-изоцианатопропил)триэтоксисиланом, с последующим закреплением продукта на силикагеле.

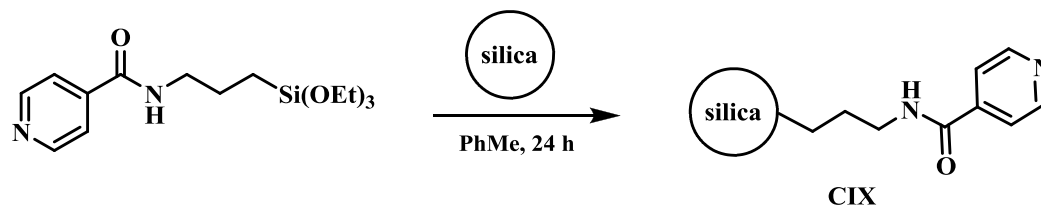
Схема 60.



Максимальная сорбционная емкость **CVIII** при pH 4.5 – 8.0 составила 6.1 мг Hg(II) на 1 г сорбента. Показано, что Cd(II), Ag(I), Pb(II), Zn(II), Na(I), Mg(II), K(I), Cr(III), Co(II), Cu(II), Ni(II) в аналогичных условиях не вызывают флуоресценции, а, следовательно, не мешают определению Hg(II). Регенерация сорбента возможна с использованием 0.1 М HCl, причем сорбент стабилен в течение 4 циклов сорбции/десорбции.

Силикагели с ковалентно иммобилизованными фрагментами амида изоникотиновой кислоты **CIX** получены силилированием мезопористых силикагелей MCM-48 и SBA-15 N-[3-(триэтоксисилил)пропил]изоникотинамидом (схема 61) [207, 208].

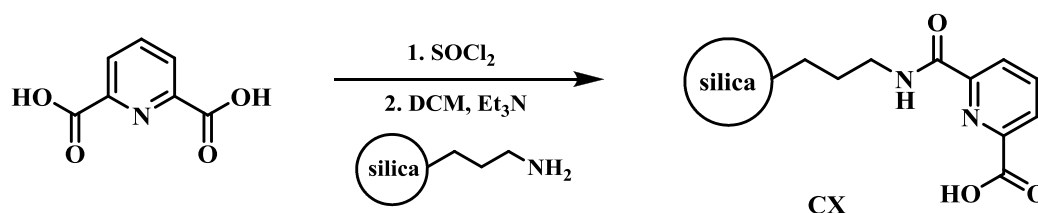
Схема 61.



Материал на основе MCM-48 [207] проявил сродство к Ni(II) и Pb(II) в динамических условиях при pH 7 – 8 и скорости потока 1 – 6 мл/мин. Присутствие Na(I), K(I), Ca(II), Mg(II), Cd(II), Mn(II), Cr(III) и Fe(II) не оказывает влияния на извлечение исследуемых ионов в указанных условиях. А материал на основе SBA-15 предложен для селективного концентрирования Cr(VI) [208] при pH 3 и скорости потока 1 – 10 мл/мин. Емкость сорбента составила 136.6 мг/г. Элюирование возможно 0.5 М раствором KCl в 0.1 М Na₂CO₃ при скорости потока 2 мл/мин. Максимальный коэффициент концентрирования равен 200. Присутствие в растворе ионов, характерных для природных вод, не влияет на извлечение Cr(VI).

Дипиколиновая кислота была ковалентно иммобилизована через стадию образования хлорангида, которым ацилировали 3-аминопропил-силикагель (схема 62) [209].

Схема 62.

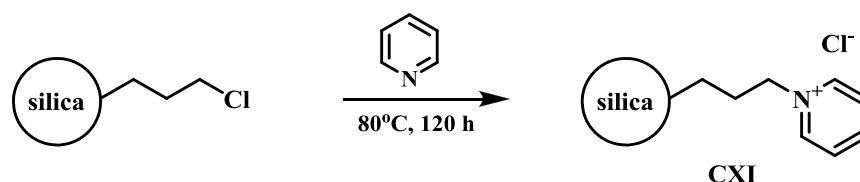


Показано, что **CX** обладает наибольшим сродством по отношению к Hg(II), максимальная емкость составила 92 мг/г. Оптимизированы условия сорбции

Hg(II) в статическом и динамическом режиме. Количественная десорбция возможна при использовании 2 мл 0.1 М HCl и 3 % тиомочевины. Установлено, что присутствие 6000-кратного избытка K(I), Na(I), Ca(II), Mg(II), 3000-кратного избытка Fe(III), NH_4^+ , 1000-кратного избытка Co(II), Cr(III), Mn(II), H_2PO_4^- , SO_4^{2-} и 400-кратного избытка Cd(II), Cu(II), Ni(II), Zn(II), Pb(II) не оказывает существенного влияния на извлечение аналита.

Использование для алкилирования пиридина 3-хлорпропил-силикагеля, позволяет получить материал, содержащий ковалентно иммобилизованную пиридиновую соль **CXI** (схема 63) [210–212].

Схема 63.



Степень функционализации определяли потенциометрическим титрованием с нитратом серебра после выдерживания навески сорбента в 0.1 М HNO₃. Позднее аналогично полученный материал детально исследовался с использованием твердотельного ЯМР, термического анализа и ИК-спектроскопии [213]. Сорбционные свойства **CXI** изучены по отношению к Cu(II), Co(II), Zn(II), Cd(II) и Hg(II) в водной, спиртовой и ацетоновой среде. Сродство материала увеличивается в ряду Zn(II) < Cd(II) < Hg(II) для водной и спиртовой среды. После сорбции из спирта все металлы, кроме Hg(II), могут быть количественно элюированы водой, а Hg(II) – 0.1 М HNO₃.

Показано, что присутствие воды на стадии первичной функционализации поверхности силикагеля (3-хлорпропил)триэтоксисиланом положительно влияет на степень функционализации **CXI** после проведения кватернизации пиридина [214]. Данный факт делает материал, полученный в водной среде, перспективным для применения в качестве неподвижной фазы при разделении анионов методом ионообменной хроматографии. Наилучшего разделения Cl⁻, NO₃⁻, Br⁻ и NO₂⁻

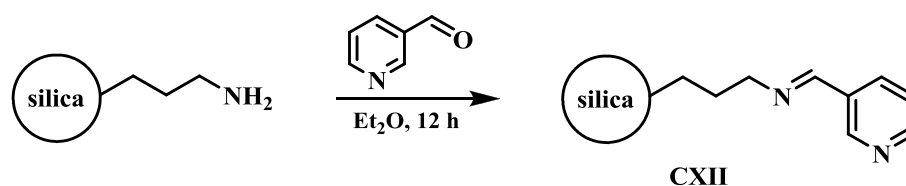
удалось добиться при использовании в качестве подвижной фазы смеси 2.5 ммоль/л фталата и 2.4 ммоль/л трис(гидроксиметил)метиламина.

Материал с аналогичным строением функциональных групп на поверхности получен модификацией силикагеля хлоридом 3-н-пропилпиридинийсилсесквиоксаном [215]. При этом количество закрепленных групп более чем в 2 раза превышает значение, полученное в [211]. Материал проявляет высокое сродство к Fe(III), Cu(II) и Zn(II), при этом на поверхности образуются анионные комплексы состава $MeCl_4^{2-}$.

Материал **CXI** оказался способен сорбировать комплекс Fe(III) с тетрасульфопфталоцианином [216], что использовалось для создания модифицированного угольного электрода для ИВА, пригодного для определения концентрации растворенного кислорода.

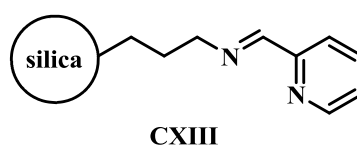
Имин **CXII**, образующийся из никотинового альдегида и 3-аминопропил-силикагеля (схема 64) [217], оказался эффективным материалом для извлечения Hg(II), Pb(II), Zn(II), Cd(II) из водных растворов с pH 6–8, сорбционная емкость по отношению к выбранным металлам лежит в диапазоне 0,486–1,449 мкмоль/г. Сорбированные элементы количественно элюируются 6М соляной кислотой.

Схема 64.



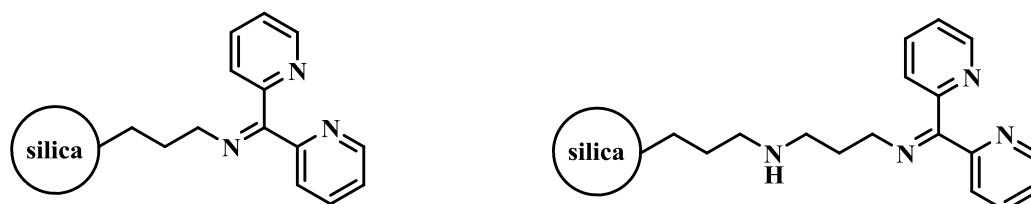
CXII охарактеризован методами элементного анализа, ИК- и ЯМР спектроскопии, а также термогравиметрии.

Аналогично получен сорбент **CXIII** из пиколинового альдегида [218].



Сорбент извлекает Hg(II), Cd(II), Pb(II) и Zn(II), при этом на поверхности образуется пятичленный цикл (ион металла координирует 2 атома азота).

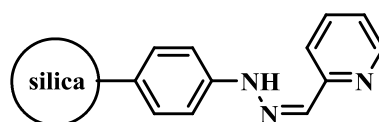
Силикагели **CXIV a, b** с привитым 2,2'-дипиридилкетонем, полученные также на основе аминированного силикагеля, предложены для селективного концентрирования Pb(II) [219].



CXIV

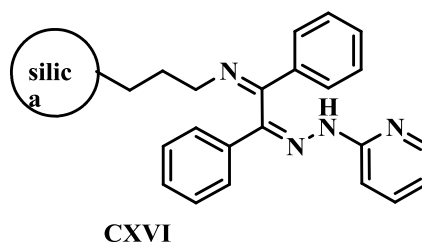
Значение сорбционной емкости материала **CXIV b** при pH 5.5 составило 151 мг/г. Максимальный коэффициент концентрирования 300 достигается при извлечении из 1500 мл пробы (элюирование 5 мл 1М HNO₃). Присутствие макро- и микро-компонентов природных вод не влияет на степень извлечения Pb(II).

Ряд материалов в качестве функционально-аналитической группы содержат различные пиридилсодержащие гидразонные фрагменты. Например, для разделения Mn(II), Fe(II), Cd(II), Zn(II), Co(II), Pb(II) и Cu(II) предложен силикагель **CXV** с иммобилизованным фенилгидразоном пиколинового альдегида [220–221]. Показано, что наилучшего разделения металлов удалось добиться при pH 4.5, создаваемом перхлоратным буферным раствором. Для выделения Cu(II) использовали оксалатный буфер.



CXV

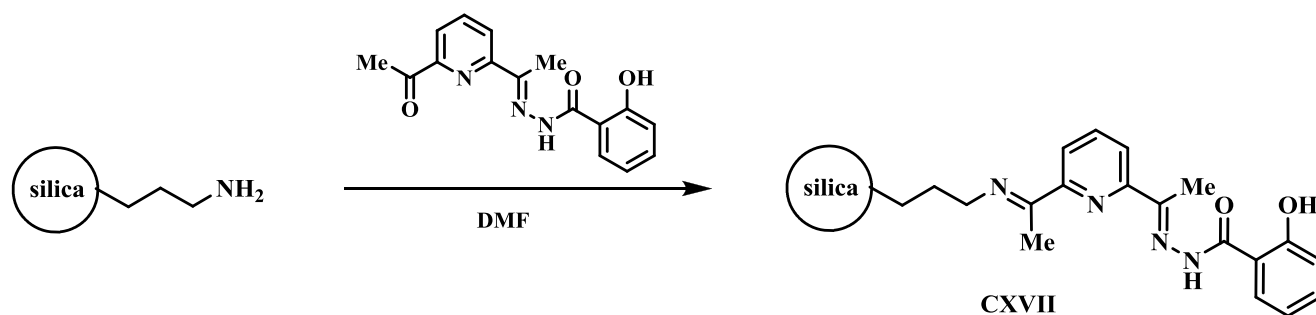
Реакция 3-аминопропил-силикагеля с монопиридилгидразоном бензила используется при получении сорбента **CXVI**, селективного к Pd(II) [222].



При pH 2 присутствие Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Pt(II), Ag(I), Pb(II) не оказывает влияния на извлечение Pd(II). Наиболее эффективное элюирование возможно при использовании 0.5 % раствора тиомочевины в 0.5 М HCl. Сорбционная емкость материала составила 0.65 ммоль/г, а максимальный коэффициент концентрирования равен 250.

Силикагель **CXVII**, содержащий фрагмент моносалицилоилгидразона 2,6-диацетилпиридина, предложен для селективного выделения Mo(VI) (схема 65) [223].

Схема 65.



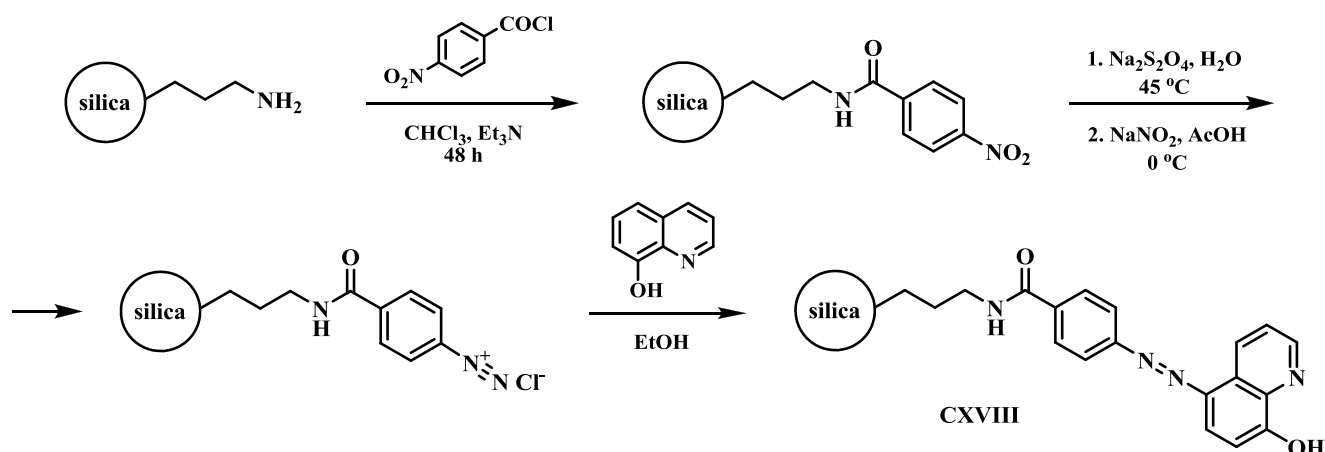
Максимальная сорбционная емкость **CXVII**, рассчитанная из изотерм сорбции, при pH 5 - 6 составила 111,11 мг/г. Скорость потока жидкой фазы, содержащей исследуемый анализ, может быть увеличена до 8 мл/мин без влияния на степень извлечения. Оптимальным элюентом для десорбции была выбрана смесь 2М HCl и 0,5М HNO₃. Количественное извлечение при пропускании 2000 мл раствора обеспечивает коэффициент концентрирования 400. Показано, что в указанных условиях степени извлечения Cu(II), Zn(II), Pd(II), Cd(II), Al(III), Fe(III), Co(II), Cr(III) не превышают 30 %.

1.1.10.2 Силикагели, содержащие ковалентно иммобилизованные хинолиновые фрагменты

Одним из самых часто применяемых органических реагентов в практике аналитической химии металлов является 8-гидроксихинолин. Исходя из реакционной способности молекулы 8-гидроксихинолина, для его иммобилизации наиболее часто используются реакции азосочетания и аминотетирования по Манниху, явными преимуществами которых является осуществление ковалентного привития без участия координирующих центров – атома азота кольца и гидроксильной группы, что тем самым не сильно сказывается на координационной способности и не создает дополнительных стерических препятствий.

Известные методы иммобилизации 8-гидроксихинолина посредством азосочетания различаются способом получения ковалентно иммобилизованной на силикагель соли диазония. Например, предложена последовательность реакций, включающая [224] ацилирование 3-аминопропил-силикагеля 4-нитробензоилхлоридом, восстановление образующегося 4-нитробензамида дитионитом натрия и последующее диазотирование (схема 66). Азосочетание полученной соли диазония с 8-гидроксихинолином в спиртовой среде приводит к получению материала **CXVIII**, оказавшегося хорошим комплексантом для Cu(II), пригодным для ее концентрирования.

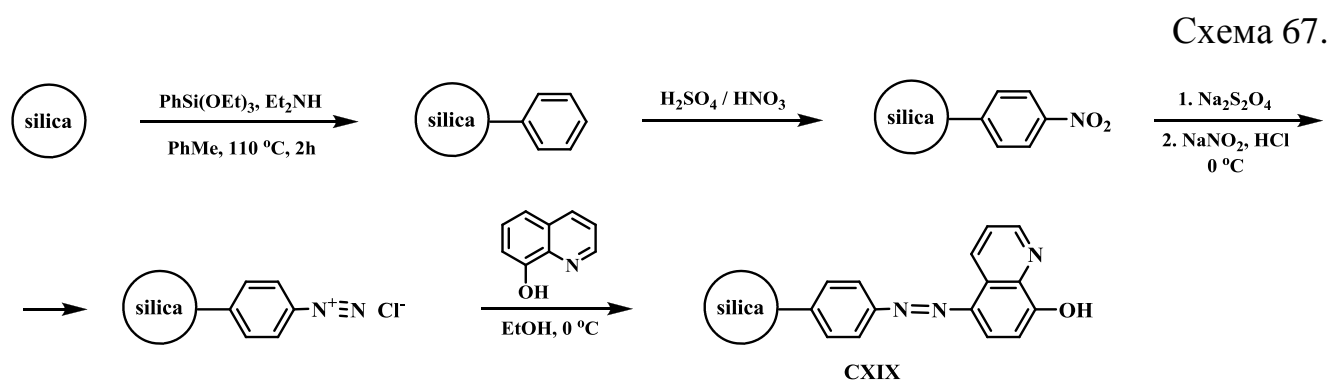
Схема 66.



Аналогичным образом получены пористые стекла с иммобилизованным 8-гидроксихинолином [225], изучено их сорбционное поведение по отношению к Ni(II), Co(II), Fe(III), Al(III), Zr(IV), Ti(IV), V(V), Cu(II) в статическом и динамическом режимах. Однако существенным недостатком такого материала является малая емкость, не позволяющая использовать его как эффективный ионообменник.

В качестве альтернативного варианта получения материала **CXVIII** предложено использовать для силилирования силикагеля N-(триэтоксисиллилпропил)-4-нитробензамид, предварительно синтезированный ацилированием 4-нитробензоилхлоридом (3-аминопропил)триэтоксисилана [226]. Дальнейшее восстановление, диазотирование и азосочетание проводилось аналогично описанному в работе [224]. Максимально достигаемое количество привитых групп 8-гидроксихинолина составило 1 мкмоль/м².

Нитрованием фенол-силикагеля, с последующим восстановлением нитро группы дитионитом натрия и диазотированием получена иммобилизованная соль диазония, которая сочеталась с 8-гидроксихинолином в спиртовой среде (схема 67) [227].

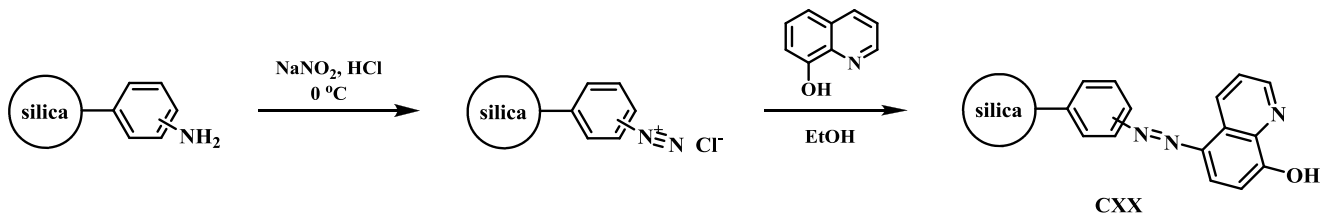


Количество привитых групп, найденное по содержанию третичного азота путем неводного потенциометрического кислотно-основного титрования, составило 0.060–0.076 ммоль/г, что эквивалентно ~ 25 % от содержания ароматических групп в фенол-силикагеле. Определена стехиометрия комплексов

CXIX с Cu(II), Ni(II) и Co(II), соответствующая соотношению 1 : 1 и устойчивость металлокомплексов, которая убывает в ряду Cu(II) > Ni(II) > Co(II).

Сократить число стадий, необходимых для синтеза соли диазония на поверхности силикагеля, позволяет использование (аминофенил)триметоксисиланов [228].

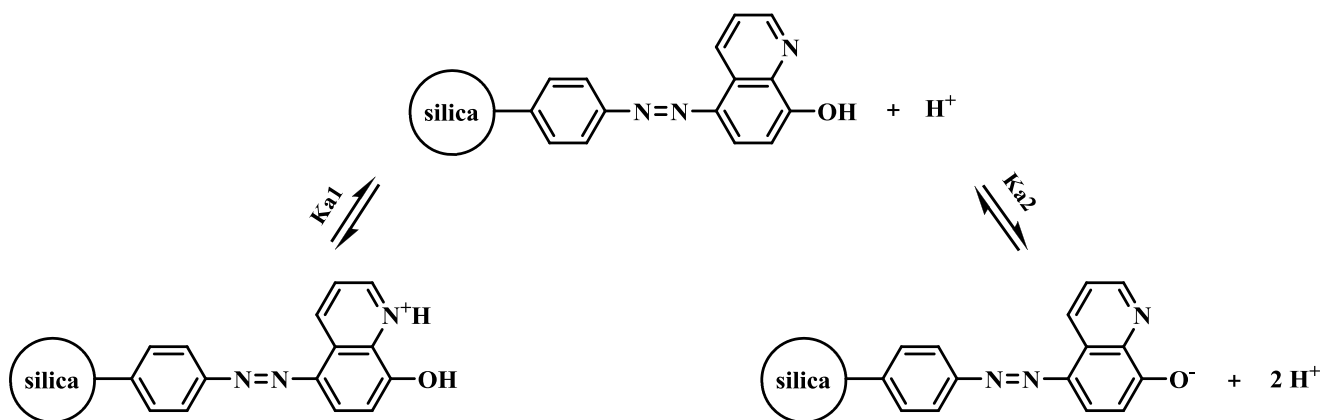
Схема 68.



Сорбционная емкость **CXX** по отношению к Cu(II) составила 225–227 ммоль/г. Константа диссоциации, рассчитанная по данным кислотно-основного титрования, может быть использована при разработке схемы разделения ионов в условиях градиента рН. Установлено, что емкость материала увеличивается с уменьшением размера пор [229] и достигает максимума при 6 нм.

Методом потенциометрического титрования определена константа ионизации хинолинового фрагмента в аналогичном материале (схема 69) [230]. Показано, что с увеличением рН происходит депротонирование атома азота хинолинового кольца.

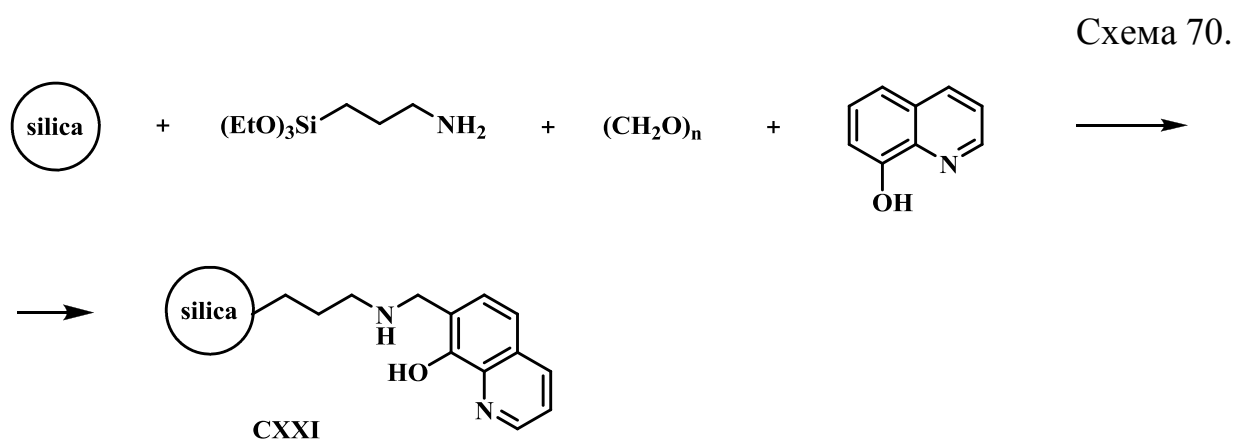
Схема 69.



Динамическая сорбционная емкость полученного материала по отношению к Cu(II), Ni(II) и Co(II) при pH 4.5 составила 0.043, 0.028 и 0.027 ммоль/г соответственно, что делает перспективным его использование для хроматографического разделения ионов металлов в условиях градиента pH.

Совершенствование методов синтеза функционализированных арилсиланов с использованием металлокомплексного катализа позволило сделать такие материалы еще более доступными и детальнее исследовать их сорбционные характеристики. Так для материала на основе коллоидного силикагеля была изучена кинетика комплексообразования с Ni(II) [231] и проведено сравнение полученных данных с аналогичными для мицеллярных растворов модельного реагента – 8-гидрокси-5-фенилазохинолина. Показано, что в обоих случаях взаимодействие можно отнести к реакциям псевдо-первого порядка и иммобилизация 8-оксихинолина на силикагель не оказывает существенного влияния на скорость комплексообразования. Также были получены высокие коэффициенты распределения Cu(II) при использовании техники фронтальной ультрафильтрации [232]. Оценено влияние природы анионов, удельной площади поверхности и ионизации поверхности на извлечение ионов металлов.

Одностадийная иммобилизация 8-оксихинолина на поверхность силикагеля возможна при использовании реакции Манниха. Показана возможность [233, 234] одновременного аминотетирования 8-гидрокси-5-фенилазохинолина и конденсации продукта реакции с силанольными группами силикагеля (схема 70). Достижимое при этом количество иммобилизованных групп, определенное сорбционным методом, составило 0.27 ммоль/г.



При оптимизации условий синтеза [235] установлено, что основными факторами, влияющими на выход реакции, являются количество (3-аминопропил)триэтоксисилана, время и температура реакции, а также соотношение реагентов. Строение материала, полученного в оптимальных условиях, подтверждено с помощью ИК-спектроскопии. Сорбционная емкость по отношению к Cu(II) составила 0.347 ммоль/г.

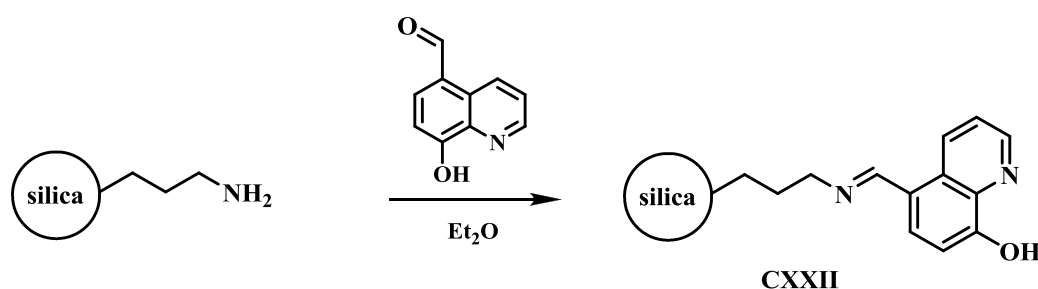
Часто в качестве аминного компонента для реакции Манниха используют 3-аминопропилированный силикагель [236–238]. Таким образом была осуществлена иммобилизация 8-гидроксихинолина и 8-гидроксихинолин-5-сульфокислоты [236], полученные материалы охарактеризованы методами ИК-спектроскопии и элементного анализа, а их сорбционные свойства изучены по отношению к Cu(II) , Ni(II) , Zn(II) . Аналогично полученный материал [237] был исследован как сорбент по отношению к Fe(III) , Zn(II) и Cd(II) , сорбционная емкость его составила 0.016, 0.044 и 0.042 ммоль/г соответственно.

Изучение влияния продолжительности контакта фаз на количество иммобилизованных групп при проведении аминметилирования 8-гидроксихинолина [238] показало, что максимальной емкости по Cu(II) (0.489 ммоль/г) можно добиться после 5 дней проведения реакции. Полученный материал был охарактеризован элементным анализом, ИК- и ^{13}C ЯМР-спектроскопией.

Интересный материал предложен украинскими химиками, которые использовали композит на основе силикагель-полианилин как аминный компонент реакции Манниха с 8-гидроксихинолином [239]. По данным термического анализа количество закрепленных функциональных групп составило 0.32 ммоль/г. Максимальная сорбционная емкость материала по отношению к Al(III) , Co(II) , Mo(VI) , Pb(II) , Cu(II) и Ni(II) составила 0.36, 0.07, 0.08, 0.02, 0.03 и 0.02 ммоль/г соответственно. Установлено, что комплексообразование Cu(II) с иммобилизованным 8-оксихинолином протекает в соотношении 1 : 1, а Mo(VI) – 1 : 4.

Среди производных 8-гидроксихинолина, пригодных для функционализации предварительно модифицированных силикагелей, также доступными являются соединения, содержащие в положении 5 хинолинового цикла различные высокореакционноспособные группы. Например, 8-гидрокси-5-формилхинолин [240] реагирует в среде диэтилового эфира с 3-аминопропил-силикагелем с образованием имина **CXXII**, строение которого подтверждено методами ИК- и ЯМР-спектроскопии (схема 71).

Схема 71.

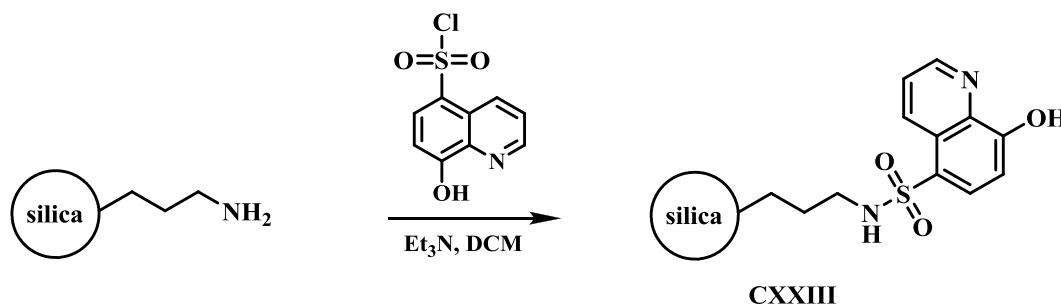


Количество иммобилизованных групп, определенное по данным термогравиметрического анализа, составило 0.45 ммоль/г. Оптимальный диапазон pH сорбции Cu(II), Pb(II), Fe(III), Zn(II), Co(II), Ni(II) и Cd(II) составил 4.0 – 7.0, 4.5 – 7.0, 3.0 – 6.0, 5.0 – 8.0, 5.0 – 8.0, 5.0 – 8.0 и 4.0 – 7.0 соответственно. Все металлы количественно десорбируются 2.5 М HCl или HNO₃. Сорбционная емкость материала по отношению к выбранным ионам металлов варьируется в диапазоне 92 – 448 ммоль/г и увеличивается в ряду:



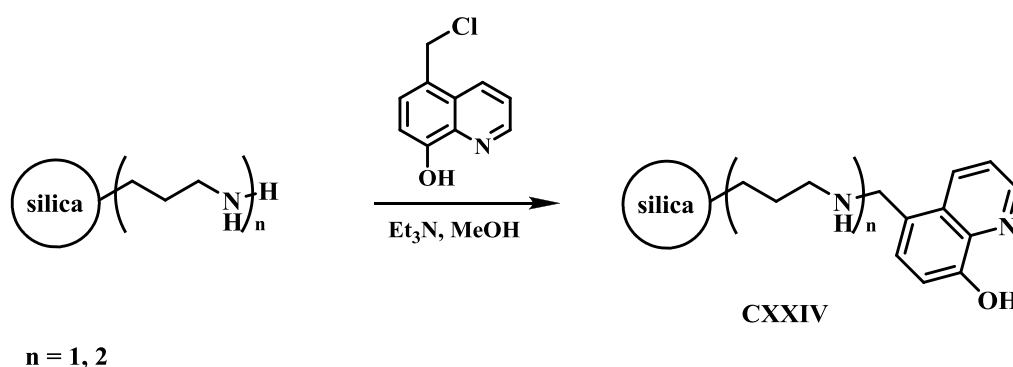
Максимально достигаемые коэффициенты концентрирования составили 150, 250, 200, 300, 250, 300 и 200 для Cd(II), Co(II), Zn(II), Cu(II), Pb(II), Fe Fe(III) и Ni(II) соответственно.

Материал **CXXIII** на основе мезопористого силикагеля SBA-15, функционализированного 3-аминопропильными группами, получен по реакции с 8-гидроксихинолин-5-сульфонилхлоридом в присутствии триэтиламина (схема 72) [241].



Полученный сульфамид **CXXIII** охарактеризован данными элементного и термического анализа, ИК- и флуоресцентной спектроскопией, а также сканирующей электронной микроскопией. Установлено, что только половина аминогрупп силикагеля участвует в реакции с сульфонилхлоридом, что соответствует иммобилизации ≈ 0.6 ммоль функциональных групп 8-оксихинолина на грамм сорбента.

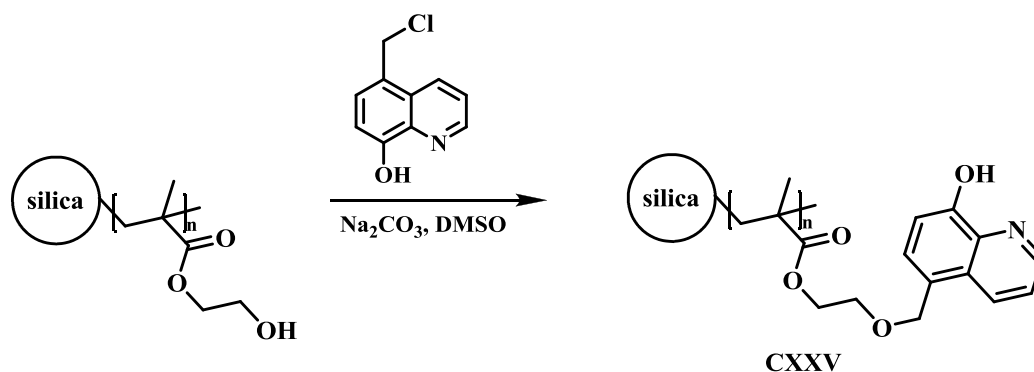
Хлорметилированный 8-гидроксихинолин алкилирует аминированные силикагели в присутствии триэтиламина в среде метанола с образованием материалов **CXXIV**, сорбционные свойства которых изучены по отношению к Cu(II), Ni(II), Co(II), Fe(III), Mn(II), Cr(III), Zn(II), Cd(II), Hg(II) и Pb(II) в статических условиях (схема 73) [242].



Сорбционная емкость **CXXIV** колеблется в диапазоне от 0.2 до 0.7 ммоль/г, а максимально достигаемые коэффициенты концентрирования – от 1000 до более чем 90000.

Однако максимальных значений сорбционной емкости 8-гидроксихинолинсодержащего силикагеля по отношению к Cu(II) и Ni(II) (1 и 0.87 ммоль/г соответственно) удалось добиться за счет высокой плотности прививки при алкилировании этим же реагентом силикагеля с группами поли(гидроксиэтил)метакрилата (схема 74) [243].

Схема 74.



1.2 Применение силикагелей с азотсодержащими иммобилизованными фрагментами в аналитической химии

Применение модифицированных силикагелей в качестве сорбентов для твердофазного концентрирования металлов из разнообразных объектов окружающей среды и технологических растворов в сочетании с последующим детектированием сорбированных элементов либо в элюате после десорбции, либо непосредственно в фазе сорбента позволяет существенно улучшить метрологические характеристики методик.

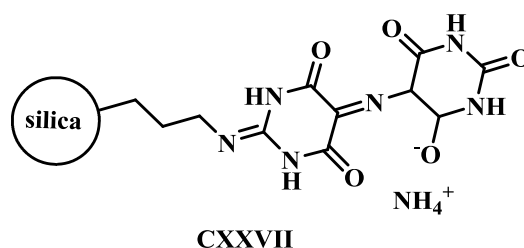
Предложена спектрофотометрическая методика определения Cu(II) в водах, основанная на концентрировании определяемых ионов на 2-(аминометил)пиридинском силикагеле **CIV** в динамических условиях при скорости потока 1,6 мл/мин [197]. Элюентом выбрана 0.2M HNO₃, а в качестве хромогенного реагента использовался диэтилдитиокарбамат натрия ($\lambda = 460$ нм). Предел обнаружения составил 3.0 нг/мл.

Описано применение 1,3-диаминопропан-3-пропилсиликагеля **CXXVI** в качестве сорбента для проточно-инжекционно-спектрофотометрического

определения Cu(II) с диэтилдитиокарбаматом натрия ($\lambda = 460$ нм) в растительных образцах (соя, листья цитрусовых, кукурузные стебли) и природных водах [59]. Концентрирование осуществляли при pH 8.5 и скорости потока 6.5 мл/мин в течение 120 секунд, а элюирование – 0.4 М HNO₃ при скорости 2.5 мл/мин в течение 60 секунд. В данных условиях коэффициент концентрирования составил 36, а пределы обнаружения – 8.4 нг/мл и 0.84 мг/г для природных вод и растительных образцов соответственно. Мешающего влияния макрокомпонентов, характерных для природных вод, не установлено.

Оптический сенсор на основе мезопористого силикагеля с иммобилизованным ПАР **LXXXVII** предложен для спектрофотометрического и визуально тестового определения Cu(II) в водах при pH 12 [169]. Пределы обнаружения предложенных методик составили соответственно 0.81 ppb и 40 ppb.

Разработана методика сорбционно-спектрофотометрического определения U(VI) [244] в грунтовой и морской воде с предварительным концентрированием на силикагеле с иммобилизованным мурексидом **SXXVII** как в статических, так и динамических условиях. Максимально достигаемый коэффициент концентрирования 400 обеспечивает предел обнаружения на уровне 1 мкг/л.



Спектрофотометрическое определение U(VI) в водах с предварительным концентрированием на микроколонках, заполненных силикагелем с иммобилизованным сульфасалазином **LXXX** [161], с последующим фотометрированием комплекса с арсеназо III, характеризуется линейностью калибровочного графика в диапазоне концентраций 0.02 - 27.0 мкг/мл с пределом обнаружения 1 мкг/л. Правильность определения U(VI) доказана методом добавки на образцах грунтовой и морской воды.

Для спектрофотометрического определения низких концентраций Cr(VI) в водах предложено использование предварительного концентрирования на изоникотиноил-содержащем силикагеле **CIX** [208] с последующим элюированием раствором 0.5М KCl в 0.1М Na₂CO₃ и детектированием с использованием дифенилкарбазида в качестве хромогенного реагента. Предел обнаружения составил 2.3 мкг/л, относительное стандартное отклонение – менее 1.8 %.

Предложена сорбционно-спектроскопическая методика определения кобальта в водах и сплавах [245]. Сорбция кобальта осуществляется в виде комплекса с нитрозо-R-солью на силикагеле с привитыми трифенилфосфониевыми группами **CXXVIII**. Детектирование образующегося окрашенного соединения проводят непосредственно в фазе сорбента методом спектроскопии диффузного отражения. Мешающее влияние Ni(II), Fe(III), Cu(II) устраняют введением маскирующих реагентов. Нижняя граница определяемых содержаний составила 2.5 мкг/л.

Разработана высокочувствительная сорбционно-люминесцентная методика определения европия [246], заключающаяся в его сорбции при pH 7.1 на силикагеле, содержащем иминодиацетатные группы **CXXIX**, и последующей обработке сорбента 2-теноилтрифторацетоном при pH 8. Образующийся комплекс интенсивно люминесцирует при 613 нм. Предел обнаружения при концентрировании в динамическом режиме составил $8 \cdot 10^{-7}$ мкг/мл, статическом – $7 \cdot 10^{-5}$ мкг/мл. Изучено влияние самария и тербия на интенсивность люминесценции европия, установлено, что при определении $7 \cdot 10^{-3}$ мкг европия присутствие 100-кратного избытка самария и 10-кратного избытка тербия не оказывает существенного влияния.

Предложен высокоселективный флуоресцентный сенсор для определения Hg(II) в сыворотке крови и природных водах на основе силикагеля **CVIII** с ковалентно закрепленным пиридилсодержащим флуорофором [206]. Методика характеризуется широким диапазоном линейности 0.1 – 1 мкМ и низким пределом обнаружения $6.8 \cdot 10^{-9}$ М Hg(II).

При высокочувствительном флуориметрическом определении Cd(II) мешающее влияние Pb(II) устраняли с помощью твердофазной экстракции на 3-аминопропиллированном силикагеле СХХХ при рН 8.4 [247].

Мезопористый SBA-15 с иммобилизованными аминогруппами СХХХI предложен для сорбционно-атомно-абсорбционного определения Ag(I) в водах [50]. Концентрирование осуществляли при рН 8,5 и скорости потока 12 мл/мин, а элюирование – 7 мл 0,1М раствора тиомочевины в 2М HCl при скорости потока 4 мл/мин. Предел обнаружения предложенной методики составил 4 нг/мл.

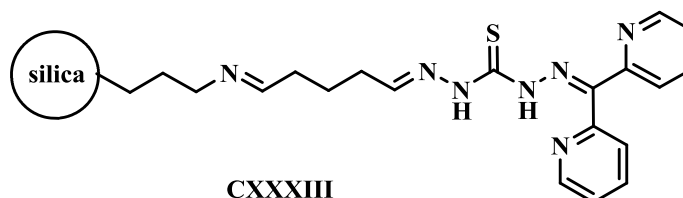
Высокочувствительная и селективная методика определения Mo(VI) в растительных продуктах питания и природных водах с ААС детектированием [223] основана на предварительном концентрировании силикагелем СХХVII с иммобилизованным моносалицилоилгидразоном 2,6-диацетилпиридина в динамическом режиме при скорости потока 8 мл/мин. Элюирование осуществляется при пропускании 5 мл смеси 2М HCl и 0.5М HNO₃. Предел обнаружения составил 0.5 нг/мл.

Разработана методика сорбционно-атомно-абсорбционного определения Zn(II) в фармацевтических препаратах [142] с использованием силикагеля с иммобилизованным 1-{4-[(2-гидрокси-бензиледен)амино]фенил}этанолом LХIII. Предел обнаружения – 0.04 мкг/л.

Для определения Pt(IV) в металлургических образцах предложена система *on-line* разделения, концентрирования и ААС детектирования в элюате с помощью силикагеля с иммобилизованным *симм*-триазиновым дендримером СХХХII [248]. Количественное извлечение Pt(IV) возможно при рН 3 и скорости потока 5 мл/мин, а десорбция – при использовании 3 % раствора тиомочевины и 0,5 М HBr и скорости потока 2 мл/мин. Предел обнаружения методики составил 0.065 мкг/мл.

Силикагель с иммобилизованным 2-аминопиридином СIIIa [194] предложен для выделения Ca(II) при рН 10 из природных вод и фармацевтических препаратов с последующим ААС детектированием. Элюентом служит концентрированная HNO₃.

Для селективного извлечения Sb(III) [249] предложены микроколонки, заполненные силикагелем **CXXXIII** с иммобилизованным 1,5-бис(ди-2-пиридил)метилен тиокарбогидразидом.



Определяемые ионы количественно сорбируются при pH 3.2 и элюируются 2M HNO₃ непосредственно в графитовую печь атомно-абсорбционного спектрометра. Предложенная методика характеризуется низким пределом обнаружения (0.3 нг/л) и опробована для определения сурьмы в воде, почве и овощах.

Показана возможность применения гидразон-содержащего силикагеля **CXVI** для сорбционно-атомно-абсорбционного определения Pd(II) в воде, дорожной пыли и отходах [222]. Предел обнаружения составил 0.1 нг/мл.

Также для селективного определения Pd(II) предложен силикагель с иммобилизованным бис(3-аминопропил)амином **VI** [67]. Процедуру концентрирования осуществляли в динамических условиях при pH 1 и скорости потока 5 мл/мин, в качестве элюента применяли 5 мл 1 % раствора тиомочевины в 1M HCl. Предел обнаружения предложенной ААС методики составил 0.36 мкг/л.

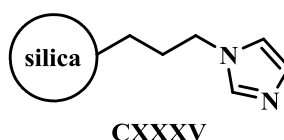
Разработана методика проточно-инжекционного определения Pd(II) в металлургических образцах с пламенным атомно-абсорбционным детектированием [98]. Концентрирование проводили на полиамидамино-дендример-содержащем силикагеле **XXV** в среде 0.2M HCl при скорости потока 6 мл/мин, а элюирование – 0.2 % раствором тиомочевины при скорости потока 3 мл/мин. Рассчитанный по 3S критерию предел обнаружения находится на уровне 3.9 нг/мл.

Силикагель с иммобилизованным дитизоном **XCIX** [188] предложен для селективного сорбционно-атомно-абсорбционного определения Hg(II) в водах при pH 6 и скорости потока 1 мл/мин. В качестве элюента выбран раствор 10М HCl.

Аналогичный материал авторы [187] использовали для определения в динамических условиях Cu(II) при pH 5.5 в природных и сточных водах. Предел обнаружения методом пламенной ААС после предварительного концентрирования и элюирования 10% HNO₃ составил 0.2 мкг/л. Градуировочный график линеен в диапазоне 0.5–120 мкг/л.

Показана возможность применения силикагеля с иммобилизованными группами 8-гидроксихинолина **CXXXIV** [250] в качестве неподвижной фазы в проточно-инжекционном анализе Cu(II) на уровне нг/мл с атомно-абсорбционным детектированием. Методика опробована на стандартных водных образцах.

Предложены микроколонки, заполненные 3-(1-имидазолил)пропил-силикагелем **CXXXV**, для *on-line* концентрирования и ААС детектирования Cu(II) в водных растворах [251].



Концентрирование осуществляли при pH 10 и скорости потока 7.5 мл/мин, а элюирование 0.5–1М HNO₃ при скорости 5 мл/мин. Измерение проводили как по площади пика, так и по высоте, предел обнаружения составил 0.4 и 0.2 мкг/л соответственно.

Цинкон-содержащий силикагель **CXXXVI**, закрепленный на наночастицах оксида железа, предложен [252] для селективного определения Pb(II) в природных и питьевых водах. После отделения сорбента от раствора с помощью внешнего магнитного поля и элюирования 0.5 мл 1М HCl Pb(II) определяли методом электротермической ААС. Максимальный коэффициент концентрирования

составил 200, при этом предел обнаружения предложенной методики равен 10 нг/л.

Для определения Pb(II) в напитках использовали 3-аминопропил-силикагель с иммобилизованной ионной жидкостью (1,3-ди-*n*-бутилимидазолия гексафторфосфата) **CXXXVII** [253]. После концентрирования в динамических условиях в виде комплекса с дитизоном Pb(II) элюировали 2 мл 0.1М HNO₃ и детектировали методом ААС. Максимальный коэффициент концентрирования составил 500, а предел обнаружения – 0.36 мкг/л.

Разработана методика определения Ni(II) и Pb(II) в овощах [207] с использованием предварительного концентрирования на изо-никотиноил-содержащем силикагеле в динамических условиях и детектированием в элюате методом электротермической ААС. Элюентом служит 3М HCl. Пропускание до 2500 мл раствора позволяет достигать коэффициентов концентрирования 357 и 416 и пределов обнаружения – 0.11 и 0.14 нг/мл для Ni(II) и Pb(II) соответственно.

Показана возможность использования бензотиазол-содержащего силикагеля **CXXXVIII** [254] для концентрирования Pb(II) и Cu(II) при скорости потока 1 мл/мин с последующим пламенным атомно-абсорбционным детектированием в элюате, элюентом при этом служит 1 % раствор HNO₃. Пределы обнаружения составили 22 и 1 нг/мл для Pb(II) и Cu(II) соответственно.

Разработана сорбционно-атомно-абсорбционная методика определения Pb(II) и Cd(II) в водах, основанная на динамическом концентрировании их комплексов с унитиолом на кватернизованном 3-аминопропил-силикагеле **CXXXIX** [255]. Максимальный коэффициент концентрирования 100 обеспечивает пределы обнаружения 2 и 0.3 мкг/л для Pb(II) и Cd(II) соответственно.

Для определения Cu(II), Cd(II) и Cr(III) в морской воде предложена портативная система концентрирования с использованием шприца, заполненного силикагелем с иммобилизованными 3-аминопропильными группами **CLX** [256]. После элюирования 2М HCl концентрацию металлов определяли методом ААС с электротермической атомизацией. При сравнении данного подхода с более распространенным колоночным вариантом концентрирования установлено, что

предложенная методика выгодно отличается простотой и экспрессностью. Предел обнаружения, рассчитанный по $3s$ критерию, составил 6.6, 7.5 и 6.0 мкг/л для Cu(II), Cd(II) и Cr(III) соответственно. Аналогичный материал использовали при определении Cu(II) и Cd(II) [43], Co(II) и Ni(II) [44], Bi(III), Ni(II) и Pb(II) [45], а также V(V), Mn(II), Pb(II) и Ag(I) [46] в морской воде методом пламенной и электротермической ААС. Процедуру концентрирования осуществляли как в статическом, так и в динамическом варианте сорбции.

Разработан способ определения Au(III), Pd(II) и Cu(II) (пределы обнаружения составили соответственно 0.032, 0.016 и 0.012 мкг/мл) в водах пламенным атомно-абсорбционным методом после предварительного концентрирования на 3-(2-аминоэтиламино)пропил-силикагеле **III** [61]. Исходя из оптимальных значений pH сорбции (2.5, 1.0 и 5.5 для Au(III), Pd(II) и Cu(II) соответственно), сделано предположение о возможности отделения Au(III) и Pd(II) от Cu(II).

Силикагель **CXLI** с иммобилизованным триэтилентетраамином предложен для концентрирования Cu(II) и Ni(II) из природных вод. Последующее элюирование сорбированных элементов 2М HCl и детектирование методом пламенной ААС обеспечивает пределы обнаружения 0.22 и 0.36 мкг/л для Ni(II) и Cu(II) соответственно [68].

Показана возможность применения силикагеля **XLI** с иммобилизованной аминокислотой [126] для сорбционно-атомно-абсорбционного определения Cu(II), Zn(II) и Fe(III) в природных водах, в том числе сильно засоленных. Концентрирование проводили в статических условиях при pH 6 в течение 10 минут, затем сорбент отфильтровывали с помощью стеклянной трубки, заполненной стекловатой. Сорбированные элементы элюировали 20 мл раствора HCl (1 : 1).

Предложен способ определения Fe(III), Cu(II), Mn(II), Ni(II), Co(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II) в природных водах с помощью концентрирующих патронов, заполненных кремнеземом с привитыми группами иминодиуксусной кислоты **CXLII** [257]. Выбраны условия группового и избирательного концентрирования и

разделения изучаемых металлов. При сорбции в интервале pH 1,5–3,5 можно отделить Fe(III), Cu(II), Ni(II), Zn(II) и Pb(II) от больших количеств Co(II), Cd(II) и Cu(II). Десорбция осуществляется пропусканием 5 мл 0,5М HNO₃ либо HCl (при отсутствии Pb). Детектирование возможно как спектрофотометрически, так и атомно-абсорбционным методом. Минимально определяемое содержание составляет 2 – 4 мкг/л. Аналогичный материал [240] использовали для сорбционно-атомно-абсорбционного определения Cu(II), Pb(II), Fe(III), Zn(II), Co(II), Ni(II) и Cd(II) в образцах речной воды. Процедура включает прокачивание 1500 мл пробы с pH 5.5 через концентрирующий патрон со скоростью 1.0 – 4.5 мл/мин и элюирование сорбированных ионов металлов 10 – 25 мл 2.5М HNO₃.

Для определения следовых количеств Cd(II), Pb(II), Zn(II), Cu(II), Fe(III), Mn(II), Ni(II) и Co(II) в морской воде [258] использовался силикагель **CXLIII** с иммобилизованными группами 8-гидроксихинолина. Пробу объемом до 1 литра с pH 8 пропускали через колонку, заполненную функционализированным материалом, со скоростью 15 мл/мин. Элюирование сорбированных элементов осуществляли пропусканием 10 мл раствора 2М HCl/0.1М HNO₃. Детектирование проводили методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией.

С применением концентрирования на силикагеле **LIV** с иммобилизованным 5-бромсалициловым альдегидом [133] разработана методика ААС определения Cu(II), Ni(II), Co(II), Pb(II), Fe(III) и Zn(II) в продуктах: табаке, томатах, винограде, шпинате, выпечке и рисе. Пределы обнаружения для Cu(II), Ni(II), Co(II), Pb(II), Fe(III) и Zn(II) составили 1.7, 2.3, 2.2, 2.8, 2.6 и 1.4 мкг/л соответственно.

Силикагель **LXIX** с иммобилизованным фрагментом антрахинона [148] предложен для определения Pb(II), Cu(II), Ni(II), Co(II) и Cd(II) в водах методом ААС с пламенной атомизацией. Показана возможность проведения сорбционного концентрирования в динамическом режиме при скорости потока 2.5 мл/мин. Элюирование осуществляется 1 % раствором HNO₃. Предел обнаружения

составил 22.5, 1.0, 2.9, 0.95, 1.1 мкг/л для Pb(II), Cu(II), Ni(II), Co(II) и Cd(II) соответственно.

Для группового концентрирования Cd(II), Zn(II), Fe(III), Cu(II), Pb(II), Mn(II), Cr(III), Co(II) и Ni(II) предложен силикагель, модифицированный 5-формил-3-(1'-карбоксифенилазо) салициловой кислотой **LXXXIId** [164]. Десорбция металлов возможна с использованием 1 М HNO₃ или 0.05 М ЭДТА. Детектирование металлов в элюате осуществляют методом пламенной ААС. Достижимый коэффициент концентрирования 100 позволяет определять нанограммовые количества металлов (0.07–0.14 нг/мл).

Оптимизированы условия твердофазной экстракции Cu(II), Ni(II), Cd(II) и Zn(II) на салицилальдимин-содержащем силикагеле **LVIII** [137] с последующим ААС детектированием. Методика опробована при анализе речных вод.

Силикагель с иммобилизованным 3,4-дигидроксибензальдегидом **LV** [134] предложен для атомно-абсорбционного определения Cu(II), Ni(II), Cd(II), Co(II), Pb(II), Fe(III) и Zn(II) в природных водах, Co(II) в витаминах, Zn(II) в сухом молоке и Pd(II) [135] в минерализатах.

Эффективная методика твердофазного концентрирования и последующего пламенного ААС детектирования Fe(III), Cr(III), Cu(II), Cd(II), Pb(II) и Ni(II) разработана с применением в качестве сорбента 2,2'-дипиридиламинсодержащего силикагеля **CV** [199]. Пределы обнаружения составили 0.33, 0.38, 0.45, 0.49, 0.56 и 0.63 мкг/л для Fe(III), Cr(III), Cu(II), Cd(II), Ni(II) и Pb(II) соответственно. Аналогичный материал использовали для определения Fe(III), Cr(III), Cu(II), Co(II), Pb(II), Ni(II) и Zn(II) в спиртовых растворах [201]. Максимальный коэффициент концентрирования 80 позволяет достигать пределов обнаружения при пламенном варианте ААС 0.28, 0.40, 0.44, 0.51, 0.55 и 0.58 мкг/л для Fe(III), Cr(III), Cu(II), Co(II), Ni(II), Pb(II) и Zn(II) соответственно.

Силикагель с иммобилизованным тиазолом **CXLIV** предложен для сорбционно-атомно-абсорбционного определения Cu(II), Ni(II), Pb(II) [259] и Cd(II) [260] в водах при pH 5, Cu(II), Ni(II), Zn(II) [261] в спиртовых растворах, а

также Cu(II), Fe(III), Ni(II), Zn(II) [262] в бензине. Все элементы количественно элюируются 2М HCl.

Оптимизированы условия твердофазной экстракции Cu(II), Mn(II), Pb(II) и Zn(II) на силикагеле, содержащем селеновый фрагмент [175], с последующим ААС детектированием после элюирования 1М HNO₃. Разработанная схема опробована при анализе водопроводной, речной и морской воды. Показано, что высокая минерализация морской воды оказывает сильное влияние на извлечение Mn(II).

Разработана методика определения Sc(III) в объектах окружающей среды [131], заключающаяся в предварительном концентрировании на мочевино-содержащем силикагеле **LII** и ИСП-АЭС детектировании после десорбции 1 мл 0.1М HCl. Разработаны условия концентрирования как в статическом, так и в динамическом варианте. Предел обнаружения составил 0.091 мкг/г. Альтернативная высокоселективная методика определения Sc(III) [176] основана на твердофазной экстракции на силикагеле с иммобилизованным 4-(2-моринилдiazенил)-N-(3-(триметилсилил)пропил)бензамидом **XCVI** и последующем детектировании в элюате методом ИСП-АЭС. При объеме элюента (6 М HCl + 2 % CS(NH₂)₂) 2 мл, максимальный коэффициент концентрирования равен 100. Предел обнаружения составил 0.085 мг/г, а относительное стандартное отклонение (RSD) ниже 1.3 %.

Показана возможность применения 2,2'-дипиридинаминсодержащего силикагеля **CV** [200] для динамического концентрирования Pd(II) из природных и сточных вод с последующим ИСП-АЭС детектированием в элюате (элюент 0.1 М тиомочевина). Предел обнаружения предложенной методики составил 0.08 нг/мл.

Предложена селективная методика определения Hg(II) в биологических объектах [209] с использованием предварительного твердофазного концентрирования на силикагеле **CX** с иммобилизованными группами дипиколиновой кислоты и последующим детектированием в элюате методом ИСП-АЭС. Сорбцию проводят как в статических, так и динамических условиях при pH 3. Элюентом служит раствор 0.1М HCl и 3 % тиомочевины.

Максимальный коэффициент концентрирования 175 обеспечивает предел обнаружения на уровне 0.09 нг/мл.

Для концентрирования и ИСП-АЭС определения Cr(III), Cd(II) и Pb(II) в водах предложен трис(2-аминоэтил)амино-силикагель **IV** [64]. Показано, что при pH 4 присутствие макро- и микрокомпонентов, характерных для природных вод, не оказывает влияния на извлечение аналитов. Количественного элюирования сорбированных элементов удалось добиться при использовании 5 мл 0.1М HCl. Пределы обнаружения предложенной методики составили 0.61, 0.14 и 0.55 нг/мл для Cr(III), Cd(II) и Pb(II) соответственно.

Пентамин-содержащий силикагель **XXIII** применяли для сорбционного ИСП-АЭС определения Cu(II), Fe(III) и Pb(II) [94] в каолиновых рудах и природных водах. Пределы обнаружения составили 0.77, 0.51 и 1.23 нг/мл соответственно.

Описано [102] использование силикагеля, содержащего этилендиаминтриацетатные группы **XXX**, для группового концентрирования Cu(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II), Co(II), Cd(II), Ca(II), Mn(II) из морских вод с последующим ИСП-АЭС детектированием. Все элементы количественно сорбируются в динамическом режиме при pH 5 при пропускании до 2 литров раствора и десорбируются 10 мл 0.5 М HCl при скорости потока 5 мл/мин.

Силикагель с иммобилизованным 8-гидроксихинолином **CXLV** [263] применен для извлечения из морской воды Cu(II), Ni(II), Cd(II). Оптимизированы условия *on-line* концентрирования и ИСП-АЭС детектирования. Предел определения составил 0.07, 0.054 и 0.016 нг/мл для Cu(II), Ni(II) и Cd(II) соответственно. Методика опробована при анализе стандартных образцов.

Для ИСП-ОЭС определения Cr(III) в природных водах предложен селективный сорбент на основе ванилин-содержащего силикагеля **LIX** [138]. Процедура концентрирования может быть проведена как в статических, так и динамических условиях при pH 4. Хром количественно десорбируется 2 мл 0.5М HCl. Предел обнаружения предложенной методики составил 0.64 нг/мл.

Предложен силикагель **CXIV** с иммобилизованными дипиридиновыми группами для селективного извлечения Pb(II) из природных и сточных вод [219] с последующим ИСП-ОЭС детектированием. Предел обнаружения составил 150 нг/л.

Описано использование силикагеля с иммобилизованными группами диэтилентриамин и тиомочевина **CXLVI** для селективной твердофазной экстракции Hg(II) из природных вод с последующим ИСП-ОЭС детектированием в элюате (1 % тиомочевина в 1М HCl) [264]. Максимально достигаемый коэффициент концентрирования 150 обеспечивает предел обнаружения на уровне 23 нг/л при относительном стандартном отклонении менее 2 %.

Для ИСП-ОЭС определения следовых количеств Pb(II), Cu(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II) в водах предложен силикагель с иммобилизованным ализарином **LXX** [149]. В статическом режиме при pH 5 извлечение происходит за 15 минут. Предел обнаружения составил 0.64, 0.47, 0.98, 0.83 и 0.75 мкг/л для Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) и Zn(II) соответственно. Относительное стандартное отклонение – менее 3%.

Разработана методика определения Cr(III), Cu(II), Ni(II), Pb(II) и Zn(II) в природной воде методом ИСП-ОЭС с предварительным динамическим концентрированием на силикагеле с привитым 4-диметиламинобензальдегидом **LXII** [141] при pH 4 и скорости потока 1.5 мл/мин. Пределы обнаружения составили 1.10, 0.69, 0.99, 1.10 и 6.50 мкг/л для Cr(III), Cu(II), Ni(II), Pb(II) и Zn(II) соответственно.

Представлен способ концентрирования Cu(II), Fe(III) и Zn(II) на силикагеле с иммобилизованным куркумином **LXVI** с последующим определением в элюате (элюент – 0,1М HCl) методом ИСП-ОЭС [144]. Методика характеризуется низкими пределами обнаружения – 0.12, 0.15 и 0.40 нг/мл для Cu(II), Fe(III) и Zn(II) соответственно.

Силикагель с кетоиминной группой **LXVII** при pH 5.0 эффективно извлекает Cu(II), Cr(III) и Zn(II) из образцов природной воды [146]. Процедуру концентрирования можно проводить как в статическом, так и в динамическом

режимах. Элементы количественно элюируются 10 мл 0.5М HNO_3 , а последующее детектирование осуществляют методом ИСП-ОЭС.

Показана возможность ИСП-ОЭС определения Cu(II) , Ni(II) и Cd(II) [265] в водах после *on-line* концентрирования на колонке, заполненной силикагелем с ковалентно иммобилизованным 2-аминотиазолом **CXLVII**. Элюентом служит 2М HCl . Предложенная методика обеспечивает пределы обнаружения на уровне менее 1 мкг/л.

Для группового определения Cu(II) , Zn(II) , Cd(II) , Cr(III) и Ni(II) в водах методом ИСП-ОЭС предложено использовать стадию предварительного концентрирования на силикагеле с иммобилизованной 4-(8-гидрокси-5-хинолилазо)нафталинсульфоновой кислотой **LXXXV** [167]. Пределы обнаружения составили 0.85, 1.3, 2.2, 0.92 и 0.68 нг/мл для Cu(II) , Zn(II) , Cd(II) , Cr(III) , и Ni(II) соответственно.

Мезопористый силикагель с иммобилизованным хитозаном **XIV** использовали для проточно-инжекционного определения V(V) , Pb(II) , Cu(II) , Cd(II) и Hg(II) в водах с последующим ИСП-ОЭС детектированием [81]. Количественная сорбция всех исследуемых элементов наблюдалась при pH 6.5 и скорости потока 2 мл/мин, а десорбция – при пропускании 0.3 мл 1М HCl с аналогичной скоростью. Пределы обнаружения представленной методики для V(V) , Pb(II) , Cu(II) , Cd(II) и Hg(II) составили 0.33, 0.96, 0.30, 0.05 и 0.93 нг/мл соответственно при относительном стандартном отклонении не превышающем 7%.

Аминопропил-содержащий силикагель **CXLVIII** предложен для разделения форм нахождения V, а именно V(IV) и V(V) , путем варьирования pH сорбции [36]. При pH 2 сорбируется только V(V) , а при pH 3 – и V(IV) и V(V) . После элюирования 0.5М раствором тиомочевины в 0.2М HCl детектирование сорбированных ионов осуществляют методом ИСП-МС. Методика опробована на водных образцах различной минерализации и показала хорошую сходимость с сертифицированным значением.

Для *on-line* проточно-инжекционного определения Pb(II) в морской воде с ИСП-МС детектированием предложен 8-оксихинолин-содержащий силикагель **CXXI** [235]. Предел обнаружения составил 10 нг/л.

Подробно изучено применение иминодиацетат-содержащего силикагеля **CXLIX** в качестве неподвижной фазы при разделении ионов металлов [266 – 267]. Например, описано определение следовых количеств Mg(II) и Ca(II) в 0.9 % медицинском растворе NaCl с использованием о-крезолфталеина после разделения на колонке [266]. В качестве элюента использовали 0.1М KNO₃. Также разработана трехступенчатая схема градиентного элюирования сконцентрированных на иминодиацетат-силикагеле щелочных, щелочноземельных и переходных металлов [267], позволяющая определять следовые количества металлов в морской воде методом ионообменной хроматографии.

Силикагель, содержащий этилендиаминтриацетатные группы **XXX**, предложен для рентгенофлуоресцентного определения меди в цинковых сплавах [103]. Предел обнаружения составил 10 мкг.

Высококочувствительное сорбционно-рентгенофлуоресцентное определение Pb(II), Cd(II) и Hg(II) в природной воде с использованием силикагеля с иммобилизованным ПАР **LXXXVIII** предложено авторами работы [171]. Показана невозможность применения индивидуальных калибровочных графиков ввиду получаемых завышенных значений. Вследствие чего рекомендовано использовать калибровочные графики, полученные при совместном присутствии металлов.

Описан способ определения Ir(IV) и Rh(III) в водах методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии после предварительного концентрирования на аминопропил-силикагеле **V** [65]. Максимальный коэффициент концентрирования 1000 обеспечивает пределы обнаружения на уровне 10 – 20 нг/мл.

Таким образом, в литературном обзоре продемонстрировано многообразие известных сорбционных материалов на основе силикагеля с ковалентно иммобилизованными азотсодержащими функционально-аналитическими фрагментами, которые способны проявлять координирующую способность по отношению к широкому кругу металлов – от кальция до урана. Это позволило создать ряд эффективных методик определения этих металлов в самых различных объектах, таких как природные воды, биологические образцы, фармацевтические препараты с использованием спектрофотометрических, люминесцентных, атомно-абсорбционных, эмиссионных и рентгеновских методов анализа.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Материалы, реактивы и использованное оборудование

В работе использованы следующие реактивы и оборудование:

- атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно связанной плазмой iCAP 6000, «Thermo scientific», США;
- энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный спектрометр EDX-800HS «Shimadzu», Япония;
- спектрофотометр LEKI SS2107UV, «Mediora OY», Финляндия;
- CHNS-анализатор Vario Micro Cube, «Elementar GmbH», Германия;
- прибор для синхронного термического анализа SDA 409 PC Luxx;
- рентгеновский дифрактометр XRD-7000 «Shimadzu», Япония;
- сорбтометр М, ЗАО «КАТАКОН», г. Новосибирск;
- прибор для определения температуры плавления Stuart SMP30;
- Фурье-спектрометр IR Prestige-21, «Shimadzu», Япония;
- пресс-форма для изготовления таблеток ПФ 13, ООО «Мониторинг», С. – Петербург;
- гидравлический ручной пресс ПГР 400, ООО «Мониторинг», С. – Петербург;
- шейкер-инкубатор KS4000i control «IKA»;
- перильстатический насос Лаб-НП-1-20М, ЗАО «ЛЮиП», С. – Петербург;
- кюветы стеклянные с толщиной поглощающего слоя 10,00 мм;
- кюветы кварцевые с толщиной поглощающего слоя 10,00 мм;
- иономер, «Эксперт-001», Россия;
- стеклянный комбинированный рН-электрод ЭСК-10608, «Аквилон», Россия;
- магнитная мешалка с нагревом C-MAG HS 7 «IKA»;

- весы аналитические лабораторные, ГОСТ 24104-80, класс точности 1, 2
- WA-34, Польша;
- сушильный шкаф, «Mettert», Германия;
 - воронка стеклянная типа В, ГОСТ 25336;
 - колбы мерные 2-10-2; 2-25-2; 2-50-2; 2-100-2; 2-250-2; 2-1000-2, ГОСТ 1770-74;
 - пипетки 4-2-1, 4-2-2, 7-2-5, 7-2-10, ГОСТ 20292-74;
 - пробирки мерные П-2-10, ГОСТ 1770-74;
 - колбы конические Кн-2-100-22 ТС ГОСТ 23932-90;
 - фильтры беззольные синяя лента ТУ 6-09-1678-95;
 - вата, ГОСТ 5556-81;
 - стекловата силанизированная, «Macherey-Nagel»;
 - вода бидистиллированная, ТУ 6-09-2502-77;
 - толуол перегнанный, ГОСТ 5789-78;
 - хлороформ перегнанный, ГОСТ 20015-88;
 - триэтиламин, «Merck»;
 - этанол перегнанный, ГОСТ 18300-72;
 - бензальдегид, «Aldrich»;
 - салициловый альдегид, «Aldrich»;
 - никотиновый альдегид, «Aldrich»;
 - изо-никотиновый альдегид, «Aldrich»;
 - аминокуанидин бикарбонат, «Acros», purum > 98.5%;
 - (3-аминопропил)триэтоксисилан, «ABCRC»;
 - фенилгидразин, «Merck»;
 - 4-нитробензоил хлорид, «Aldrich»;
 - 3-нитробензоил хлорид, «Aldrich»;
 - кислота соляная о.с.ч., ГОСТ 14261-77;
 - кислота азотная о.с.ч., ГОСТ 11125-84;
 - кислота уксусная х.ч., ГОСТ 61-75;
 - калия гидроокись х.ч., ГОСТ 24363-80;

- натрия гидроксид х.ч., ГОСТ 4328-77;
- калия хлорид х.ч., ГОСТ 4234-77;
- натрия ацетат х.ч., ГОСТ 2080-76;
- ЭДТА х.ч., ГОСТ 10652-73;
- калия тетраоксалат х.ч. ГОСТ 8.135-2004;
- калия гидротартрат х.ч. ГОСТ 8.135-2004;
- калия гидрофталат чда.; ГОСТ 8.135-2004;
- натрия тетраборат 10-водный х.ч. ГОСТ 4199;
- ГСО ионов металлов, (ОАО «Уральский завод химических реактивов»);
- хлорид меди(II) «Fluka», purity > 98 %;
- сульфат кобальта(II) 7-водный х.ч. ГОСТ 4462-78;
- ацетат никеля(II) 4-водный х.ч. ТУ 6-09-02-516-91;
- сульфат кадмия(II) 8/3-водный х.ч. ТУ 6-09-02-272-88;
- хлорид палладия(II) х.ч. ТУ 6-09-2025-86;
- магний сернокислый 7-водный х.ч. ГОСТ 4523-77;
- кальций хлористый х.ч. ГОСТ 450-77;
- натрий хлористый х.ч. ГОСТ 4233-77;
- калий углекислый кислый х.ч. ГОСТ 4143-78;
- натрий углекислый кислый х.ч. ГОСТ 4201-79;
- натрия нитрит, х.ч. ГОСТ 19906-74;
- натрия дитионит, ГОСТ 246-76;
- калий тиоцианат х.ч. ГОСТ 4139-75;
- борная кислота х.ч. ГОСТ 9656-75;
- бромид калия х.ч. ГОСТ 4160-74;
- нитрат серебра х.ч. ГОСТ 1277-75;
- бромтимоловый синий ч. ТУ 6-09-5423-90;
- 4-(2-пиридил-азо)-резорцин мононатриевая соль ч. ТУ 6-09-2882-72;
- силикагель Kiesegel 60, 0,04-0,063 мм, «Macherey-Nagel», Германия.

2.2 Общие сведения о проведении физико-химических экспериментов

Регистрацию ИК-спектров всех полученных реагентов и сорбентов проводили на Фурье-спектрометре IR Prestige-21 в области $3600 - 400 \text{ см}^{-1}$. Образцы прессовали в таблетки с бромидом калия или использовали для регистрации спектра приставку МНПВО.

CHNS анализ образцов осуществляли с помощью анализатора Vario Micro Cube по программе «grafite».

Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C регистрировали на приборе ECA400 (JEOL) в растворе CDCl_3 (Aldrich) или $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ (Deutero GmbH), в качестве стандарта использовали тетраметилсилан (Aldrich).

Твердотельные спектры ЯМР ^{13}C модифицированного силикагеля были сняты в ресурсном центре СПбГУ «Магнитно-резонансные методы исследования» на спектрометре Bruker Avance III 400 WB (частота $100,64 \text{ МГц}$ для ^{13}C) при комнатной температуре с использованием датчика CP/MAS Bruker с диаметром ротора 4 мм . Регистрация спектров проводилась при частоте вращения ротора 10 кГц с помощью последовательности CP TOSS (перенос поляризации с подавлением боковых полос вращения). В качестве внешнего стандарта использовался адамантан, сигналы приведены в шкале TMS.

Спектры ЭПР регистрировали при 295 К на спектрометре JES Fa 300 (JEOL) в X-диапазоне. Условия измерения: СВЧ мощность 1 мВт , амплитуда высокочастотной модуляции $0,1 \text{ мТл}$.

Температуры плавления гидразонов измерены в открытых капиллярах на приборе Stuart SMP30.

Значение pH всех рабочих буферных растворов контролировали на иономере «Эксперт-001» с помощью откалиброванного комбинированного стеклянного электрода ЭСК-10608.

Остаточную концентрацию металлов при индивидуальном присутствии в растворе после проведения сорбционных экспериментов контролировали

фотометрическим методом на спектрофотометре LEKI SS2107UV при длине оптического пути 10 мм.

Остаточную концентрацию металлов при совместном присутствии в растворе после проведения сорбционных экспериментов контролировали с помощью атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно связанной плазмой iCAP 6000. Аналитические линии элементов, используемые для определения, представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Аналитические линии, используемые для определения концентраций в растворе методом ИСП-АЭС

Элемент	Cu	Co	Ni	Cd
Аналитическая линия, нм	3247	2286	2316	2265 2288

Содержание металлов непосредственно в фазе сорбента контролировали с помощью энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра EDX-800HS после предварительного таблетирования образцов с борной кислотой. Диаметр облучаемой зоны 12 мм, напряжение на рентгеновской трубке с Rh-анодом – 50 кВ, анодный ток – 100 мкА.

2.3 Приготовление рабочих растворов

Исходные растворы металлов 1.0 г/л готовили растворением точных навесок PdCl_2 , $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, CuCl_2 , $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$ в бидистиллированной воде с добавлением 1 мл концентрированной HCl . Рабочие растворы с концентрацией 0.01 г/л готовили непосредственно в день анализа разбавлением исходного бидистиллированной водой.

Раствор 1 М HCl готовили из фиксанала.

Для создания модельных смесей морской воды [268] использовали растворы 100 г/л NaCl, 10 г/л MgSO₄·7H₂O, 10 г/л CaCl₂, 10 г/л KHCO₃, которые готовили растворением точных навесок соответствующих солей квалификации х.ч. в бидистиллированной воде.

Для создания модельных смесей речной воды [268] использовали растворы KHCO₃, NaHCO₃, MgSO₄·7H₂O, CaCl₂ с концентрацией 100 мг/л, которые готовили растворением точных навесок соответствующих солей квалификации х.ч. в бидистиллированной воде.

Приготовление буферных растворов [269]:

– pH = 1.65 готовили растворением стандарт титра 3-го разряда калия тетраоксата в 1 л бидистиллированной воды;

– pH = 3.56 готовили растворением стандарт титра 3-го разряда калия гидротартрата в 1 л бидистиллированной воды;

– pH = 4.01 готовили растворением стандарт титра 3-го разряда калия гидрофталата в 1 л бидистиллированной воды;

– pH = 6.86 готовили растворением стандарт титра 3-го разряда натрия гидрофосфата в 1 л бидистиллированной воды;

– pH = 9.18 готовили растворением стандарт титра 3-го разряда натрия тетрабората 10-водного в 1 л бидистиллированной воды.

– pH = 3 готовили добавлением к 10 мл 0.2M CH₃COONa 90 мл 0.2M CH₃COOH;

– pH = 4 готовили добавлением к 18 мл 0.2 M CH₃COONa 82 мл 0.2 M CH₃COOH;

– pH = 5 готовили добавлением к 70 мл 0.2 M CH₃COONa 30 мл 0.2 M CH₃COOH;

– pH = 6 готовили добавлением к 91 мл 2 M CH₃COONa 9 мл 0.2 M CH₃COOH;

– pH = 8 готовили добавлением к 50 мл 0.025M Na₂B₄O₇·10H₂O 19.7 мл 0.1M HCl, раствор доводили до 100 мл бидистиллированной водой;

– рН = 9 готовили растворением точной навески $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ для создания 0.05М раствора.

Для приготовления 0.1 % раствора 4-(2-пиридил-азо)резорцина (ПАР) навеску моновалентной соли реагента (ч) 0.1 г растворяли в 100 мл бидистиллированной воды.

Для приготовления 1 % раствора калия тиоцианата навеску 1 г растворяли в 100 мл бидистиллированной воды, 0.1% раствор готовили непосредственно в день анализа разбавлением исходного бидистиллированной водой.

2.4 Методики фотометрического определения металлов

Концентрацию Co(II) , Cd(II) , Cu(II) и Ni(II) в элюате после проведения сорбционных экспериментов контролировали по методике с ПАР [270], для чего в мерные колбы емкостью 25 мл вносили 0.5 – 2.5 мл раствора металла концентрацией 0.01 г/л, прибавляли 5 мл 0.05 М $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, и 0.5 мл 0.1 % раствора ПАР. Растворы выдерживали в течение 30 мин и измеряли оптическую плотность относительно раствора сравнения при длине оптического пути 1 см. Длина волны для определения Co(II) и Cu(II) – 510 нм, а для Cd(II) и Ni(II) – 495 нм.

Спектрофотометрическое определение Pd(II) в элюате после проведения сорбционных экспериментов осуществляли по методике с роданидом калия, описанной в работе [271]. В мерные колбы емкостью 25 мл вносили 0.5 – 2.5 мл раствора Pd(II) концентрацией 0.01 г/л, что соответствует 2.5 - 25 мкг, и прибавляли 1.5 мл 0.1 % KSCN . Измеряли оптическую плотность раствора относительно раствора сравнения при длине оптического пути 1 см. Длина волны определения Pd(II) равна 310 нм.

2.5 Синтез реагентов

2.5.1 Получение фенилгидразонов

К раствору 29.2 г фенилгидразина (0.27 моль) в 100 мл этанола прибавляли одновременно раствор 28.6 г (0.27 моль) свежеперегнанного бензальдегида в 100 мл этанола. При перемешивании доводили реакционную массу до кипения и выдерживали 30 мин. Далее охлаждали, помещали в морозильную камеру. Выделившийся кристаллический осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из этанола. Получали 41 г (78 %) фенилгидразона бензальдегида. Препарат хранили в темноте, в холодильном шкафу. Константы соответствуют приведенным в литературе [272].

Аналогично получены фенилгидразоны салицилового [273], никотинового и изо-никотинового альдегидов [274].

Фенилгидразон никотинового альдегида

ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 3221, 3188 (N-H), 3049, 3028, 3005 ($\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$), 1595, 1583, 1562, 1543, 1492 ($\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-C}_{\text{sp}^2}$, $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-N}$).

Спектр ЯМР ^1H ($(\text{CD}_3)_2\text{SO}$), δ , м.д.: 6.71 – 6.82 м (1H, CH), 7.04 – 7.15 м (2H, CH), 7.16 – 7.27 м (2H, CH), 7.33 – 7.44 м (2H, CH), 7.87 с (1H, CH), 7.99 – 8.09 м (1H, CH), 8.42 – 8.50 м (1H, CH), 8.76 – 8.83 м (1H, CH), 10.54 с (1H, CH).

Спектр ЯМР ^{13}C ($(\text{CD}_3)_2\text{SO}$), δ , м.д.: 112.1 (CH), 119.1 (CH), 123.8 (CH), 129.1 (CH), 131.7 (C), 131.9 (CH), 133.1 (CH), 144.9 (C), 147.3 (CH), 148.5 (CH).

Фенилгидразон изо-никотинового альдегида

ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 3228, 3186 (N-H), 3051, 3026, 3008 ($\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$), 1597, 1571, 1550, 1533, 1492 ($\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-C}_{\text{sp}^2}$, $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-N}$).

Спектр ЯМР ^1H ($(\text{CD}_3)_2\text{SO}$), δ , м.д.: 6.76 – 6.86 м (1H, CH), 7.08 – 7.17 м (2H, CH), 7.19 – 7.30 м (2H, CH), 7.52 – 7.60 м (2H, CH), 7.79 с (1H, CH), 8.48 – 8.55 м (1H, CH), 10.76 с (1H, CH).

Спектр ЯМР ^{13}C ($(\text{CD}_3)_2\text{SO}$), δ , м.д.: 112.4 (CH), 119.6 (CH), 129.2 (CH), 133.3 (CH), 143.0 (C), 144.5 (C), 149.6 (CH).

2.5.2 Получение гуанилгидразона бензальдегида

Навеску аминокуанидина бикарбоната (4.08 г) помещали в круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником и мешалкой, содержащую 100 мл смеси этанол : вода в соотношении 1 : 1, и прибавляли эквимольное количество HNO_3 (0.03 моль). После полного растворения вносили 3.12 мл бензальдегида и кипятили смесь в течение 2 часов. После охлаждения прибавляли 2.5 г КОН до создания pH 9 и вновь кипятили 5 минут. При охлаждении выпадали белые кристаллы, которые отфильтровывали и перекристаллизовывали из смеси этанол : вода в соотношении 1 : 1 [275].

Т.пл. 177°C (бесцветные кристаллы из смеси EtOH : H_2O).

ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 3468, 3429, 3348, 3325 (N-H), 3080, 3057, 3022 ($\text{Csp}^2\text{-H}$), 1656, 1639 (C=N), 1602 ($\text{Csp}^2\text{-Csp}^2$)

Спектр ЯМР ^1H ($(\text{CD}_3)_2\text{SO}$), δ , м.д.: 5.53 (уш.с., 2H, NH), 5.90 (уш.с., 2H, NH), 7.19 – 7.27 м (1H, CH), 7.28 – 7.35 м (2H, CH), 7.62 – 7.68 м (2H, CH), 7.98 с (1H, CH).

Спектр ЯМР ^{13}C ($(\text{CD}_3)_2\text{SO}$), δ , м.д.: 126.2 (CH), 127.6 (C), 128.3 (CH), 136.9 (C), 143.2 (C), 160.6 (C).

2.6 Получение сорбентов

2.6.1 Подготовка силикагеля

В коническую колбу на 1000 мл вносили 100 г силикагеля Kiesegel 60 с размером частиц 0.04 – 0.063 мм, приливали 400 мл 10 % HCl и встряхивали в течение 24 часов. Затем силикагель отфильтровывали и промывали на фильтре Шотта. Контроль степени отмывки проводили по реакции промывных вод с AgNO_3 . Сушку силикагеля проводили сначала в сушильном шкафу при 120°C в

течение 6 часов, а затем непосредственно перед использованием при остаточном давлении 1 мм.рт.ст. и температуре 110°C также в течение 6 часов.

2.6.2 Получение 3-аминопропил-силикагеля

50 г силикагеля, активированного согласно пункту 2.6.1, помещали в круглодонную колбу, снабженную магнитным перемешивающим элементом и обратным холодильником, защищенным от действия атмосферы хлоркальциевой трубкой с КОН, приливали 300 мл абсолютированного толуола и нагревали на силиконовой бане при 90°C и интенсивном перемешивании. Затем вносили 75 мл 3-аминопропилтриэтоксисилана и выдерживали реакционную массу при 90°C и постоянном перемешивании в течение 6 часов. Полученный 3-аминопропиллированный силикагель высушивали на ротационном испарителе. Отмывку материала от непрореагировавшего силана проводили с помощью непрерывной экстракции толуолом в аппарате Сокслета в течение 6 часов. Затем вновь высушивали на ротационном испарителе при остаточном давлении 1 мм.рт.ст. и температуре нагревательной бани 80°C.

Для определения количества амино-групп на поверхности силикагеля к навеске 0.5 г приливали 25 мл 0.1 М НСІ и выдерживали 2 часа. Затем аликвоту 5 мл оттитровывали 0.1 М раствором КОН с индикатором бромтимоловым синим. Количество иммобилизованных групп рассчитывали по формуле:

$$X = \frac{(V - V_0) \cdot C_{\text{кон}} \cdot V_{\text{нcl}}}{V_a \cdot m}$$

где $C_{\text{кон}}$ – концентрация КОН, моль/л; V – объем КОН, пошедший на титрование, мл; V_0 – объем КОН, пошедший на титрование холостой пробы, мл; $V_{\text{нcl}}$ – объем НСІ, мл; V_a – объем аликвоты, мл; m – масса навески, г.

2.6.3 Общая методика получения формазан-содержащих силикагелей

На первой стадии осуществляли ацилирование 3-аминопропилсиликагеля хлорангидридами 4-нитробензойной или 3-нитробензойной кислот. Для этого в круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником и магнитным перемешивающим элементом, вносили 0.07 моль (13 г) 3- или 4-нитробензоилхлорида, 200 мл хлороформа и 50 г 3-аминопропиллированного силикагеля, затем приливали 0.077 моль (11 мл) триэтиламина. Реакционную массу перемешивали в течение 48 ч при 50°C. Далее силикагель отфильтровывали, промывали несколькими порциями хлороформа, этанола и воды, и высушивали при 50 °C в течение 5 часов.

На второй стадии проводили восстановление нитрогруппы 5 % раствором дитионита натрия в воде при кипячении в течение 1 часа. Далее силикагель многократно промывали декантацией, отфильтровывали на воронке Бюхнера и промывали 5 л горячей воды, затем высушивали при 50°C в течение 5 часов.

Для диазотирования полученный продукт восстановления переносили в трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, капельной воронкой и термометром, прибавляли 100 мл дистиллированной воды и 18 мл концентрированной соляной кислоты. Колбу охлаждали до -5°C и прикапывали раствор 12 г нитрита натрия в 25 мл воды, после суспензию перемешивали 20 мин при той же температуре. Полученную суспензию прибавляли порциями к охлажденному до -5°C раствору 0.057 моль (11.2 г) фенилгидразона бензальдегида и 8.4 г гидроокиси натрия в 700 мл этанола. После этого реакционную массу перемешивали 1 час при -5°C и 20 мин при комнатной температуре. Осадок отфильтровывали и отмывали в экстракторе Сокслета этанолом до бесцветных промывных вод. Полученный модифицированный силикагель сушили в сушильном шкафу при 75°C до постоянной массы.

Аналогично проводили сочетание диазотированного силикагеля с фенилгидразонами салицилового, никотинового и изо-никотинового альдегидов.

2.7 Изучение некоторых сорбционных характеристик модифицированных силикагелей

2.7.1 Оценка влияния pH среды на степень извлечения ионов металлов

Влияние pH среды на степень извлечения (R , %) металлов изучали в статических условиях. Для этого в 20 мл раствора с заданным значением pH вносили раствор, содержащий 20 мкг исследуемого металла и 50 мг сорбента, встряхивали в течение 3 часов. Затем сорбент отфильтровывали и определяли остаточную концентрацию металлов в растворе по фотометрической методике с ПАР (Cu(II), Co(II), Ni(II), Cd(II)) и роданидом калия (Pd(II)).

Значение величины степени извлечения (R , %) металла рассчитывали по формуле:

$$R, \% = \frac{m}{m_0} \cdot 100,$$

где m – масса сорбата в сорбенте, мкг; m_0 – масса металла в исходном растворе, мкг.

2.7.2 Изучение кинетики сорбции аналитов

Исследование кинетики сорбции металлов проводили в статическом режиме методом ограниченного объема, как при индивидуальном, так и при совместном присутствии металлов в растворе. Для этого в конические колбы объемом 100 мл помещали 20 мл буферного раствора с pH 8 (Cu(II), Co(II), Ni(II), Cd(II)) или pH 1 (Pd(II)) и содержанием металлов 50 мкг или 150 мкг. В раствор вносили 50 мг сорбента и перемешивали. По истечению 15 сек, 30 сек, 60 сек, 90 сек, 120 сек, 180 сек, 300 сек и 600 сек отбирали аликвоты водной фазы и определяли текущую концентрацию металла по фотометрической методике с ПАР (Cu(II), Co(II), Ni(II), Cd(II)) и роданидом калия (Pd(II)) или в случае совместного присутствия методом ИСП-АЭС. Эксперимент повторяли при температурах 25 °С, 40 °С, 60 °С, 80 °С.

Сорбционную емкость сорбентов в каждый момент времени A_t оценивали по формуле:

$$A_t = \frac{(c_0 - c_t) \cdot V}{m},$$

где c_0, c_t – исходная и текущая концентрация сорбата, ммоль/г; V – объем раствора, л; m – масса сорбента, г.

2.7.3 Получение изотерм сорбции

Для получения изотермы сорбции Co(II), Cd(II) и Ni(II) готовили серии растворов с рН 8 и содержанием металлов в диапазоне от 50 мкг до 12 мг, вносили 50 мг сорбента и выдерживали систему сорбент – раствор металла в течение 72 часов. Содержание металла в маточном растворе в состоянии равновесия определяли по фотометрической методике с ПАР.

Для получения изотермы сорбции Cu(II) готовили серии растворов с рН 6 и содержанием металла в диапазоне 50 – 1000 мкг, вносили 50 мг сорбента и выдерживали систему сорбент – раствор металла в течение 24 часов. Содержание металла в маточном растворе в состоянии равновесия определяли по фотометрической методике с ПАР.

Для получения изотермы сорбции Pd(II) готовили серии растворов с рН 1 и содержанием металла в диапазоне от 50 мкг до 12 мг, вносили 50 мг сорбента и выдерживали систему сорбент – раствор металла в течение 72 часов. Содержание металла в маточном растворе в состоянии равновесия определяли по фотометрической методике с роданидом калия.

Сорбционную емкость материалов по отношению к выбранным металлам оценивали по формуле:

$$A = \frac{(c_0 - c_p) \cdot V}{m},$$

где c_0, c_p – исходная и равновесная концентрация сорбата, ммоль/л; V – объем раствора, л; m – масса сорбента, г.

2.7.4 Определение Co(II), Cd(II), Cu(II), Ni(II) и Pd(II) после сорбционного концентрирования в фазе сорбента

Для определения содержания металлов после сорбции в фазе сорбента рентгенофлуоресцентным методом были построены зависимости аналитического сигнала элементов от их содержания в фазе сорбента как при индивидуальном, так и при совместном присутствии. Для этого проводили ряд сорбционных экспериментов: в конические колбы на 100 мл вносили 20 мл буферного раствора с рН 8 для Co(II), Cd(II), Cu(II), Ni(II) и с рН 1 для Pd(II), прибавляли 5 – 25 мкг металла, 50 мг сорбента и встряхивали 2 часа. После чего силикагель отфильтровывали на фильтре «синяя лента», высушивали и спрессовывали с 0.1 г борной кислоты с помощью гидравлического ручного пресса. Полученные зависимости интенсивности характеристического излучения $K\alpha$ -линий изучаемых элементов от их массы в таблетке обрабатывали согласно требованиям ИЮПАК [276]. Аналогичные зависимости обработаны также для образцов, полученных в динамическом режиме сорбции.

2.7.5 Изучение зависимости степени извлечения элементов от объема раствора

Влияние объема раствора на степень извлечения (R) металлов изучали в статических и динамических условиях. Для этого готовили растворы объемом от 100 до 2000 мл с заданным рН и содержанием исследуемого металла 20 мкг. Полученные растворы встряхивали с 0.05 г сорбента либо пропускали через патрон, заполненный модифицированным силикагелем. Количество сорбата оценивали непосредственно в фазе сорбента методом РФА по предварительно построенным калибровочным зависимостям (см. пункт 2.7.4).

Значение величины степени извлечения (R, %) металла рассчитывали по формуле:

$$R, \% = \frac{m}{m_0} \cdot 100,$$

где m – масса сорбата в сорбенте, мкг; m_0 – масса металла в исходном растворе, мкг.

2.7.6 Групповое концентрирование Co(II), Cd(II), Cu(II) и Ni(II) на функционализированных силикагелях

Для изучения возможности группового концентрирования Co(II), Cd(II), Cu(II) и Ni(II) в конические колбы на 100 мл приливали 20 мл раствора с pH 8, вносили по 5, 10 или 20 мкг всех исследуемых элементов. Растворы встряхивали с 50 мг сорбента в течение 3 часов. Концентрацию металлов в растворе после сорбции определяли методом ИСП АЭС.

Значение величины коэффициента распределения металла рассчитывали по формуле:

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

где, C_p – равновесная концентрация сорбата в сорбенте, ммоль/л; C_0 – концентрация сорбата в исходном растворе, ммоль/л; V – объем раствора, л; m – масса навески сорбента, г.

Коэффициенты селективности модифицированных силикагелей по отношению к выбранным элементам определяли по формуле:

$$\beta_{M_1/M_2} = \frac{D_{M_1}}{D_{M_2}},$$

где D_{M_1} и D_{M_2} коэффициенты распределения металлов.

2.7.7 Выбор элюента для количественной десорбции Cu(II) и Pd(II)

Для установления возможности десорбции определяемых компонентов навеску сорбционного материала 50 мг, на котором в оптимальных условиях проведена сорбция 2 мкг Cu(II) или Pd(II), промывали 5 мл раствора соляной (1, 3

и 6 М) и азотной (1, 2 и 3 М) кислот, а также 1 и 2 М раствора тиомочевины в 1М HCl и 0.2н. ЭДТА. Концентрацию металлов в растворе определяли методом ИСП АЭС.

2.7.8 Оценка мешающего влияния макрокомпонентов, характерных для речных и морских вод, на степень извлечения Co(II), Cd(II), Cu(II) и Ni(II)

Модельные растворы речных и морских вод, содержащие основные характерные макрокомпоненты, готовили согласно [268]. Для создания речного фона в 20 мл раствора с заданным значением pH вносили растворы солей концентрацией 100 мг/л (0.84 мл KHCO_3 , 2.32 мл NaHCO_3 , 1.36 мл $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и 8 мл CaCl_2). К полученному модельному раствору добавляли 20 мкг металла и 50 мг сорбента, колбы встряхивали в течение 3 часов.

Для создания морского фона в 20 мл раствора с заданным значением pH вносили растворы солей концентрацией 10 г/л (1.50 мл KHCO_3 , 5.10 мл $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 1.60 мл CaCl_2) и 4.20 мл раствора NaCl концентрацией 100 г/л. К полученному модельному раствору добавляли 20 мкг металла и 50 мг сорбента, колбы встряхивали в течение 3 часов. Пробы отфильтровывали и определяли остаточную концентрацию металлов в растворе методом ИСП-АЭС. Количество сорбата оценивали непосредственно в фазе сорбента методом РФА по предварительно построенным градуированным зависимостям (см. пункт 2.7.4).

2.7.9 Изучение зависимости степени извлечения элементов от скорости потока

Исследование влияния скорости потока на степень извлечения металлов проводили в динамических условиях. Для этого в колбы вносили 20 мл буферного раствора с заданным pH и по 10 или 20 мкг Co(II), Cd(II), Cu(II) и Ni(II). Для Pd(II) готовили однокомпонентную систему в аналогичных условиях. Растворы

пропускали через патрон, содержащий 50 мг сорбента, с различной скоростью потока. Количество сорбата оценивали непосредственно в фазе сорбента методом РФА по предварительно построенным градуированным зависимостям. Остаточную концентрацию элементов в растворе определяли методом ИСП-АЭС.

2.8 Методика сорбционно-рентгенофлуоресцентного определения Pd(II) в образцах конденсаторов

Навески образцов обрабатывали при нагревании последовательно 5 мл царской водки и несколько раз 5 мл концентрированной соляной кислотой до прекращения выделения бурых паров. Остаток после упаривания растворяли в 0.5М соляной кислоте и переносили в колбу на 25 мл [277]. Из 25 мл пробы отбирали аликвоту 2.5 мл в колбу на 50 мл и доводили до рН 1. В приготовленный раствор вносили 50 мг сорбента и встряхивали в течение 2 часов. Силикагель высушивали, перемешивали с 0.1 г H_3BO_3 и таблетировали. Содержание металла в фазе сорбента определяли на рентгенофлуоресцентном спектрометре по предварительно построенным сорбционным градуировочным зависимостям (см. пункт 2.7.4).

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1 Получение силикагелей с ковалентно иммобилизованными азогидразонными фрагментами

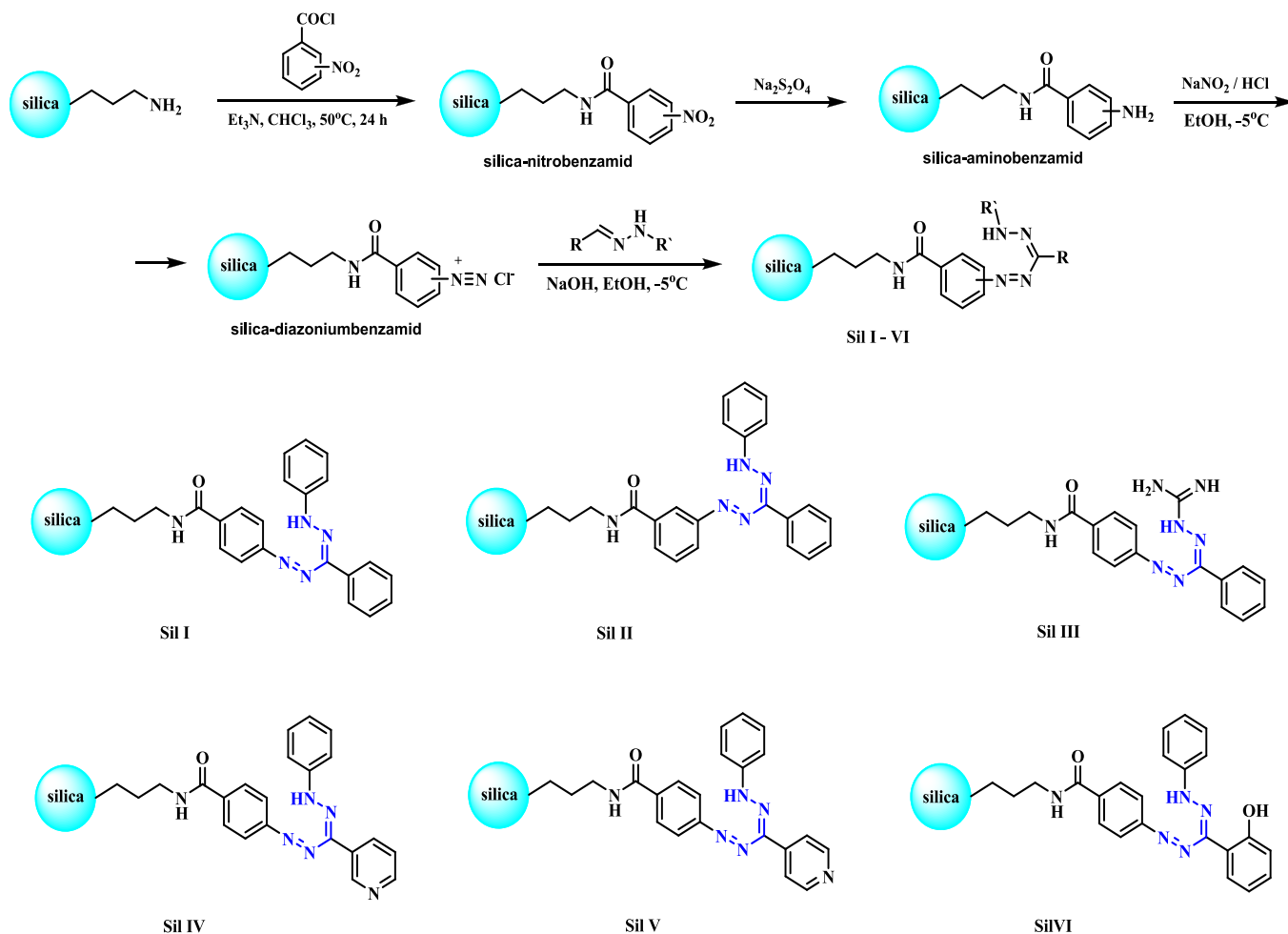
Среди всего многообразия сорбционных материалов на основе силикагеля с иммобилизованными азотсодержащими функционально-аналитическими группами можно выделить материалы с фрагментами азогидразонов (формазанов) [186–192], которые, по нашему мнению, представляют интерес для внедрения в практику химического анализа. Следует отметить, что интерес к химии формазанов и получаемых на их основе материалов обусловлен рядом особенностей и наличием целого набора практически важных свойств, которые редко одновременно проявляются в представителях других классов органических соединений. Так формазаны и формазансодержащие материалы могут обладать фото- и термохромными свойствами, выступать в роли эффективных лигандов, служить индикаторами Red-Ox процессов за счет обратимого окислительно-восстановительного превращения в соли тетразолия [181–183, 185, 278–279].

Большое число целлюлозных материалов, содержащих ковалентно иммобилизованный азогидразонный фрагмент на поверхности целлюлозы, нашло практическое применение при анализе вод [280]. В случае же материалов на основе силикагеля [189, 191, 281] или органических полимеров (ионитов) [282–283] в большинстве примеров реализовано привитие формазанов лишь по ионообменному механизму, как правило, за счет основного центра на поверхности матрицы и сульфогруппы формазана. Описанные способы ковалентной иммобилизации ограничиваются примерами гетерогенизации наиболее известного формазана – дитизона по реакции алкилирования 3-хлорпропилированным силикагелем [186, 188] или при взаимодействии с хлорированным силикагелем [187]. В тоже время поверхностная сборка формазанового фрагмента, включающая классический метод синтеза формазанов

(метод Рида) по реакции солей диазония с гидразонами, до начала наших исследований реализована не была.

Ключевой полупродукт для синтеза формаза на поверхности – ковалентно-иммобилизованную на силикагель соль диазония (*silica-diazoniumbenzamid*), получали по известной схеме [224, 284], включающей ацилирование 3-аминопропилсиликагеля хлорангидридом 4-нитробензойной кислоты в присутствии триэтиламина в среде хлороформа, восстановление нитро-группы дитионитом натрия в воде и последующее диазотирование. Такая схема, по нашему мнению, является наиболее предпочтительной ввиду доступности исходных реагентов, однозначности и воспроизводимости протекающих реакций. Последующее сочетание с фенилгидразоном бензальдегида в среде этанола в присутствии щелочи приводит к получению ярко-окрашенных силикагелей.

Данная схема оказалась работоспособной при замене ацилирующего агента на хлорангидрид 3-нитробензойной кислоты, а также при варьировании гидразонной составляющей – были использованы фенилгидразоны салицилового, никотинового и *изо*-никотинового альдегидов, гуанилгидразон бензальдегида (схема 75).



Материалы Sil I, Sil II, Sil IV, Sil V представляют собой порошки вишнево-красного цвета, Sil VI – коричнево-красного, а Sil III – оранжевого.

Таким образом получен ряд материалов, в котором прослеживается постепенное усложнение функционально-аналитического слоя – от простейших представителей – Sil I и Sil II, в которых в положениях 3 и 5 формазанового фрагмента заместителями выступают фенильные группы, до материалов, в которых в мезо-положении формазанового фрагмента присутствуют заместители с дополнительными координирующими центрами – Sil IV – Sil VI, изменяющими кислотно-основное поведение, дентатность и характер координации при взаимодействии с ионами металлов, а также материал Sil III, содержащий имидамидную группу в положении 5.

3.2 Некоторые структурно-адсорбционные и спектральные характеристики модифицированных силикагелей

Полученные материалы охарактеризованы данными элементного анализа, ИК-спектроскопии и твердотельного ^{13}C ЯМР (таблица 2).

Таблица 2 – Данные ИК-спектров модифицированных силикагелей

Silica	ν, cm^{-1}			
	$\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$	$\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$	C=O	C=N
Sil I	2893-2979	3060	1653	1606
Sil II	2891-2974	3068	1649	1602
Sil III	2893-2978	3086	1658	1647, 1633
Sil IV	2878-2939	3066	1660	1628
Sil V	2876-2932	3071	1658	1630
Sil VI	2877-2942	3070	1660	1634

Спектр ЯМР ^{13}C модифицированного силикагеля Sil II приведен на рисунке 2, в котором разрешены сигналы метиленовых групп алкильного мостика (9.7; 22.7; 43.1 м.д.), амидной группы (168.0 м.д.) и мезо углеродного атома формазановой группы (147.6 м.д.), а также атомы углерода фенильных колец (110–140 м.д.), что хорошо согласуется с предполагаемой структурой.

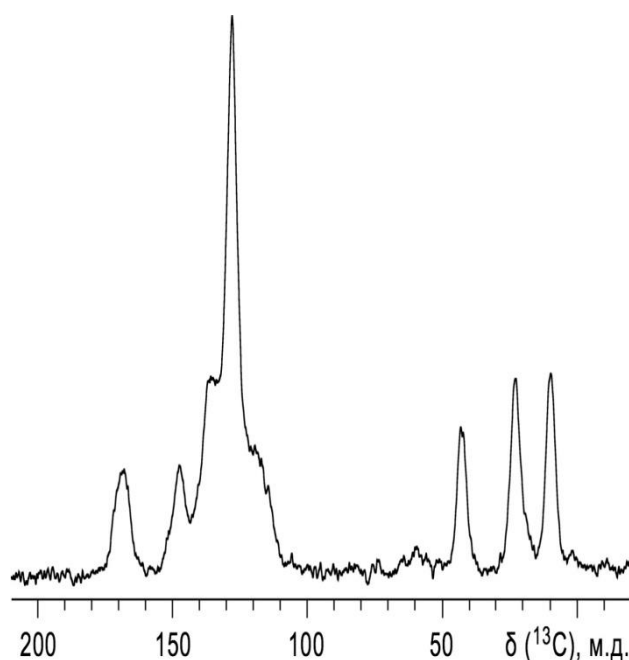


Рисунок 2 – ^{13}C ЯМР спектр Sil II

Аналогичная картина наблюдается в спектре ^{13}C ЯМР силикагеля Sil III: также в сильном поле присутствуют интенсивные сигналы метиленовых групп алкильного мостика (10, 23, 42 м.д.), сигналы мезо углеродного атома азогидразонной и гуанидиновой групп (160, 169 м.д.), а также атомы углерода фенильных колец (100–150 м.д.) (рисунок 3).

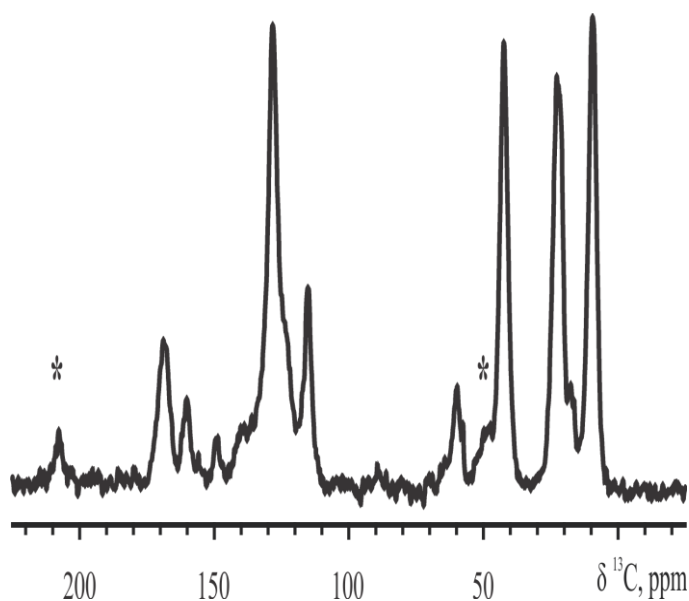
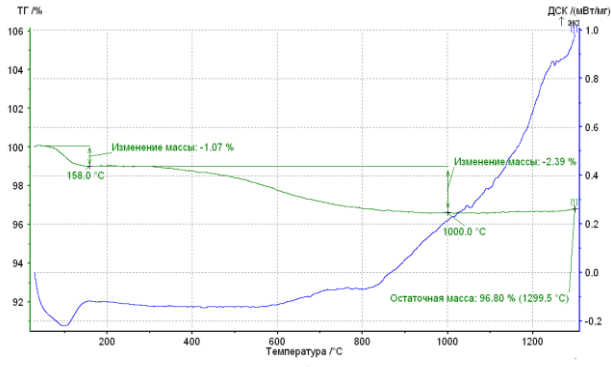
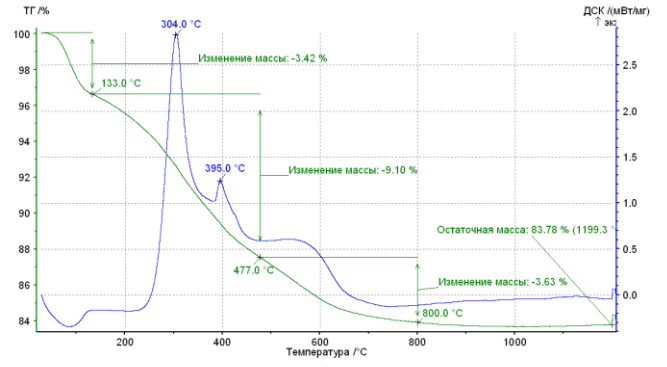


Рисунок 3 – ^{13}C ЯМР спектр Sil III

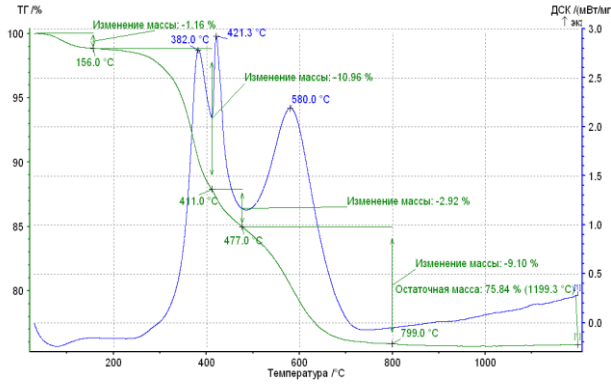
Термическая устойчивость является важной характеристикой сорбционных материалов, поскольку определяет температурную область их возможного применения. Кроме того, исследование процессов термической деструкции играет важную роль как метод изучения состава химически модифицированных силикагелей. Наиболее информативным в этом отношении является термический анализ, позволяющий оценить как саму термостабильность, так и последовательность деструкции сорбента [6]. Термоаналитические кривые, полученные при нагревании образцов в токе воздуха, представлены на рисунке 4.



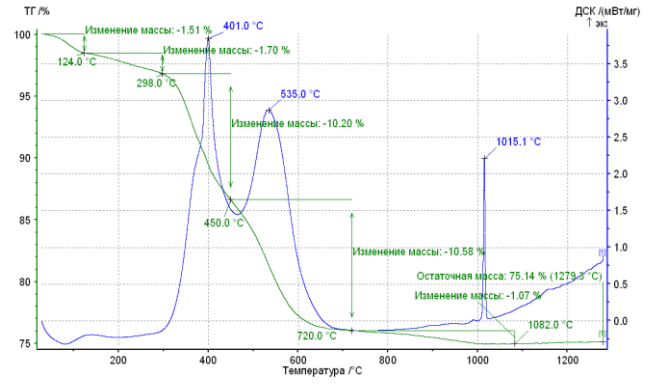
а)



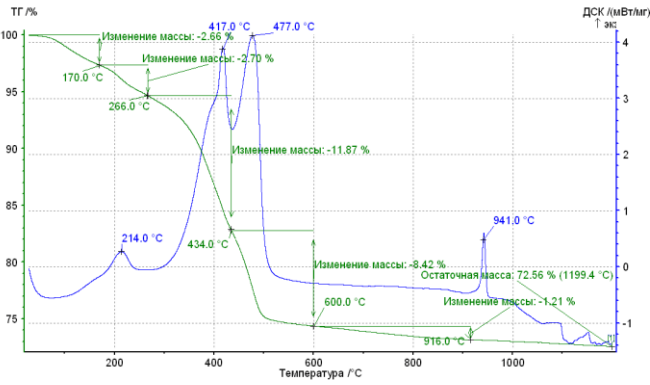
б)



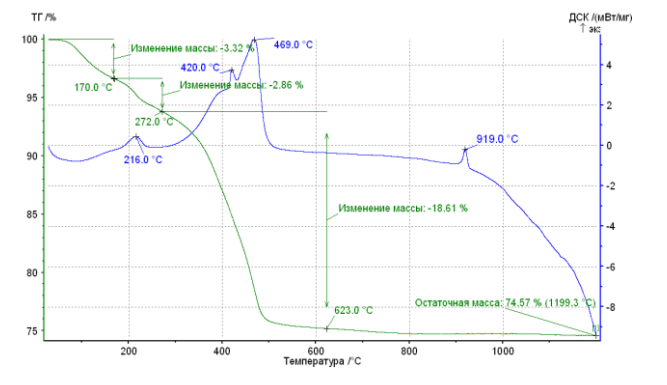
в)



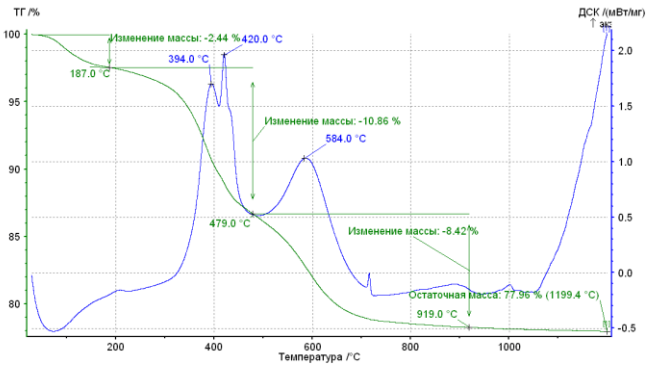
г)



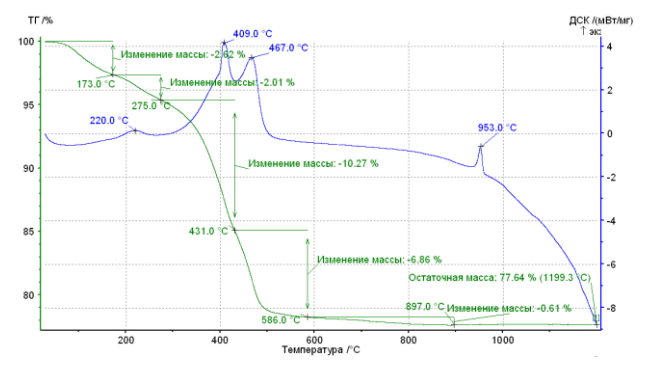
д)



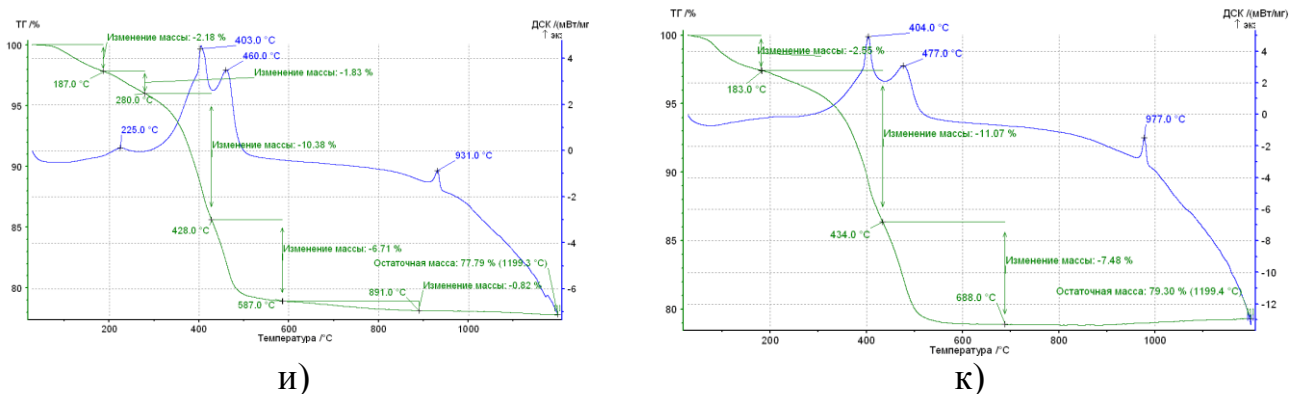
е)



ж)



з)



и) Рисунок 4 – Термограммы полупродуктов и полученных сорбционных материалов а) чистый силикагель, б) 3-аминопропил-силикагель, в) продукт ацилирования 4-нитробензоилхлоридом, г) продукт восстановления, д) Sil I, е) Sil II, ж) Sil III, з) Sil IV, и) Sil V, к) Sil VI

Согласно литературным данным [6], первый участок на кривой ТГ в области от 25 до 180 С, соответствующий потере массы около 3 % от исходной, связан с испарением физически адсорбированной на поверхности силикагеля воды. Дальнейшее уменьшение массы образца, равное 20%, в интервале от 180 до 600 °С отвечает началу разрушения функционального органического слоя. Наличие экзотермических эффектов на кривой ДСК при $T > 380$ °С связано с деструкцией функционального слоя. Последний участок кривой ТГ при $T > 600$ °С соответствует окислению, а также конденсации силанольных групп силикагеля. Общая потеря массы исследуемых материалов при 800 °С составляет $\approx 21 - 27\%$, что коррелирует с данными элементного анализа. Присутствующий на всех термограммах экзотермический эффект, наблюдаемый на кривой ДСК при 1015 °С, 941 °С, 916 °С, 953 °С, 931 °С, 977 °С для образцов Sil I, Sil II, Sil IV, Sil V, Sil VI соответственно, отвечает образованию кристаллической фазы SiO_2 (SiO_2 (кristобалит): 4.05; 2.49; 2.81; SiO_2 (тридимит): 4.30; 4.27; 3.81), что подтверждено рентгенофазовым анализом (рисунок 5) остатка образца Sil II, полученного после термического сканирования.

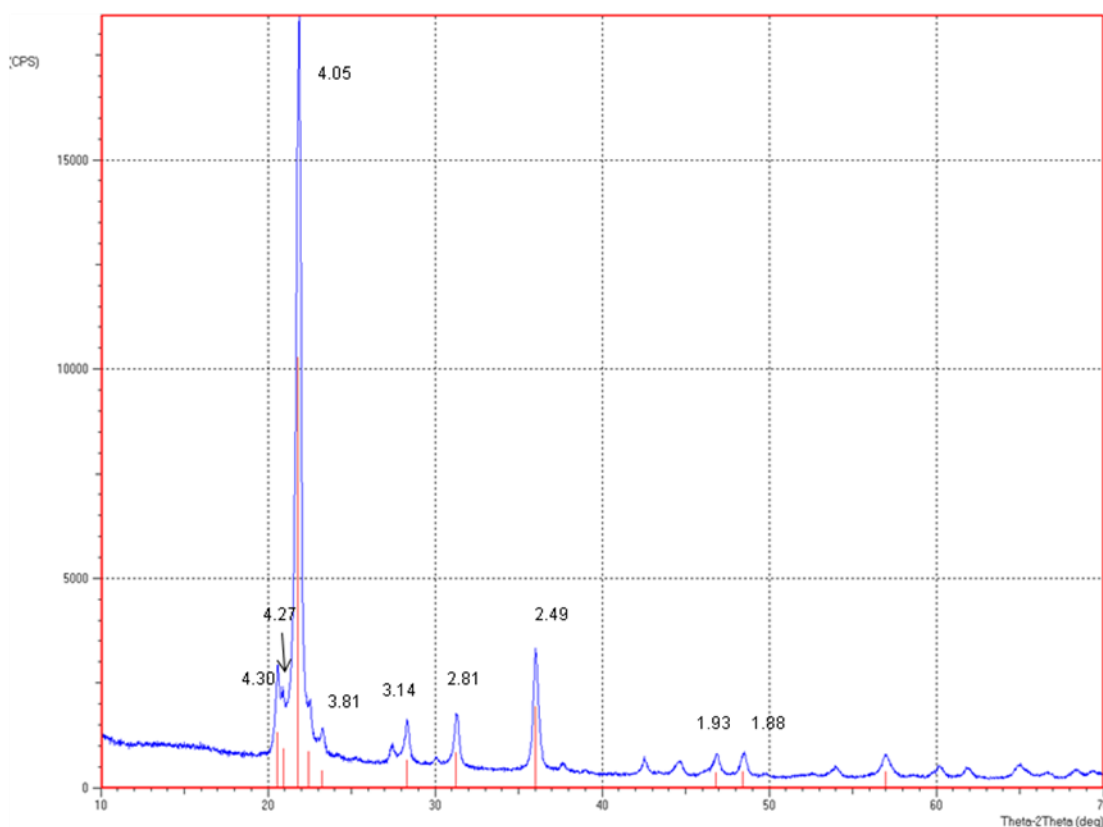


Рисунок 5 – Рентгенограмма остатка после термической деструкции образца Sil II (условия съемки: трубка Cu – K α , напряжение 40кV, сила тока 30 мА, диапазон съемки от 10 до 70°, скорость съемки 1°/мин, шаг 0,02°)

Данные элементного анализа (таблица 3) позволяют контролировать среднюю концентрацию привитых модифицирующих групп на поверхности носителя, при этом наиболее надежным считается анализ на содержание углерода, так как углерод имеет наибольшую массовую долю в составе функционального слоя.

Таблица 3 – Данные элементного анализа модифицированных силикагелей

Silica	C, %	H, %	N, %	C/N	C/H
3-амино пропил	7.80	2.05	2.04	3.8	3.8
Sil I	14.95	2.02	3.20	4.7	7.4
Sil II	14.64	2.04	3.11	4.7	7.2
Sil III	13.57	1.97	2.45	5.6	5.9
Sil IV	16.06	2.15	4.24	3.8	7.5
Sil V	14.04	2.08	3.02	4.6	6.8

Однако, помимо данных о содержании углерода и азота в материалах, для расчета количества функциональных групп в химически модифицированных кремнеземах необходимо учитывать изменения удельной поверхности модифицированного материала, которая, в общем случае, ниже удельной поверхности исходного носителя [8]. Для расчета поверхностной концентрации модификатора использовали формулу:

$$N(\text{мкмоль}/\text{м}^2) = \frac{10^6 * P_c}{1200 * n_c - P_c M'} * \frac{1}{S_{\text{уд}}^0}$$

P_c – содержание углерода в %, M' – «исправленная» молярная масса модификатора, г, n_c – число атомов углерода в привитой группе.

$$M' = M - n \cdot M_x + 17 \cdot n - 18 \cdot F$$

M – молярная масса исходного модификатора

M_x – молярная масса уходящей группы X модификатора

n – количество функциональных групп в молекуле модификатора

F – среднее число функциональных групп X , вступивших в реакцию с силанольными группами поверхности.

Структурно-адсорбционные характеристики модифицированных материалов, а также значения поверхностной концентрации функциональных групп приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Структурно-адсорбционные характеристики модифицированных материалов и значения поверхностной концентрации функциональных групп

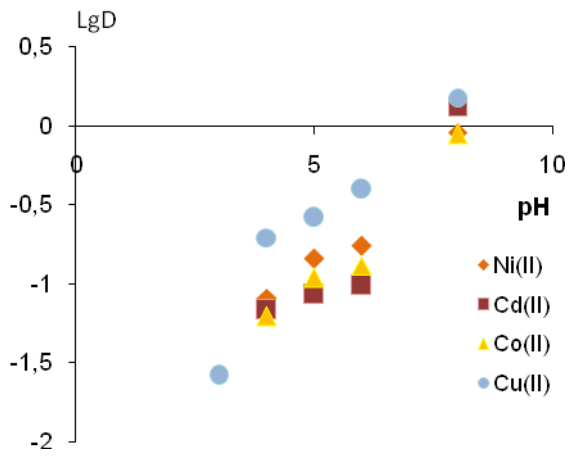
Silica	$S_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{г}$	Удельный объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$	Средний размер пор, нм	$C, \%$	$n, \text{мкмоль}/\text{м}^2$
исходный	489.4	0.230	1.857	–	–
3-амино Пропил	357.3	0.164	1.843	7.80	6.94
Sil I	285.9	0.132	1.830	14.95	2.85

Sil II	278.1	0.130	1.867	14.64	2.84
Sil III	373.4	0.175	1.895	13.57	2.76
Sil IV	334.8	0.163	1.939	16.06	2.88
Sil V	336.4	0.160	1.905	14.04	2.39
Sil VI	361.2	0.151	1.674	–	–

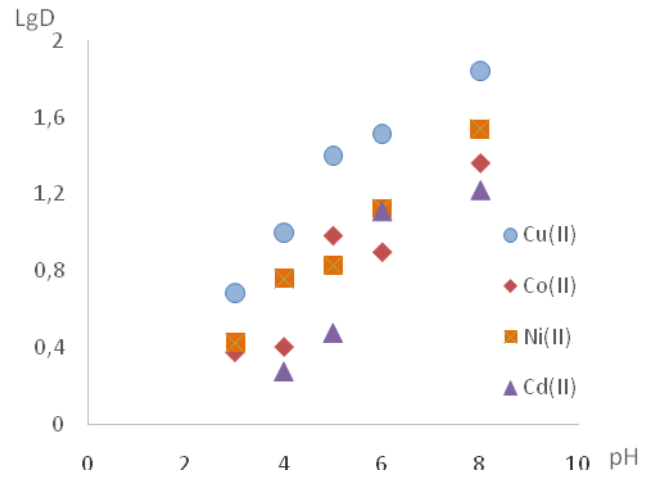
3.3 Изучение влияния рН среды на сорбционную способность модифицированных силикагелей

Сорбционные свойства органоминерального материала определяются не только структурно-адсорбционными характеристиками матрицы, природой привитого функционального слоя, но и условиями проведения сорбции. На комплексообразование формазанов в растворе и на сорбционную способность полученного материала оказывают влияние природа растворителя [182], ионный состав раствора и кислотность среды [285–286], изменение которой служит наиболее доступным инструментом управления селективностью. Известно, что помимо уровня рН среды важна и природа используемого буферного раствора, влияющая на форму существования ионов металлов в растворе и состояние функциональной группы, а также позволяющая управлять полнотой извлечения аналитов и селективностью процесса концентрирования [287]. Возможность такого управления процессом концентрирования особенно актуальна при сорбции аналитов из многокомпонентных растворов, когда каждый компонент способен к конкуренции за доступные сорбционные центры. При изучении влияния рН растворов на коэффициенты распределения Cu(II), Co(II), Cd(II), Ni(II) на модифицированных силикагелях кислотность среды создавали буферными растворами, в состав которых входили вещества менее склонные к конкурентным реакциям комплексообразования в растворе – CH₃COOH, HCl, Na₂B₄O₇, CH₃COONa. Зависимости коэффициентов распределения элементов в фазе сорбентов от рН среды приведены на рисунке 6. С целью оценки вклада

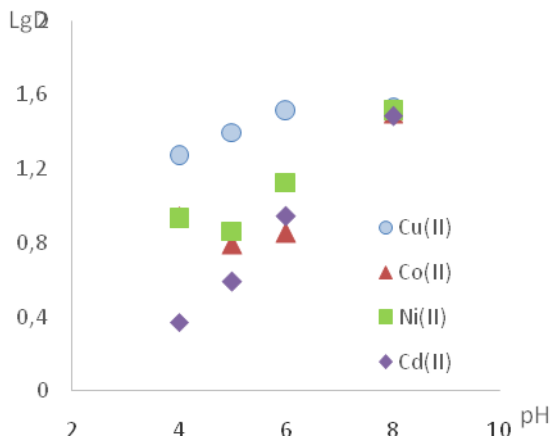
сорбционной способности немодифицированной поверхности по отношению к выбранному ряду аналитов также были получены зависимости коэффициента их распределения от pH среды (рисунок б).



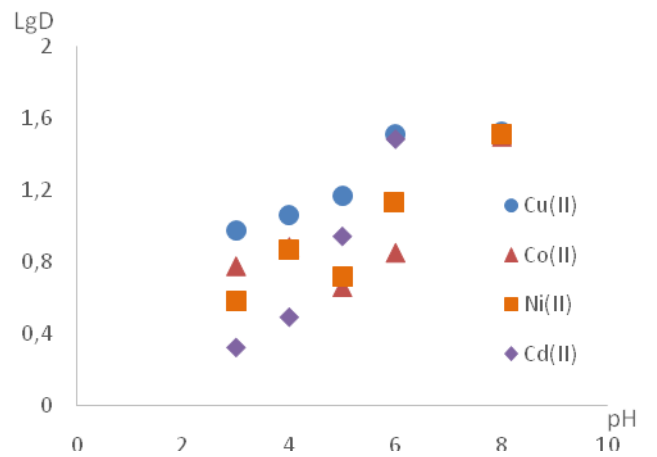
а)



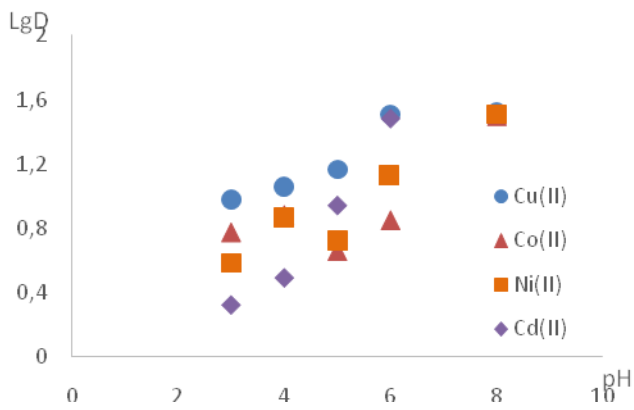
б)



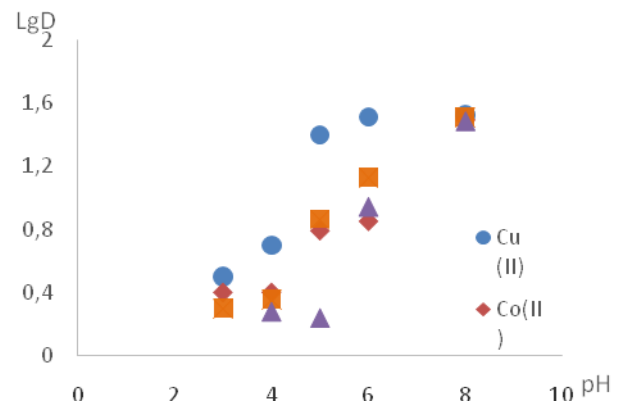
в)



г)



д)



е)

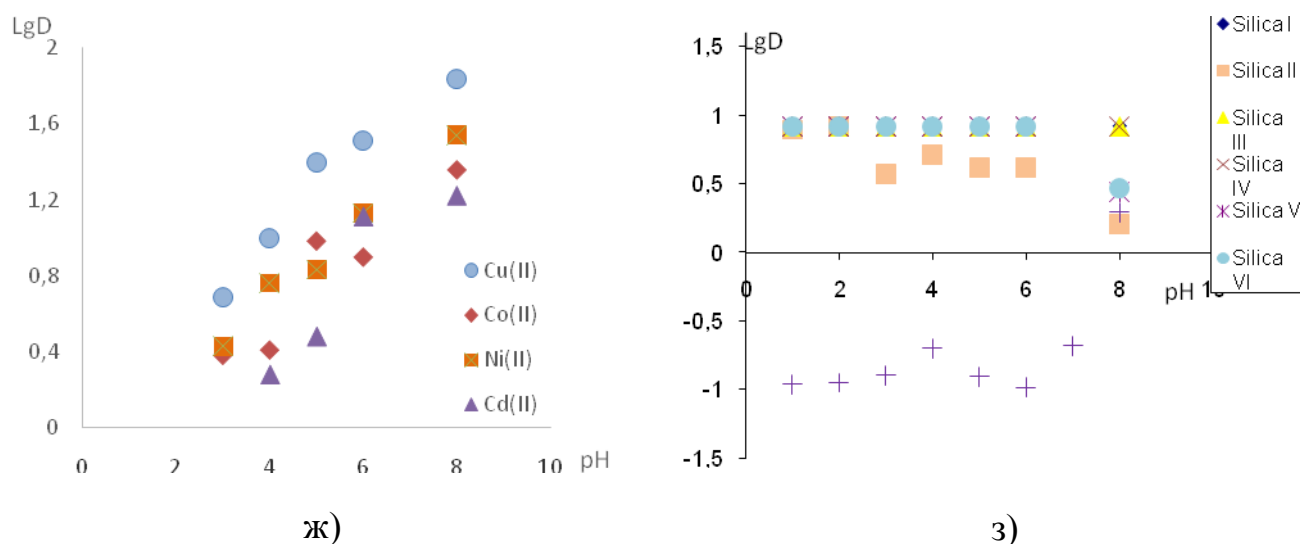


Рисунок 6 – Зависимости коэффициентов распределения элементов в фазе сорбента от pH среды для Co(II), Ni(II), Cu(II) и Cd(II) а) чистый силикагель, б) Sil I, в) Sil II, г) Sil III, д) Sil IV, е) Sil V, ж) Sil VI, з) зависимости коэффициентов распределения элементов в фазе сорбента от pH среды для Pd(II)

Можно отметить, что при варьировании заместителей в положении 3,5-формазановой цепи не наблюдается изменения в характере зависимости коэффициента распределения аналитов от pH среды. Максимальные значения коэффициентов распределения для Pd(II) находятся интервале от 1–6, для Cu(II) – 6–8, Co(II), Ni(II) и Cd(II) лежат в диапазоне 7–8, при этом вклад в сорбционную способность немодифицированной поверхности силикагеля по отношению к выбранным аналитам составляет для всех элементов 10–15 % от их максимальной емкости на модифицированной поверхности, а в случае Pd(II) он отсутствует.

Несмотря на то, что области максимальных значений коэффициентов распределения для Co(II), Ni(II), Cu(II) и Cd(II) на модифицированных поверхностях перекрываются, это не позволяет предполагать возможность группового извлечения всех исследуемых металлов при выбранном значении pH среды вследствие часто возникающей избирательности в системе сорбент – сорбат, благодаря ограничению конформационной подвижности иммобилизованной функциональной группы и конкурентного влияния ионов металлов.

3.4 Равновесные характеристики модифицированных силикагелей

Большая часть данных о сорбционных свойствах комплексообразующих материалов и характере сорбции может быть получена из зависимостей сорбционной способности от концентрации сорбируемого вещества при постоянной температуре. Расчет равновесных характеристик (сорбционная ёмкость, коэффициенты распределения и селективности) позволяет подобрать оптимальные условия как для проведения сорбционного процесса в динамическом, так и в статическом режимах. В случае описания гетерогенных равновесий на силикагелях с комплексообразующими группировками влияние концентрации аналита на сорбционную активность комплексообразующих материалов можно описать несколькими типами изотерм по классификации Гильса [288]:

$$\theta_n / (1 - \theta_n) = \beta [M^{n+}] \text{ (тип изотермы Лэнгмюра)}$$

$$\theta_n / (1 - \theta_n)^2 = \beta [M^{n+}],$$

где θ – доля функциональных групп, связанных в комплекс, β – константа комплексобразования, $[M^{n+}]$ – равновесная концентрация металла в растворе.

Для этих видов изотерм предложены несколько моделей описания происходящих равновесий в системе – модель статистических полидентатных центров [289], модель фиксированных полидентатных центров [290], модель фиксированных полидентатных центров и химических реакций [291], а также модель полидентатного связывания Филиппова [292], которая, как отмечено в монографии [8], является наиболее удачной для описания равновесий комплексобразований в гетерогенной системе.

При исследовании сорбционной способности комплексообразующих материалов необходимо учитывать, что процессы взаимодействия ионов металлов с хелатообразующими сорбентами довольно сложны. В приповерхностном слое сорбента аномально велики локальные концентрации реагентов, неоднородно их

распределение по его поверхности и объему, возможны такие феномены, как, например, латеральное взаимодействие привитых реагентов; искажение координационной сферы закрепленных металлокомплексов; влияние электростатического потенциала поверхности, химической природы и концентрации электролитов в жидкой фазе на поверхностные реакции; образование не одного, а нескольких типов поверхностных комплексов [293].

Обработку полученных интегральных зависимостей сорбционной емкости от равновесной концентрации ионов металла в растворе проводили в координатах уравнения Филлипова (для изотерм Ленгмюровского типа), описывающего модель реакции комплексообразования солей металлов с лигандами, привитыми на поверхности. Один из главных постулатов модели – устойчивость закрепленных комплексов определяется только их составом и не зависит от степени заполнения поверхности. Равновесие реакции комплексообразования с привитыми лигандами можно представить в виде:



где z – заряд иона металла, X – однозарядный анион, R – электронейтральная группа привитого лиганда.

Если расположение лигандов допускает одновременную координацию нескольких (n) привитых лигандов одним ионом металла, то группировку лигандов на поверхности в рамках данного подхода рассматривают как один n -дентатный лиганд и общая концентрация таких центров на поверхности C_R^S/n , где C_R^S – общая концентрация привитого лиганда на поверхности (моль/г), равновесие можно описать:

$$[MX_z]/C_M^S = n/ C_R^S \cdot 1/\gamma + [MX_z] n/ C_R^S$$

где γ – суммарная константа связывания, характеризующая комплексообразующую способность данного сорбента при наличии несвязанных в комплекс групп, при сорбции данной соли металла из определенного растворителя, $[MX_z]$ – равновесная концентрация иона металла в растворе, C_M^S – равновесная концентрация иона металла на поверхности.

В случае применения данной модели для расчета комплексообразующей способности поверхности необходимо учитывать, что ион металла, сорбируясь даже на поверхности с однородным и равномерным лигандным покрытием, может образовывать привитые комплексы с различным соотношением металл : лиганд, и относительная устойчивость таких комплексов может меняться не в том порядке, как это обычно бывает при ступенчатом комплексообразовании в растворе, а также происходить перестройка поверхностных комплексов по мере заполнения поверхности. Как отмечено в [292], при комплексообразовании с привитыми лигандами наиболее устойчивы комплексы такого состава, при котором достигается наилучший компромисс между хелатным эффектом и стерическими затруднениями, обусловленными фиксацией лигандов.

На практике для оценки устойчивости образующихся привитых комплексов используют коэффициенты распределения в выбранном концентрационном диапазоне, которые пропорциональны константам устойчивости [294]. Влияние концентрации выбранных ионов металлов на сорбционную активность полученных материалов описывали изотермами сорбции, представляющими собой в интегральном виде зависимость количества сорбированного иона металла на грамм сорбента от равновесной концентрации его в растворе. Изотермы, полученные методом ограниченного объема при периодическом перемешивании в течение 3-х суток, построены по убыли концентрации аналита в растворе над сорбентом, могут быть отнесены к L-типу, представлены на рисунке 7. Остаточную концентрацию контролировали спектрофотометрически [270].

Концентрационные пределы при построении изотермы сорбции для Cu(II) при pH 8 ограничены произведением растворимости гидроксида меди(II) (в боратном буферном растворе). Ввиду чего процесс сорбции Cu(II) (pH 8) удалось рассмотреть только в линейной области зависимости $A - C_p$, – области Генри. Значения максимальной емкости для Cu(II) были рассчитаны из интегральных зависимостей сорбционной способности материалов от равновесной концентрации иона металла при pH 6. На начальных участках интегральных зависимостей сорбционная емкость материалов пропорциональна равновесной

концентрации ионов металла. В случае увеличения начальных концентраций Co(II), Ni(II), Cd(II) от 1 до 4.5 ммоль/л сорбционная способность материалов достигает насыщения, рассчитанные значения максимальной сорбционной емкости материалов в случае монокомпонентного присутствия представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Значения максимальной сорбционной емкости модифицированных силикагелей по отношению к Cu(II), Ni(II), Co(II), Cd(II)

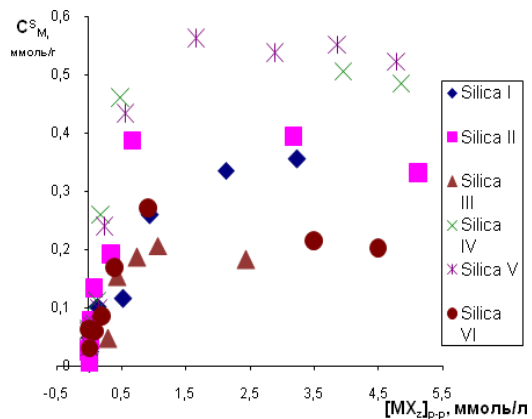
Silica	A_{\max} , ммоль/г			
	Cu(II)*	Ni(II)	Co(II)	Cd(II)
Sil I	0.28	0.71	0.34	0.69
Sil II	0.28	0.68	0.36	0.68
Sil III	0.22	0.73	0.19	0.37
Sil IV	0.51	0.92	0.53	0.91
Sil V	0.43	0.96	0.55	0.93
Sil VI	0.61	1.08	0.21	1.03

Из линейных участков зависимости сорбционной емкости от равновесной концентрации иона металла были рассчитаны коэффициенты распределения аналитов на модифицированной поверхности (таблица 6).

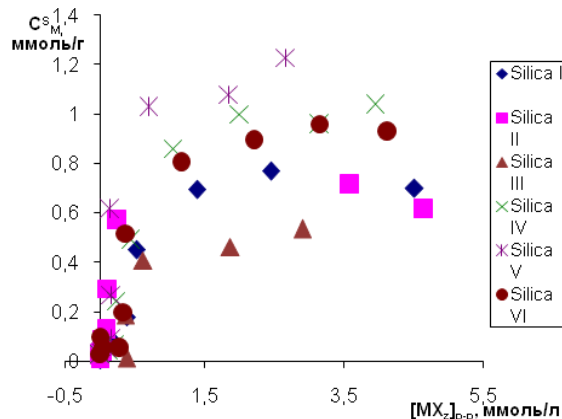
Таблица 6 – Значения коэффициентов распределения к Cu(II), Ni(II), Co(II), Cd(II) на модифицированных поверхностях

Silica	D, л/г			
	Cu(II)	Ni(II)	Co(II)	Cd(II)
Sil I	1.7	1.2	1.2	1.6
Sil II	1.6	1.8	1.1	2.0
Sil III	3.1	0.5	0.3	0.6
Sil IV	1.8	2.3	2.3	2.1
Sil V	1.8	2.2	2.7	2.8
Sil VI	1.9	2.3	2.7	2.8

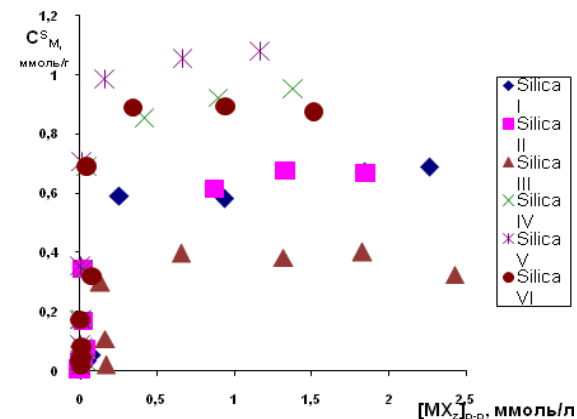
Дальнейшую обработку полученных интегральных зависимостей осуществляли в рамках уравнения Филиппова, линеаризуя их в координатах $[MX_z]_{p-p}/C_M^S - [MX_z]_{p-p}$, с высокими коэффициентами аппроксимации, что может косвенно свидетельствовать о равномерном распределении однородных функциональных групп на поверхности модифицированных силикагелей (рисунок 7).



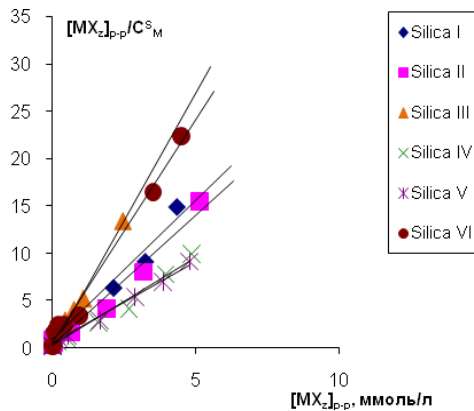
а)



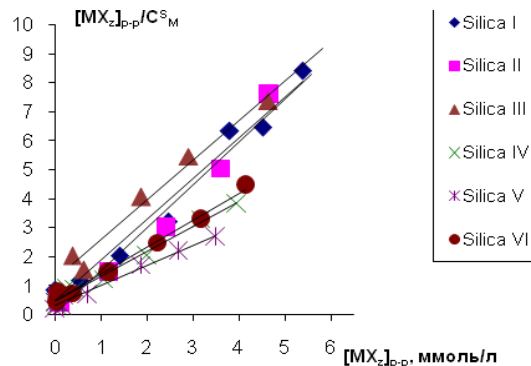
б)



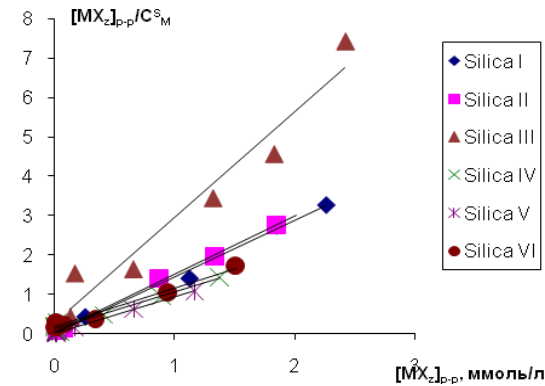
в)



г)



д)



е)

Рисунок 7 – Изотермы сорбции Co(II) (а), Ni(II) (б), Cd(II) (в) и их аппроксимация в линейных координатах уравнения Филлипова г), д), е) соответственно

3.5 Оценка селективности извлечения Cu(II), Co(II), Ni(II), Cd(II) на модифицированных силикагелях

В литературе отмечено, что описание равновесия в монокомпонентных системах «сорбент-сорбат» [295] имеет принципиальное значение в выборе адсорбционных систем для анализа, однако данная характеристика не может предсказать возможной избирательности извлечения в случае проведения эксперимента в присутствии нескольких конкурирующих аналитов. Следует отметить, что достаточно часто для комплексообразующих материалов, содержащих функционально-аналитические группы, проявляющие координационную активность по отношению к ряду ионов металлов, изучение возможности их разделения и количественного извлечения проводят на модельных растворах, содержащих индивидуальные сорбаты. Далее полученные результаты переносят на поведение ионов в более сложных системах, и задачу количественного разделения аналитов решают по аналогии с задачами для индивидуальных сорбатов, предполагая, для простоты, что комплексообразующий материал будет сорбировать каждый компонент независимо при протекании сорбции в условиях, когда занято не более 30 % способных к взаимодействию функциональных групп [296, 297]. Такое упрощение и не учёт конкурентной сорбции аналитов и ее специфики, предполагающей, что в подавляющем большинстве случаев она реализуется как конкурентный процесс, во многом объясняет недостаточную результативность исследований, направленных на установление количественных зависимостей для оценки и прогнозирования сорбционных свойств новых материалов при извлечении аналитов из многокомпонентных систем. Поэтому для нас представлялось интересным изучить поведение двух-, трех- и четырехкомпонентной системы «сорбент-сорбат» в условиях конкурентной сорбции (при начальных концентрациях аналитов = 0.38 ммоль/л, 0.55 ммоль/л и 0.14 ммоль/л, обеспечивающих соотношение n (сорбата) : n (функциональных

групп) = 1:1 на полученных сорбционных материалах с ковалентно закрепленными азогидразонными фрагментами.

На начальном этапе исследована сорбционная способность функционализированных силикагелей при извлечении аналитов из водных растворов, в которых присутствуют одновременно несколько ионов в различном сочетании (начальные концентрации всех компонентов были одинаковы). Для образцов силикагеля Sil II и Sil III были смоделированы системы, содержащие попарно два конкурирующих компонента в условиях, когда $n_{(\text{сорбата})}:n_{(\text{функциональных групп, способных к комплексообразованию})} = 1:1$, при этом для всех образцов можно отметить, что для пар Cu(II)-Ni(II), Cu(II)-Co(II), Cu(II)-Cd(II) наблюдается значительное подавление извлечения всех ионов металлов кроме Cu(II), а коэффициенты селективности для всех пар ($\beta_{\text{Cu/Ni}}$, $\beta_{\text{Cu/Co}}$, $\beta_{\text{Cu/Cd}}$) составляют ≥ 15 . В случае трехкомпонентных систем, исключая присутствие Cu(II), наблюдается незначительное (<5%) подавление извлечения только для Co(II). Анализируя остаточные концентрации ионов металлов в случае четырехкомпонентных систем в условиях равновесия количество сорбированных на поверхности материала металлов по отношению к их количеству, которое сорбируется из монокомпонентных растворов, можно представить следующим образом, получив ряды сродства для модифицированных поверхностей:

Cu(36.9%)> Co(22.2%) > Ni(20.7%) > Cd(20.2%)	Sil I
Cu(38.6%)> Co(23%) > Ni(20.0%)> Cd(17.4%)	Sil II
Cu(39.7%)> Co(21.8%) > Ni(20.8%) > Cd(17,8%)	Sil III
Cu(38.7%)> Ni(25.2%) > Co(22.9%)>Cd(13.2%)	Sil IV
Cu(39.7%)> Ni(24.2%) > Co(21.9%)> Cd(14.2%)	Sil V
Cu(39.8%)> Co(23.4%) > Ni(22.3%) >Cd(14.5%)	Sil VI

Известно, что изменение характера и состава солевого фона раствора влияет на селективность сорбционного процесса [294]. С увеличением ионной силы раствора отмечено возрастание концентрации малых ионов в фазе матрицы, что приводит к увеличению эффективности экранирования её ионизированных функциональных групп и сопровождается неоднозначным влиянием ионной силы раствора на координационные свойства различных типов комплексов. Однако

если координационно-активными являются неионизированные группы комплексообразующего материала, то увеличение ионной силы приводит к возрастанию координационной активности сорбента [298]. Для комплекситов, в составе которых имеются высокоосновные функциональные группы, иногда отмечают изменение сорбционной емкости при увеличении ионной силы раствора, однако характеристики данного изменения неодинаковы для различных систем и зависят от природы металла и функциональной группы, а также стабильности образующегося на поверхности комплекса, что в свою очередь может привести к обращению рядов селективности при изменении ионной силы раствора. При этом в качестве закономерности для всех типов комплексообразующих материалов отмечают уменьшение влияния ионной силы раствора на комплексообразующую способность при увеличении стабильности получаемого комплекса [299]. В условиях конкурентной сорбции были рассчитаны значения коэффициентов селективности (таблица 7 и 8) в случае присутствия в растворе солевого фона (общая минерализация = 0.084 и 35 г/л) при различных уровнях начальных концентраций.

Таблица 7 – Значения коэффициентов селективности
(общая минерализация 0.084 г/л*)

Silica	$C_0, \text{мкг/мл}$	$\beta_{\text{Cu/Co}}$	$\beta_{\text{Cu/Ni}}$	$\beta_{\text{Cu/Cd}}$	$\beta_{\text{Co/Ni}}$	$\beta_{\text{Co/Cd}}$	$\beta_{\text{Ni/Cd}}$
Sil I	0.25	24	17	7	0.7	0.3	0.4
	0.5	90	85	23	0.9	0.3	0.3
Sil II	0.25	210	169	57	0.8	0.3	0.3
	0.5	47	36	24	0.8	0.5	0.7
Sil III	0.25	66	58	71	0.9	1.0	1.2
	0.5	111	89	89	0.8	0.8	1.0
Sil IV	0.25	124	20	46	0.2	0.4	2.3
	0.5	56	17	19	0.3	0.3	1.1
Sil V	0.25	64	13	22	13	0.2	1.7
	0.5	58	19	17	19	0.3	0.9
Sil VI	0.25	59	27	42	0.5	0.7	1.5
	0.5	155	91	88	0.6	0.6	1.0

* $C_{\text{Na}^+} = 5.8 \text{ мг/л}$, $C_{\text{K}^+} = 3.4 \text{ мг/л}$, $C_{\text{Mg}^{2+}} = 20.0 \text{ мг/л}$, $C_{\text{Ca}^{2+}} = 2.1 \text{ мг/л}$,

$C_{\text{Cl}^-} = 5.7 \text{ мг/л}$, $C_{\text{SO}_4^{2-}} = 12.0 \text{ мг/л}$, $C_{\text{HCO}_3^-} = 35.0 \text{ мг/л}$.

Таблица 8 – Значения коэффициентов селективности
(общая минерализация 35 г/л**)

Silica	$C_0, \text{мкг/мл}$	$\beta_{\text{Cu/Co}}$	$\beta_{\text{Cu/Ni}}$	$\beta_{\text{Cu/Cd}}$	$\beta_{\text{Co/Ni}}$	$\beta_{\text{Co/Cd}}$	$\beta_{\text{Ni/Cd}}$
Sil I	0.25	529	483	711	0.9	1.3	1.5
	0.5	697	580	1221	0.8	1.8	2.1
Sil II	0.25	479	247	1536	0.5	3.2	6.2
	0.5	1440	609	5994	0.4	4.2	9.8
Sil III	0.25	31	93	828	3.0	27	8.9
	0.5	56	128	335	2.3	6.0	2.6
Sil IV	0.25	375	87	1313	0.2	3.5	15
	0.5	424	219	620	0.5	1.5	2.8
Sil V	0.25	496	118	3090	0.2	6.2	26
	0.5	351	223	517	0.7	1.5	2.3
Sil VI	0.25	110	47	1646	0.4	15	35
	0.5	188	90	2077	0.5	11	23

** $C_{\text{Na}^+} = 10.6 \text{ г/л}$, $C_{\text{Mg}^{2+}} = 2.5 \text{ г/л}$, $C_{\text{Ca}^{2+}} = 0.4 \text{ г/л}$, $C_{\text{K}^+} = 0.4 \text{ г/л}$, $C_{\text{Cl}^-} = 18 \text{ г/л}$,
 $C_{\text{SO}_4^{2-}} = 2.7 \text{ г/л}$, $C_{\text{HCO}_3^-} = 0.15 \text{ г/л}$.

Полученные данные иллюстрируют повышение избирательности извлечения Cu(II) для всех материалов в случае увеличения начальных концентраций сорбатов и общей минерализации до 35 г/л. Такое влияние солевого фона на поведение сорбционной системы может свидетельствовать об образовании устойчивых комплексов Cu(II) на поверхности модифицированных силикагелей.

3.6 Изучение кинетики сорбции Cu(II), Co(II), Ni(II), Cd(II) на функционализированных материалах

Кинетические ограничения, характерные для хелатообразующих сорбентов и связанные со скоростью протекания химических реакций образования или распада комплексов ионов металлов с функциональными группами, привитыми к поверхности, зачастую определяют применимость сорбционных материалов в аналитической химии. Например, значительные различия в скоростях образования комплексов для разных элементов открывают возможность их

разделения за счет регулирования времени контакта фаз. В связи с этим изучение кинетики сорбционного процесса является неотъемлемой частью характеристики новых материалов, позволяющей не только сравнить их с уже известными, но и оптимизировать условия концентрирования элементов.

В случае исследования кинетических зависимостей сорбции на комплексообразующих материалах можно отметить, что выбранные твердофазные комплексообразователи достаточно сложные по своей природе адденды, хелатирующая способность которых в значительной степени зависит от способов их получения, от структурно-адсорбционных характеристик и однородности привитых функциональных групп, а также от условий проведения сорбции. Данные факторы не только могут замедлять установление равновесия в системе «сорбент - сорбат», но и в значительной степени усложняют стереохимию их взаимодействия, затрудняя решение задачи нахождения зависимости сорбционной способности материала от времени, поэтому применяют прием, позволяющий упростить анализ кинетических зависимостей, понизив порядок реакции путем проведения кинетических экспериментов в условиях избытка одного из компонентов – функциональных групп, так как именно такое соотношение сохраняется в условиях дальнейшего химического анализа. Однако необходимо принимать во внимание, что в процессе сорбции соотношение концентраций лигандных групп комплексиата и ионов металла уменьшается, что может привести к изменению характера кинетических кривых.

Выбор начальных концентраций аналитов для проведения кинетических экспериментов является важным этапом в работе, так как рассчитываемые из уравнений параметры являются условными и зависимыми от C_0 сорбата. Интегральные зависимости сорбционной емкости от времени были получены для моно- и четырехкомпонентной систем, содержащих Cu(II), Ni(II), Co(II), Cd(II) (начальные концентрации сорбатов составляют 0.031 и 0.018 мМ/л, 0.11 и 0.062 мМ/л, данные значения обеспечивают необходимый избыток функциональных групп, и сохраняется высокое значение коэффициента распределения), которые были обработаны в линейных координатах уравнений псевдо-первого и псевдо-

второго порядка (Модель Хо и Маккей), предполагающие, что химическая реакция лимитирует сорбционный процесс в целом (таблица 9, 10), (рисунок 8). В случае описания по модели Хо и Маккей реакция между функциональной группой сорбента и сорбатом является реакцией второго порядка и взаимодействие между двухвалентными ионами металлов и функциональными группами протекает в соотношении 1 : 2 [300].

Таблица 9 – Уравнения моделей химической кинетики

Модель	* Интегральная форма уравнения
Псевдо-первый порядок	$\ln(A_e - A_t) = \ln A_e - k_1 t$
Псевдо-второй порядок	$\frac{t}{A_t} = \frac{1}{k_2 A_e^2} + \frac{t}{A_e}$

* A_e, A_t – сорбционная емкость в состоянии равновесия и в момент времени t соответственно, (ммоль/г); t – время процесса, (с); k_1 – константа сорбции модели псевдо-первого порядка; k_2 – константа сорбции модели псевдо-второго порядка.

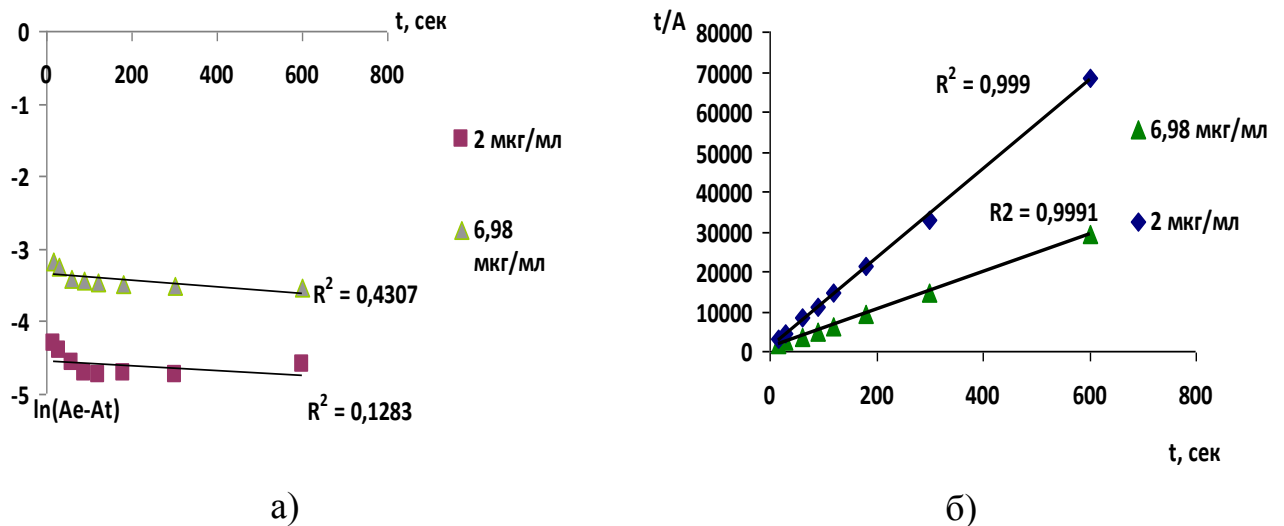


Рисунок 8 – а) линейные зависимости модели псевдо-первого порядка (Sil II, Co(II)); б) линейные зависимости модели псевдо-второго порядка (Sil II, Co(II)).

Таблица 10 – Зависимости сорбционной емкости силикагелей от времени в координатах уравнений псевдо-первого и псевдо-второго порядков

Silica	Me	C ₀ , мкг/мл	Псевдопервый порядок		Псевдовторой порядок	
			y=ax+b	R ²	y=ax+b	R ²
Sil I	Cu(II)	2.00	y=-0.0008x-4.5213	0.714	y=108.57x+4524.2	0.999
		6.98	–	–	–	–
	Co(II)	2.00	y=-0.0014x-4.6062	0.677	y=79.882x+2672	0.999
		6.98	y=-0.0008x-3.3258	0.703	y=35.397x+1472.5	0.997
	Ni(II)	2.00	y=-0.0008x-4.673	0.557	y=93.675x+1421.2	0.998
		6.98	y=-0.0004x-3.369	0.549	y=42.975x+708.77	0.999
	Cd(II)	2.00	y=-0.0005x-4.3476	0.496	y=128.95x+2677.1	0.999
		6.98	y=-0.0017x-4.2765	0.688	y=45.449x+1351	0.999
Sil II	Cu(II)	2.00	y=-0.001x-4.755	0.845	y=79.27x+2892	0.987
		6.98	–	–	–	–
	Co(II)	2.00	y=-0.000x-4.543	0.128	y=111.1x+1207	0.999
		6.98	y=-0.000x-3.331	0.430	y=47.02x+900.2	0.999
	Ni(II)	2.00	y=-0.000x-4.572	0.517	y=98.28x+793.3	0.999
		6.98	y=-0.000x-3.483	0.440	y=39.07x+372.3	0.999
	Cd(II)	2.00	y=-0.001x-5.605	0.648	y=139.4x+2224	0.999
		6.98	y=-0.001x-4.285	0.616	y=50.05x+1068	0.999
Sil III	Cu(II)	2.00	y=-0.002x-4.983	0.773	y=68.31x+1743	0.999
		6.98	–	–	–	–
	Co(II)	2.00	y=-0.000x-4.265	0.629	y=169.8x+7062	0.996
	Ni(II)	2.00	y=-0.000x-4.220	0.810	y=141.3x+6623	0.995
		6.98	y=-0.000x-3.043	0.526	y=128.1x+2795	0.990
	Cd(II)	2.00	y=-0.000x-4.882	0.409	y=318.9x+11546	0.997
6.98		y=-0.000x-3.748	0.653	y=170.7x+5719	0.992	

Продолжение таблицы 10

Sil IV	Cu(II)	2.00	$y=-0.002x-4.865$	0.923	$y=60.41x+3225$	0.998
		6.98	—	—	—	—
	Co(II)	2.00	$y=-0.001x-5.033$	0.436	$y=77.82x+600.2$	0.999
		6.98	$y=-0.000x-3.415$	0.409	$y=42.84x+317.6$	0.999
	Ni(II)	2.00	$y=-0.001x-5.180$	0.540	$y=67.80x+831.7$	0.999
		6.98	$y=-0.000x-3.716$	0.382	$y=30.14x+255.5$	0.999
	Cd(II)	2.00	$y=-0.002x-5.990$	0.519	$y=124.8x+1242$	0.999
		6.98	$y=-0.001x-4.737$	0.461	$y=42.48x+478.1$	0.999
Sil V	Cu(II)	2.00	$y=-0.003x-4.734$	0.954	$y=64.90x+2887$	0.995
		6.98	—	—	—	—
	Co(II)	2.00	$y=-0.001x-4.806$	0.533	$y=71.13x+1564$	0.999
		6.98	$y=-0.000x-6.543$	0.411	$y=37.49x+321.2$	0.999
	Ni(II)	2.00	$y=-0.002x-4.620$	0.768	$y=66.60x+3250$	0.999
		6.98	$y=-0.000x-3.511$	0.433	$y=34.1x+517.0$	0.999
	Cd(II)	2.00	$y=-0.002x-5.766$	0.696	$y=120.3x+2241$	0.999
		6.98	$y=-0.002x-4.248$	0.831	$y=51.24x+1381$	0.999
Sil VI	Cu(II)	2.00	$y=-0.002x-4.904$	0.875	$y=68.43x+2271$	0.993
		6.98	—	—	—	—
	Co(II)	2.00	$y=-0.000x-4.931$	0.242	$y=84.11x+658.4$	0.999
		6.98	$y=-0.000x-3.468$	0.263	$y=43.37x+133.5$	0.997
	Ni(II)	2.00	$y=-0.001x-4.936$	0.492	$y=71.14x+922$	0.999
		6.98	$y=-0.000x-3.466$	0.349	$y=39.92x+377.5$	0.999
	Cd(II)	2.00	$y=-0.002x-6.395$	0.573	$y=127.2x+1583$	0.999
		6.98	$y=-0.000x-4.262$	0.524	$y=54.33x+887.5$	0.999

Расчет величины дисперсии неадекватности и сопоставление ее отношения к дисперсии воспроизводимости с табличной величиной, а также совпадение значений максимальной сорбционной емкости сорбентов по отношению к ионам металлов (A_e , ммоль/г) с экспериментальными значениями (таблица 11) подтверждает адекватность использования уравнения псевдо-второго порядка для описания кинетики сорбции Cu(II), Ni(II), Co(II), Cd(II) на модифицированных поверхностях для выбранных уровней концентраций.

Таблица 11 – Значения максимальной сорбционной емкости функционализированных силикагелей, рассчитанные из уравнений псевдо-второго порядка

Me	$A_{\text{теор}}$, ммоль/г	$A_{\text{эксперим}}$, ммоль/г					
		Sil I	Sil II	Sil III	Sil IV	Sil V	Sil VI
Cu (II)	0.016	0.014	0.013	0.015	0.016	0.015	0.015
Cd(II)	0.009	0.008	0.007	0.007	0.008	0.008	0.008
	0.027	0.022	0.023	0.021	0.024	0.023	0.026

При описании кинетики с применением уравнения псевдо-второго порядка возможно рассчитать не только начальную скорость сорбции, константы скорости сорбции, времени полусорбции, но и значение максимальной сорбционной емкости для выбранной начальной концентрации сорбата. Максимальное количество сорбированного вещества A_e определяется экспериментально из тангенса угла наклона прямой в координатах $t/At - t$. Представленные значения достигаемой сорбционной емкости при сорбции ионов металлов в случае четырехкомпонентных систем иллюстрируют снижение выбранного параметра для всех сорбатов, за исключением Cu (II) (Таблица 12).

Таблица 12 – Отношение максимальных емкостей функционализированных силикагелей для Cu(II), Co(II), Ni(II), Cd(II) в случае четырехкомпонентной системы к монокомпонентной

Me	Sil I	Sil II	Sil III	Sil IV	Sil V	Sil VI
Cu(II)	1	1	0.98	1	1	0.98
Ni(II)	0.32	0.27	0.43	0.78	0.66	0.64
Co(II)	0.61	0.71	0.5	0.69	0.59	0.66
Cd(II)	0.75	0.71	0.67	0.51	0.51	0.75
$A_{\Sigma i}/A_{\Sigma}$	0.58	0.61	0.71	0.73	0.63	0.71

Как видно из представленных данных, сорбция Cu(II), Ni(II), Co(II) и Cd(II) на силикагелях, содержащих ковалентно иммобилизованные формазановые группы, реализуется как конкурентный процесс, даже в условиях избытка функциональных групп по сравнению с содержанием сорбатов.

В случае 1,3,5-замещенных формазанов можно отметить интерес исследователей к иммобилизации металлохелатов на твердую полимерную матрицу с целью не только получить эффективные каталитические системы, оригинальные сорбционные материалы, но и выявить закономерности способов координации при потере части конформационной подвижности лиганда. В случае иммобилизации сформированного формазаната металла на полимерный носитель сохраняются структурные особенности координационной сферы их гомогенных аналогов [301]. Исследование особенностей комплексообразования меди(II) с гетарилформазанами в растворах, поликристаллах и модифицированном анионите [302] при предварительном закреплении сульфосодержащих гетарилформазанов на аниониты различной основности показало, что при формировании хелата в координационный узел меди входят как атомы азота формазановых группировок, так и анионита [303]. Иммобилизация гетарилформазанов на анионит приводит не только к изменению сорбционных свойств самих полимерных матриц, но и комплексообразующих свойств формазанов. Например, 1-(2-гидрокси-5-сульфофенил)-3-метил-5-бензилбензимидазол-2-ил)формазан, закрепленный на полимерной матрице по ионнообменному механизму обладает различной

комплексообразующей способностью по сравнению со своим мономерным аналогом в растворе. Имобилизация приводит к возникновению избирательности взаимодействия с ионами Cu(II), в то время как в растворе данный субстрат легко образует комплексные соединения с Ni(II), Zn(II), Cd(II) и Cu(II) [304].

Некоторые исследователи отмечают [305], что сорбционная способность многих материалов по отношению к ионам металлов при pH выше 5 в большей степени определяется комплексообразующей способностью силанольных групп матрицы. Для получения информации о координационном окружении Cu(II) в комплексе, образующемся на поверхности модифицированного силикагеля был зарегистрирован спектр ЭПР (рисунок 9) образца материала после извлечения Cu(II) из раствора в установленных оптимальных условиях.

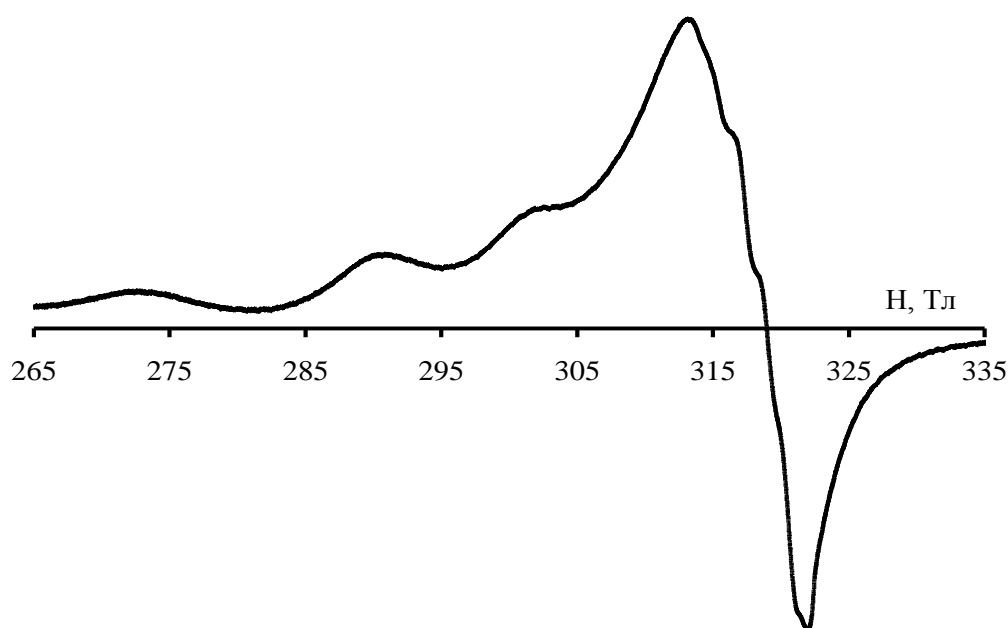


Рисунок 9 – Спектр ЭПР материала Sil II после извлечения меди(II) из раствора в оптимальных условиях сорбции

По данным параметров спин-гамильтониана ($g_{\perp} = 2.0487$; $g_{\parallel} = 2.215$; $A_{\parallel} = 11,9$ мТл ; $A_{g_{\perp}} = 1,86$ мТл) наблюдается формирование координационного узла

CuN_4 , возможного при соотношении $\text{Cu} : \text{формазан} = 1 : 2$, что согласуется с описанными параметрами для комплексного соединения аналога – 1,3,5–трифенилформазана с Cu(II) [306]. Предполагаемая структура образующегося на поверхности комплекса представлена на рисунке 10.

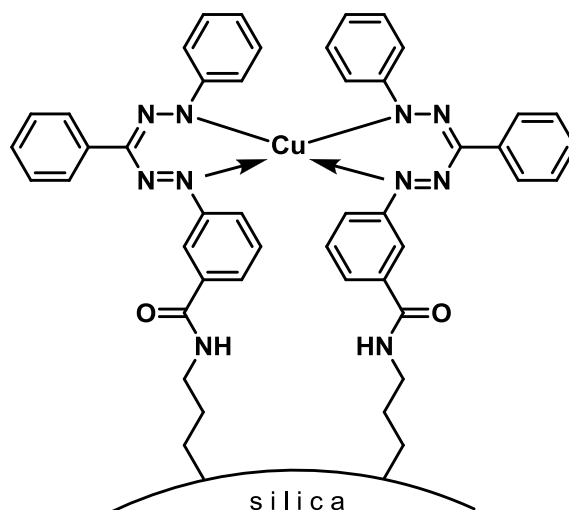


Рисунок 10 – Предполагаемая структура комплексного соединения Cu(II) , образующегося на поверхности Sil II

Участие сразу двух функциональных групп в образовании комплексного соединения на поверхности косвенно подтверждается возможностью описания кинетики сорбции меди уравнением псевдо-второго порядка, предполагающим, что скорость сорбции определяется протеканием химической реакции между функциональными группами и сорбатом в соотношении 2:1.

Отмечается [307], что для материалов, сорбционные свойства которых проявляются за счет хемосорбции и ионного обмена, с увеличением температуры происходит увеличение максимальной обменной емкости, т.к. происходит дополнительная активация сорбционных центров сорбента. Т.е., для исследуемых материалов с ковалентно закрепленной комплексообразующей группой возможно ожидать изменение как равновесных, так и кинетических характеристик при извлечении ионов тяжелых металлов из водных сред при температурах выше 25°C . Поэтому нами были получены кинетические зависимости сорбции для

монокомпонентных систем и рассчитаны значения предельной сорбционной способности, которые соотносили с аналогичными значениями, полученными при 25 °С (таблица 13). Как видно из представленных данных, увеличение температуры сорбции до 80 °С не приводит к значительному увеличению сорбционной способности материалов на основе функционализированных силикагелей.

Таблица 13 – Отношение максимальных емкостей функционализированных силикагелей для Cu(II), Co(II), Ni(II), Cd(II) в случае монокомпонентной системы при различных температурах к аналогичным при комнатной температуре

t, °C	Me	C, мкг/мл	Sil I	Sil II	Sil III	Sil IV	Sil V	Sil VI	
40	Cu(II)	2.00	1.3	1	1	0.9	1.1	1	
		6.98	1.2	1.3	—	1.2	1.4	1.2	
	Co(II)	2.00	1	1.2	1.5	1.1	1.1	1.1	
		6.98	1.2	1.3	—	1.2	1.4	1.2	
	Ni(II)	2.00	1.1	0.9	1.4	0.9	1.1	0.9	
		6.98	1.2	1.1	1.3	0.9	1.3	1.1	
	Cd(II)	2.00	1	1.1	1.2	1	1	1	
		6.98	1.1	1.2	0.7	1.1	1.1	1.3	
	60	Cu(II)	2.00	1.3	1.1	1	0.9	1.1	1
			6.98	1.2	1.3	—	1.6	1.5	1.6
Co(II)		2.00	1.1	1.3	1.4	1.1	1.1	1.2	
		6.98	1.5	1.3	—	1.6	1.5	1.6	
Ni(II)		2.00	1.2	1.1	1.5	0.9	1.1	1	
		6.98	1.6	1.6	1.8	1.3	1.4	1.3	
Cd(II)		2.00	1	1.1	1.6	1	1	1	
		6.98	1.2	1.1	1.6	1.1	1.3	1.3	
80		Cu(II)	2.00	1.4	1.1	1	0.9	1.1	0.9
			6.98	1.1	1.6	1.5	1.2	1.1	1.3
	Co(II)	2.00	1.1	1.6	1.5	1.2	1.1	1.3	
		6.98	1.4	1.6	—	1.7	1.6	1.7	
	Ni(II)	2.00	1.5	1.6	2.4	1.1	1.1	1.1	
		6.98	2.1	1.8	2.1	1.5	1.7	1.6	
	Cd(II)	2.00	1	1.1	2.7	1.1	1.1	1.1	
		6.98	1.2	1.2	3	1.1	1.3	1.3	

3.7 Изучение возможности десорбции аналита и регенерации сорбентов

Возможность десорбции извлекаемого аналита и регенерации хелатообразующих сорбентов, а также многократного их использования в анализе зависит как от природы хелатообразующих групп, прочности комплексов, образуемых в фазе сорбентов, так и от особенностей матрицы, возможности протекания необратимых процессов в фазе сорбента [308]. Образование прочных комплексов с хелатообразующими группами сорбента затрудняют десорбцию и регенерацию, но в ряде случаев данные процессы легко осуществимы [309]. Выделяют два типа проведения десорбции и регенерации: безреагентную и реагентную (или химическую). Химическую регенерацию и десорбцию хелатообразующих сорбционных материалов осуществляют с помощью реагентов, способных одновременно разрушить образующееся на поверхности комплексное соединение и при этом сохранить сорбционную способность функциональных групп. Комплексообразующие материалы часто регенерируют растворами H_2SO_4 , HCl , HNO_3 , ЭДТА, выбирая такие концентрации регенерантов и температуры, при которых исключается протекание окислительно-восстановительных реакций и деструкции. В зависимости от формы существования аналитов в фазе сорбента применяют как достаточно разбавленные, так и концентрированные растворы кислот и комплексонов. На начальном этапе поиск десорбента, способного разрушить образующиеся комплексы $Cu(II)$ на поверхности силикагеля и количественно десорбировать их при использовании минимального объема как в динамическом, так и в статическом варианте, проводили (не учитывая возможного проведения одновременной регенерации сорбционного материала), опираясь на литературные данные [308, 309]. Однако в случае полученных органоминеральных материалов образование устойчивых комплексных соединений на поверхности затруднил поиск десорбента, обеспечивающего количественное или воспроизводимое неколичественное элюирование $Cu(II)$ после проведения сорбции. Использование

(1М, 3М и 6М HCl, 1М, 2М и 3М HNO₃), 1М и 2М растворов тиомочевины в 1М HCl, а также 0,2 н. раствора ЭДТА в качестве десорбента не позволило добиться положительного результата. Контроль содержания Cu(II) в элюате проводили атомно-абсорбционным методом, а в фазе сорбента – ренгенофлуоресцентным (рисунок 11).

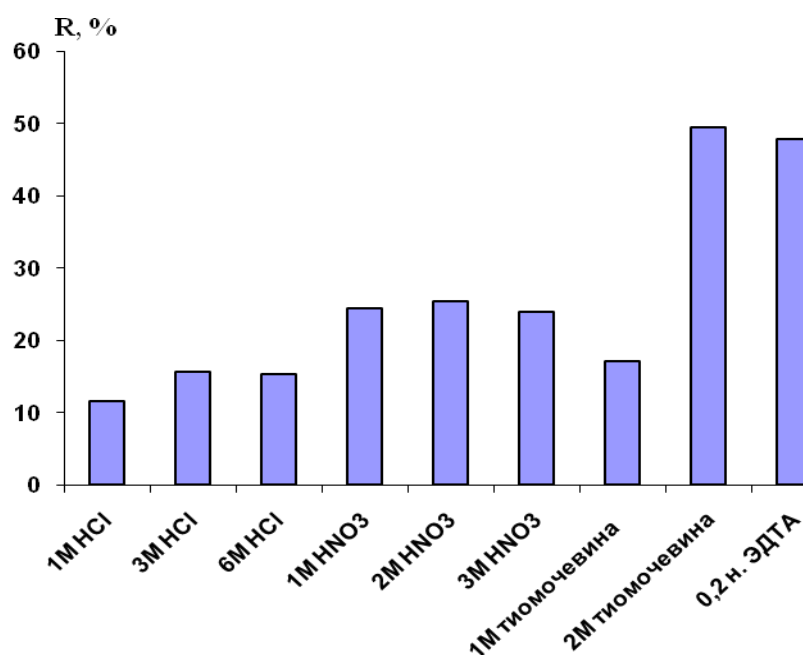


Рисунок 11 – Зависимость степени десорбции Cu(II) от природы и концентрации элюента

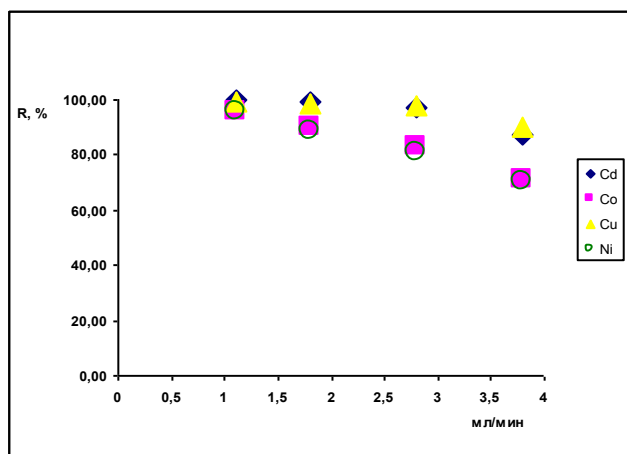
3.8 Изучение возможности концентрирования Cu(II), Co(II), Ni(II) и Cd(II) на функционализированных силикагелях в динамическом режиме

Динамический режим мультиэлементного концентрирования обладает рядом неоспоримых преимуществ, такими как отсутствие необходимости разделения фаз и возможность автоматизации всего цикла анализа, и обеспечивает достижение высоких коэффициентов концентрирования за

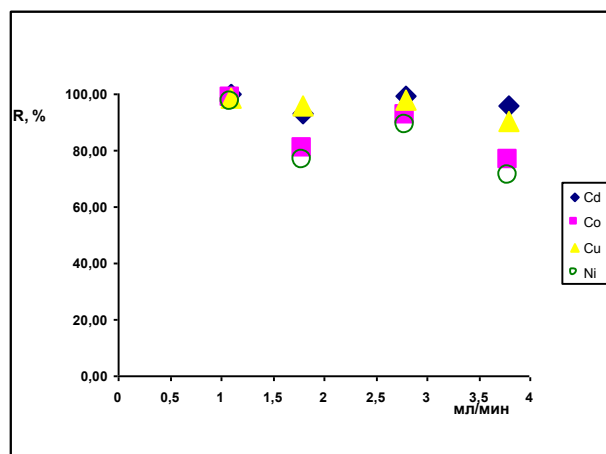
минимальное время контакта фаз при малых количествах сорбента и высоких скоростях пропускания раствора [310].

Однако, как и в случае проведения концентрирования в статических условиях, извлечение аналитов в потоке требует учитывать возможное проявление избирательности системы «сорбент-сорбат». Проведение сорбционных экспериментов в статическом режиме для систем, содержащих совместно Cu(II), Co(II), Ni(II) и Cd(II) проиллюстрировало, что Cu(II) в значительной мере подавляет сорбцию остальных ионов. Такое поведение системы сохраняется как в случае равенства количества функциональных групп и сорбатов, так и при значительном избытке функциональных групп. Описание кинетических зависимостей для систем, содержащих все исследуемые ионы металлов, также показало высокую избирательность при извлечении Cu(II). Данные факты стали основой для проверки гипотезы о возможном сохранении избирательности извлечения Cu(II) из растворов, содержащих Cu(II), Co(II), Ni(II) и Cd(II), в динамическом режиме.

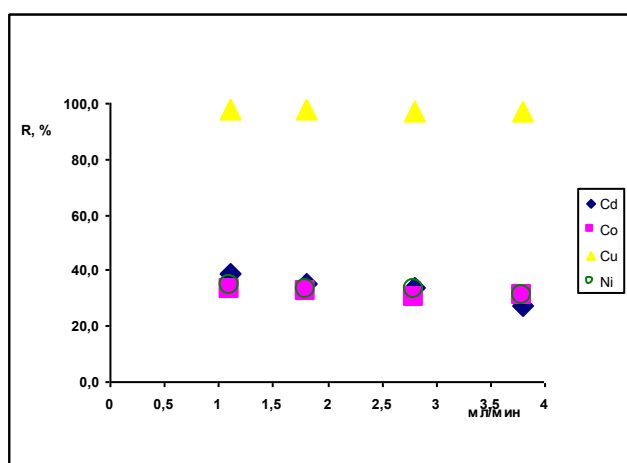
Влияние скорости пропускания раствора в диапазоне от 1.1 до 3.8 мл/мин исследовали с использованием мини-концентрирующих патронов, заполненных 50 мг сорбента, при оптимальном pH среды и двух начальных концентрациях металлов (0.5 и 1 мкг/мл каждого). Полноту извлечения аналитов контролировали методом ИСП-АЭС в элюате после сорбции (рисунок 12). Увеличение скорости пропускания растворов и начальных концентраций сорбатов в случае Sil IV–VI снижает степени извлечения всех сорбатов на ≤ 25 % кроме Cu(II), а при использовании в качестве наполнителя концентрирующего патрона Sil III снижение степени извлечения для Co(II), Ni(II) и Cd(II) составляет $> 50\%$. Значительное повышение избирательности извлечения для материалов с маленькой сорбционной емкостью (для Sil III она минимальна по отношению ко всем сорбатам) согласуется с [311], где для избирательного извлечения микрокомпонентов, рекомендуют материалы с низким значением емкости, как благоприятствующему фактору для их селективного извлечения



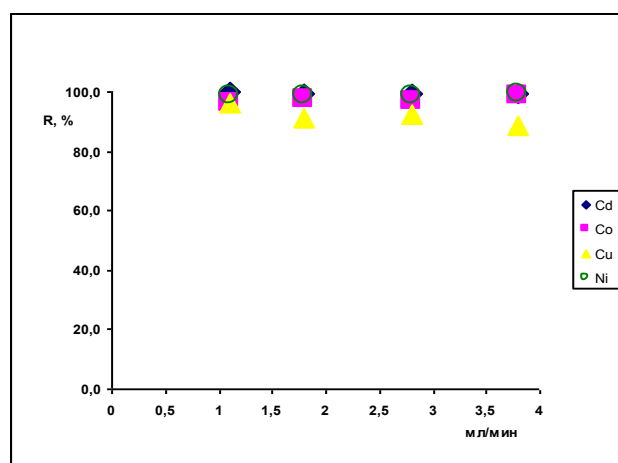
а)



б)



в)



г)

Рисунок 12 – Зависимости степеней извлечения Cu(II), Co(II), Ni(II) и Cd(II) на модифицированных силикагелях при начальной концентрации 1 мкг/мл ($V=20$ мл): а) Sil I, б) Sil II, в) Sil III, г) Sil IV

С целью определения максимально достигаемых коэффициентов концентрирования (таблица 14) были получены зависимости степени извлечения Cu(II) на Sil III–VI при оптимальных рН среды и скорости пропускания (рН 8, 3.8 мл/мин) от объема раствора при постоянном начальном содержании всех исследуемых ионов металлов на уровне 20 мкг. Детектирование элементов

проводили непосредственно в фазе сорбента рентгенофлуоресцентным методом после прессования концентрата-излучателя с борной кислотой. Во всех случаях увеличение объема раствора до 300 мл не снижает степени извлечения Cu(II).

Таблица 14 – Значения коэффициентов концентрирования Cu(II) на модифицированных силикагелях

Me	Sil III	Sil IV	Sil V	Sil VI
Cu(II)	6000	6000	6000	6000

3.9 Оценка возможности сорбционно-рентгенофлуоресцентного определения Cu(II) с использованием полученных модифицированных материалов

Достижимые высокие коэффициенты концентрирования Cu(II) и высокая избирательность при ее извлечении как в динамическом, так и в статическом режимах, а также невозможность количественно или не количественно, но с высокой воспроизводимостью, десорбировать ее с поверхности модифицированных материалов позволили предположить возможность реализации сорбционно-рентгенофлуоресцентной схемы анализа. С этой целью предварительно были получены образцы сравнения, путем прессования таблеток из модифицированного силикагеля после проведения совместной сорбции (как в статическом $m(\text{сорбента}) = 0.05$ г, так и в динамическом режимах, $V = 20$ мл, $m(\text{сорбента}) = 0.05$ г), со связующим веществом (H_3BO_3). Для учета возможного не количественного извлечения Cu(II) в условиях конкурентной сорбции остаточную концентрацию металлов в элюате контролировали с помощью атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. Зависимости аналитического сигнала от содержания металлов были обработаны в соответствии с рекомендациями ИЮПАК [276]. Диапазон линейности Cu(II)

мкг/(на 50 мг сорбента) на исследуемых силикагелях, а также пределы обнаружения, рассчитанные по 3S-критерию, приведены в таблице 15.

Таблица 15. Значения коэффициентов чувствительности, полученные на основе уравнения $y = (a \pm \Delta a) \cdot m(\text{Cu}) + (b \pm \Delta b)$ в условиях совместной сорбции

Silica	Статический режим			Динамический режим		
	$a \pm \Delta a$	Диапазон линейности, мкг	Xmin, мкг	$a \pm \Delta a$	Диапазон линейности, мкг	Xmin, мкг
Sil I	0.072±0.002	5–25	3.2	0.067±0.006	5–25	3.8
Sil II	0.074±0.002		2.8	0.058±0.003		4.7
Sil III	0.067±0.001		3.2	0.067±0.003		4.1
Sil IV	0.066±0.002		4.1	0.067±0.002		3.5
Sil V	0.069±0.001		2.6	0.068±0.002		4.9
Sil VI	0.067±0.002		2.8	0.059±0.004		5.8

Оценка возможности определения Cu(II) в выбранных условиях методом РФА на силикагелях, содержащих ковалентно иммобилизованные формазановые группы, проведена на модельной смеси, представляющей собой искусственную морскую воду, приготовленную в соответствии с рекомендациями [268], результаты представлены в таблице 16.

Таблица 16 – Результаты определения Cu(II) в модельной смеси (V=100 мл, P=0.95, n=3)

Silica	Режим сорбции	Введено, мкг	Найдено, мкг	Sr
Sil III	Статический	5	4.6±0.7	0.09
Sil VI		5	4.6±0.4	0.04

3.10 Некоторые равновесно-кинетические характеристики модифицированных силикагелей по отношению к Pd(II)

Азотсодержащие сорбционные материалы широко используются для концентрирования ионов платиновых металлов из растворов сложного состава. Применение таких материалов позволяет проводить извлечение и концентрирование следовых количеств этих элементов из минерального сырья, технологических продуктов (особенно при переработке сульфидных медно-никелевых руд), а также из вторичного сырья – отходов радиоэлектроники, отработанных катализаторов, ювелирного лома, характеризующегося наиболее сложным, переменным, а зачастую и неизвестным матричным составом [312].

В слабокислых растворах функциональные группы многих азотсодержащих сорбционных материалов [312], а также некоторых 1,3,5-триарилзамещенных формазанов [313] депротонированы и способны к образованию прочных комплексных соединений с аквахлоркомплексами платиновых металлов [314]. В случае всех полученных материалов на основе силикагеля с формазановыми группами при понижении кислотности среды до pH 1 можно наблюдать повышение избирательности при сорбционном извлечении Pd (II) из хлоридных сред. Влияние концентрации Pd (II) на сорбционную активность полученных материалов описывали изотермами сорбции, представляющими собой в интегральном виде зависимость количества сорбированного иона металла на грамм сорбента от равновесной концентрации иона металла в растворе. Максимальные сорбционные емкости модифицированных силикагелей, рассчитанные из горизонтальных участков изотерм сорбции, а также коэффициенты распределения Pd(II) представлены в таблице 17.

Таблица 17 – Значения максимальных сорбционных емкостей и коэффициентов распределения модифицированных силикагелей по отношению к Pd(II)

	Sil I	Sil II	Sil III	Sil IV	Sil V	Sil VI
A_{\max} , ммоль/г	0.22	0.21	0.12	0.29	0.27	0.17
D, л/г	8.6	10.6	10.9	8.5	12.9	9.6

Высокие значения коэффициентов распределения Pd(II) на поверхности могут говорить об образовании устойчивых комплексных соединений с функциональными группами, закрепленными на поверхности силикагеля [294].

Интегральные кинетические кривые сорбции Pd(II) на модифицированных силикагелях линеаризовали в координатах уравнений псевдо-первого, псевдо-второго порядков (таблица 18).

Таблица 18 – Зависимость сорбционной емкости силикагелей от времени в координатах уравнений псевдо-первого и псевдо-второго порядков

Silica	C_0 , мкг/мл	Псевдо-первый порядок		Псевдо-второй порядок	
		$y=ax+b$	R^2	$y=ax+b$	R^2
Sil I	2.00	$y=-0.003x-5.080$	0.946	$y=110.6x+8489$	0.994
	6.98	$y=-0.000x-3.325$	0.702	$y=35.39x+14.72$	0.996
Sil II	2.00	$y=-0.004x-4.945$	0.977	$y=100.8x+9400$	0.989
	6.98	$y=-0.002x-3.879$	0.941	$y=35.43x+4928$	0.990
Sil III	2.00	$y=-0.003x-5.361$	0.896	$y=108.9x+4137$	0.997
	6.98	$y=-0.002x-3.938$	0.925	$y=39.58x+2685$	0.992
Sil IV	2.00	$y=-0.001x-6.677$	0.172	$y=115.9x+43.87$	0.998
	6.98	$y=-0.008x-5.439$	0.560	$y=35.89x+236.6$	0.999
Sil V	2.00	$y=-0.010x-5.970$	0.862	$y=103.4x+1447$	0.999
	6.98	$y=-0.001x-5.352$	0.242	$y=39.60x+61.94$	0.999
Sil VI	2.00	$y=-0.003x-5.088$	0.872	$y=106.1x+7762$	0.994
	6.98	$y=-0.002x-3.763$	0.950	$y=38.9x+5932$	0.994

Так же как и в случае Cu(II), Co(II), Cd(II), Ni(II) кинетические зависимости сорбции получали для двух уровней начальных концентраций, выбрав уравнение псевдо-второго порядка, адекватность которого для описания экспериментальных данных оценивали, проверяя гипотезу линейности для выбранной функциональной зависимости путем сравнения критерия Фишера, полученного для рассчитанных дисперсий неадекватности и воспроизводимости для

соответствующих степеней свободы, с табличным [315]. Значения максимальной сорбционной емкости материалов по отношению к Pd(II), рассчитанному из кинетических уравнений псевдovтого порядка (A , ммоль/г) численно совпадают с экспериментальными данными (таблица 19).

Таблица 19 – Значения сорбционной емкости функционализированных силикагелей, рассчитанные из уравнений псевдо-второго порядка

$A_{\text{теор}}$, ммоль/г	$A_{\text{эксперим}}$, ммоль/г					
	Sil I	Sil II	Sil III	Sil IV	Sil V	Sil VI
0.009	0.009	0.010	0.009	0.009	0.010	0.009
0.028	0.028	0.027	0.025	0.028	0.026	0.026

При увеличении температуры сорбции Pd(II) из кислых растворов азотсодержащими сорбционными материалами иногда наблюдают изменение поведения равновесных характеристик сорбента за счет изменения природы координации полимерным комплексообразователем [316]. Кинетические зависимости сорбционного извлечения Pd(II) на модифицированных силикагелях для $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ и обработанные в координатах уравнения псевдovтого порядка (таблица 20), указывают на отсутствие изменения максимальной емкости материалов при повышении температуры (таблица 21). Несмотря на то, что в литературе [317] отмечается кинетическая инертность форм платиновых металлов, которая в значительной степени осложняет разработку эффективных методов концентрирования, так как требует больших количеств сорбента, низкой скорости пропуска раствора – в случае динамического режима сорбции, или небольших объемов раствора – для извлечения в статическом варианте, для полученных нами материалов характерна быстрая кинетика сорбции. Степени извлечения аналита в статических условиях на всех модифицированных силикагелях не снижаются при варьировании объема раствора от 20 до 500 мл (m (сорбента) = 50 мг).

Таблица 20 – Зависимости сорбционной способности функционализированных силикагелей в координатах уравнения псевдо-второго порядка при различных температурах

T, °C	C ₀ мкг/мл	Sil I		Sil II		Sil III	
		y=ax+b	R ²	y=ax+b	R ²	y=ax+b	R ²
40	2.00	y=108.4x+5514	0.998	y=100.4x+68.10	0.996	y=123.4x+6927	0.994
	6.98	y=29.04x+876.7	0.999	y=35.85x+28.31	0.996	y=37.23x+1984	0.998
60	2.00	y=113.4x+3036	0.997	y=112.8x+2979	0.999	y=118.6x+5189	0.988
	6.98	y=23.19x+431.3	0.999	y=32.59x+1668	0.997	y=36.86x+12776	0.998
80	2.00	y=113.7x+1999	0.998	y=122.6x+747.4	0.998	y=118.1x+3854	0.994
	6.98	y=20.66x+139.0	0.999	y=35.01x+845.4	0.999	y=36.86x+1105	0.997

T, °C	C ₀ мкг/мл	Sil IV		Sil V		Sil VI	
		y=ax+b	R ²	y=ax+b	R ²	y=ax+b	R ²
40	2.00	y=116.9x+93.86	0.999	y=104.8x+1145	0.999	y=109.5x+5433	0.997
	6.98	y=38.31x+32.05	1	y=37.18x+1332	0.998	y=35.99x+3113	0.998
60	2.00	y=115.2x+132.4	1	y=108.6x+980.3	0.999	y=110.5x+3340	0.999
	6.98	y=36.12x+43.80	1	y=39.21x+430.8	0.999	y=38.51x+2162	0.999
80	2.00	y=118.9x+24.06	1	y=124.8x+716.5	0.999	y=108.9x+2813	0.999
	6.98	y=36.15x+9.755	1	y=40.86x+9.562	0.999	y=38.32x+1531	0.997

Таблица 21 – Значения максимальной сорбционной емкости модифицированных силикагелей по отношению к Pd(II) при различных начальных концентрациях и температурах

T, °C	C ₀ , мкг/мл	Sil I	Sil II	Sil III	Sil IV	Sil V	Sil VI
25	2.00	0.009	0.010	0.009	0.009	0.010	0.009
	6.98	0.028	0.027	0.025	0.028	0.026	0.026
40	2.00	0.009	0.010	0.008	0.009	0.010	0.009
	6.98	0.034	0.027	0.027	0.026	0.027	0.028
60	2.00	0.009	0.009	0.008	0.009	0.009	0.009
	6.98	0.033	0.031	0.027	0.028	0.026	0.026
80	2.00	0.009	0.008	0.008	0.008	0.008	0.009
	6.98	0.031	0.029	0.027	0.028	0.024	0.026

Варьирование скорости пропускания раствора от 1.6–3.7 мл/мин при сорбционном концентрировании в динамических условиях с использованием патронов, заполненных модифицированными силикагелями, также не приводит к снижению степени извлечения аналита (рисунок 13).

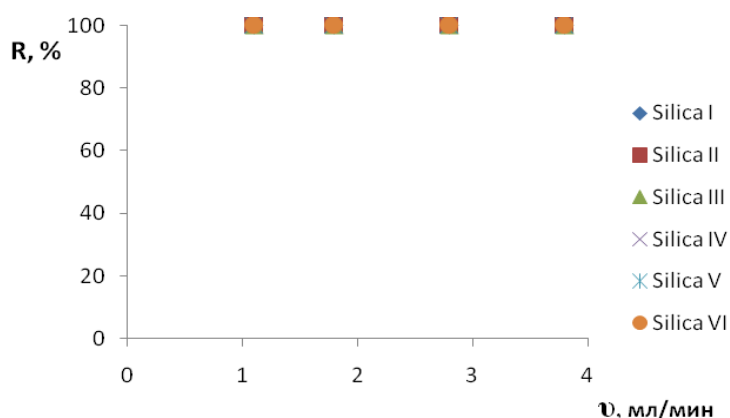


Рисунок 13 – Зависимость степеней извлечения Pd(II) модифицированными силикагелями от скорости пропускания раствора

Селективность извлечения Pd (II) на химически модифицированных силикагелях оценивали по отношению к $n \cdot 10^4$ кратным мольным избыткам Cu (II), Ni(II), Co(II), Cd(II), Fe(III), Al (III), Zn(II), Mn(II). Было установлено, что присутствие выбранных ионов в растворе в заданном отношении не влияет на степень извлечения Pd (II) на различных уровнях начальных концентраций

($C_0=2.0$ и 6.98 мкг/мл). Избирательность извлечения Pd(II) на модифицированных силикагелях в кислых средах по отношению к другим благородным металлам была исследована ранее [318].

Так же, как и в случае сорбционного извлечения Cu(II) на полученных материалах, не удалось добиться реагентной регенерации сорбционных материалов и провести количественную десорбцию аналита, при применении в качестве элюэнта 1М, 3М и 6М HCl, 1М, 2М и 3М HNO₃, 1М и 2М растворов тиомочевина в 1М HCl, а также 0.2 н. раствора ЭДТА для $C_0= 2$ мкг/ 0.05г сорбента (рисунок 14).

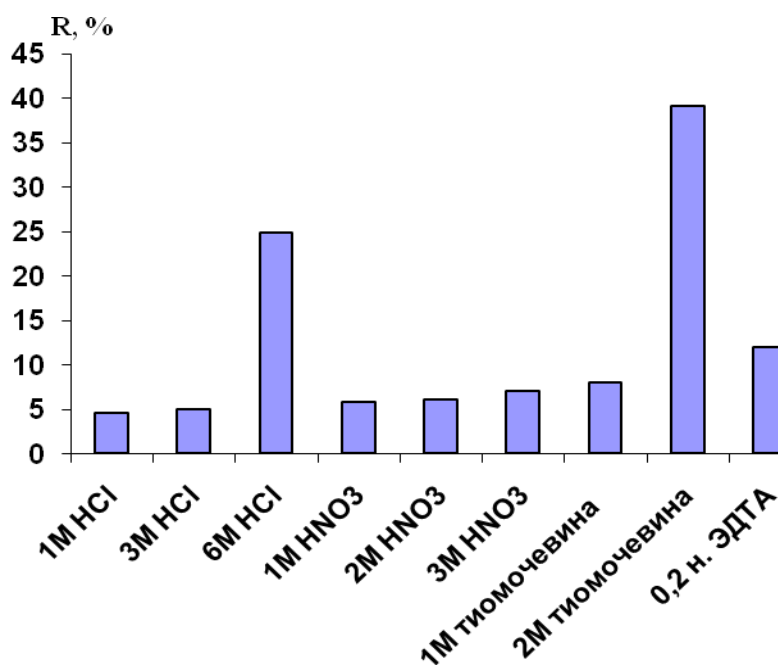


Рисунок 14 – Зависимость степени десорбции Pd(II) от природы и концентрации элюэнта

Поэтому была оценена возможность детектирования Pd(II) в фазе сорбента рентгенофлуоресцентным методом. Образцы сравнения были получены путем прессования таблеток из модифицированного силикагеля после проведения сорбции (как в статическом $m(\text{сорбента}) = 0.05$ г, так и в динамическом режимах,

$V = 20$ мл, $m(\text{сорбента}) = 0.05$ г), со связующим веществом (H_3BO_3). Метрологические характеристики сорбционно-рентгенофлуоресцентного определения Pd(II) на химически модифицированных силикагелях представлены в таблице 22.

Таблица 22 – Метрологические характеристики сорбционно-рентгенофлуоресцентного определения Pd(II) ($n=3$, $P= 0.95$, V_{max} статика – 500мл, динамика – 2000 мл)

Режим сорбции	Silica	Значения коэффициентов чувствительности, полученных на основе уравнения $A=(a\pm\Delta a')\cdot m(\text{Pd})+(b\pm\Delta b')$	Диапазон определяемых содержаний, мкг	r^2	C min, мкг
статика	Sil I	0.0043±0.0001	5–25	0.996	3.9
	Sil II	0.0046±0.0003		0.990	4.8
	Sil III	0.0045±0.0001		0.998	4.5
	SilIV	0.0041±0.0001		0.989	4.8
	SilV	0.0039±0.0002		0.994	5.8
	SilVI	0.0045±0.0001		0.999	3.7
динамика	Sil I	0.0049±0.0003		0.981	4.3
	Sil II	0.0049±0.0003		0.993	4.1
	Sil III	0.0051±0.0002		0.993	4.6
	SilIV	0.0043±0.0003		0.998	4.8
	SilV	0.0055±0.0002		0.998	4.7
	SilVI	0.0050±0.0002		0.995	3.6

Высокая избирательность полученных материалов при извлечении Pd(II) из хлоридных растворов (рН 1) позволила провести сорбционно-рентгенофлуоресцентное определение его в минерализате, полученном после разложения вторичного сырья – образцах конденсаторов (таблица 23).

Таблица 23 – Результаты определения Pd(II) в образцах радиальных электролитических конденсаторов ($V=50$ мл, $P=0.95$, $n=3$)

Silica	Режим сорбции	Введено, мкг	Найдено, мкг	Sr
Sil II	статический	0	9±1	0.03
		10	20±4	0.05
Sil III		0	12.9±0.8	0.01
		10	26 ±5	0.05
Sil VI		0	14±2	0.04
		10	27±4	0.03
Sil II	динамический	0	11±2	0.04
		10	19.3±0.9	0.01
Sil IV		0	12.0±2.2	0.04
		10	23±2	0.02

Автор выражает благодарность канд. хим. наук, доценту кафедры аналитической химии В.В. Коншину за научно-методическую помощь, канд. хим. наук, доценту кафедры аналитической химии А.А. Кауновой за помощь в определении содержания металлов с использованием ИСП-АЭС, канд. хим. наук, доценту С. Н. Болотину за регистрацию и помощь в интерпретации спектра ЭПР, канд. хим. наук А. А. Гуринову за регистрацию и помощь в интерпретации твердотельных спектров ЯМР, сотруднику кафедры аналитической химии Л. В. Васильевой за регистрацию и помощь в интерпретации дифрактограммы и определении содержания металлов методом РФА, а также сотруднику кафедры аналитической химии А. А. Турмасовой за регистрацию термограмм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Получено 6 новых сорбционных материалов на основе силикагеля с ковалентно-иммобилизованными азогидразонными функционально-аналитическими группами. Материалы охарактеризованы данными элементного анализа, ИК-спектроскопии и твердотельного ЯМР ^{13}C . Установлено, что все модифицированные силикагели термически стабильны до $170\text{ }^\circ\text{C}$.

2. Определены значения максимальной емкости, коэффициенты распределения Co(II) , Cd(II) , Ni(II) , Cu(II) на полученных сорбционных материалах лежат в диапазоне $0.3\text{--}3.1$ л/г. Получены ряды сродства переходных металлов к модифицированным силикагелям, показано, что высокая избирательность в условиях конкурентной сорбции сохраняется при извлечении Cu(II) на различных уровнях начальных концентраций. Методом ЭПР установлено формирование координационного узла CuN_4 на поверхности материала Sil II при взаимодействии с Cu(II) (pH 8).

3. Изучена конкурентная сорбция Co(II) , Cd(II) , Ni(II) , Cu(II) на силикагелях с ковалентно иммобилизованными азогидразонными группами, проведено исследование кинетики сорбции в случаях индивидуального и совместного присутствия ионов металлов. Установлено, что при извлечении Co(II) , Cd(II) , Ni(II) , Cu(II) сорбция реализуется как конкурентный процесс и при равенстве содержания функциональных групп в материале и начальных концентраций аналитов, и при условии избытка функциональных групп.

4. Оценена возможность селективного извлечения и определения Cu(II) с использованием полученных сорбционных материалов из растворов общей минерализации 35 г/л, содержащих эквимольные количества Co(II) , Cd(II) , Ni(II) . Пределы обнаружения Cu(II) (статический режим концентрирования), рассчитанные по $3S$ -критерию, составляют 3.2 , 2.8 , 3.2 , 4.1 , 2.6 и 2.8 мкг / (50 мг сорбента) для Sil I, Sil II, Sil III, Sil IV, Sil V и Sil VI соответственно.

5. Рассчитаны значения максимальной емкости полученных сорбционных материалов по отношению к Pd(II), определены оптимальные условия его концентрирования в статическом и динамическом режимах. Оценена селективность извлечения Pd(II) из хлоридных растворов (pH 1) по отношению к Fe(III), Zn(II), Cu(II), Pb(II), Co(II), Ni(II) и Cd(II).

6. Изучено сорбционное извлечение Pd(II) из минерализатов, полученных при разложении вторичного сырья, в статическом и динамическом режимах. Показана возможность рентгенофлуоресцентного определения Pd(II) в концентрате, диапазон определяемых концентраций составил 5–25 мкг/ (50 мг сорбента), предел определения – 3.9, 4.8, 4.5, 4.8, 5.8, 3.7 мкг/(50 мг сорбента) для Sil I, Sil II, Sil III, Sil IV, Sil V и Sil VI соответственно (для статических условий).

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ

ААС – атомно-абсорбционная спектроскопия

ГСО – государственный стандартный образец

ИСП-АЭС – атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой

ИСП-ОЭС – оптическая эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой

ПАН – 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол

ПАР – 4-(2-пиридилазо)-резорцин

РФА – рентгенофлуоресцентный анализ

ТГ – термогравиметрия

ТМС – тетраметилсилан

ЭДТА – соль динатриевая этилендиамин-N,N,N',N' – тетрауксусной кислоты

ЭПР – электронный парамагнитный резонанс

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sigma-aldrich. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog>
2. Silicycle. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.silicycle.com/>
3. Айлер, Р. Химия кремнезема: растворимость, полимеризация, коллоидные и поверхностные свойства, биохимия / Р. Айлер. – М.: Мир. – 1982. – Ч. 1 – 416 с.
4. Айлер, Р. Химия кремнезема: растворимость, полимеризация, коллоидные и поверхностные свойства, биохимия / Р. Айлер. – М.: Мир. – 1982. – Ч. 2 – 712 с.
5. Лисичкин, Г. В. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии / Г. В. Лисичкин, Г. В. Кудрявцев, А. А. Сердан, [и др.]. – М.: Химия. – 1986. – 247 с.
6. Тертых, В. А. Химические реакции с участием поверхности кремнезема / В. А. Тертых, Л. А. Белякова. – К.: Наукова думка. – 1991. – 261 с.
7. Холин, Ю. В. Количественный физико-химический анализ комплексообразования в растворах и на поверхности химически модифицированных кремнеземов: содержательные модели, математические методы и их приложения / Ю. В. Холин. – Харьков: Фолио. – 2000. – 288 с.
8. Лисичкин, Г. В. Химия привитых поверхностных соединений / Г. В. Лисичкин, А. Ю. Фадеев, А. А. Сердан, [и др.]. – М.: Физматлит. – 2003. – 592 с.
9. Чукин, Г. Д. Химия поверхности и строение дисперсного кремнезёма / Г. Д. Чукин. – М.: Типография Паладин, ООО «Принта». – 2008. – 172 с.
10. Terada, Kikuo. Preconcentration of trace elements by sorption // Analytical Science. – 1991. – V.7. – P.187 – 198.

11. Moors, M. Analyte isolation by solid phase classification and recommended practices extraction (SPE) on silica-bonded phases / M. Moors, D. L. Massart, R. D. McDowall // *Pure and Appl. Chem.* – 1994. – V.66. – №2. – P.277 – 304.

12. Biernat, Jan F. Complexing and chelating agents immobilized on silica gel and related materials and their application for sorption of inorganic species / Jan F. Biernat, Piotr Konieczka // *Separation and Purification Methods.* – 1994. – V.23. – №2. – P.77 – 348.

13. Воронков, М. Г. Кремнеорганические ионообменные и комплексообразующие сорбенты (обзор) / М. Г. Воронков, Н. Н. Власова, Ю. Н. Пожидаев // *Журнал прикладной химии.* – 1996. – Т.69. – С.705 – 718.

14. Impens, N. R. E. N. Silylation of micro-, meso- and non-porous oxides: a review / N. R. E. N. Impens, P. van der Voort, E. F. Vansant // *Microporous and mesoporous materials.* – 1999. – V.28. – P.217 – 232.

15. Price, Peter M. Modified silicas for clean technology / Peter M. Price, James H. Clark, Duncan J. Macquarrie // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 2000. – P.101 – 110.

16. Voronkov, M. G. Organosilicon ion-exchange and complexing adsorbents / M. G. Voronkov, N. N. Vlasova, Yu. N. Pozhidaev // *Applied organometallic chemistry.* – 2000. – V.14. – P.287 – 303.

17. Sharma, R. K. Analysis of Trace Amounts of Metal Ions Using Silica-Based Chelating Resins: A Green Analytical Method / R. K. Sharma, S. Mittal, M. Koel // *Critical Reviews in Analytical Chemistry.* – 2003. – V.33. – P.183 – 197.

18. Jal, P. K. Chemical modification of silica surface by immobilization of functional groups for extractive concentration of metal ions / P. K. Jal, S. Patel, B. K. Mishra // *Talanta.* – 2004. – V.62. – P.1005 – 1028.

19. Zougagh, M. Chelating sorbents based on silica gel and their application in atomic spectrometry / M. Zougagh, J. M. Cano Pavon, A. Garcia de Torres // *Analytical and Bioanalytical chemistry.* – 2005. – V.381. – P.1103 – 1113.

20. Dash, Sukalyan. Organically modified silica: Synthesis and applications due to its surface interaction with organic molecules / Sukalyan Dash, Soumyashri Mishra, Sabita Patel, Bijay K. Mishra // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2008. – V.140. – P.77 – 94.

21. Derya, Kara. Modified silica gels and their use for the preconcentration of trace elements / Derya Kara, Andrew Fisher // *Separation and Purification Reviews*. – 2012. – V.41. – №4. – P.267 – 317.

22. Власова, Н. Н. Кремнийорганические ионообменные и комплексообразующие сорбенты / Н. Н. Власова, Е. Н. Оборина, О. Ю. Григорьева, М. Г. Воронков // *Успехи химии*. – 2013. – Т.82. – С.449 – 464.

23. Sierra, Isabel. Heavy metal complexation on hybrid mesoporous silicas: an approach to analytical applications / Isabel Sierra, Damia.n Perez-Quintanilla // *Chem Soc Rev*. – 2013. – V.42. – P.3792 – 3807.

24. Pujari, Sidharam P. Covalent surface modification of oxide surface / Sidharam P. Pujari, Luc Scheres, Antonius T.M. Marcelis, Han Zuilhof // *Angew. Chem. Int. Ed*. – 2014. – V.53. – P.2 – 36.

25. Буйко, Е. В. Применение силикагелей, химически модифицированных серу- и азотсодержащими группами, для сорбционного концентрирования и сорбционно-спектроскопического определения благородных и цветных металлов: дис. Кандидата химических наук: 02.00.02 / Буйко Елена Васильевна. – Красноярск. – 2005. – 205 с.

26. Лосев, В. В. Кремнеземы, химически модифицированные серосодержащими группами, для концентрирования, разделения и определения благородных и цветных металлов: автореф. дис. Доктора химических наук: 02.00.02 / Лосев Владимир Николаевич. – Томск. – 2007. – 43 с.

27. Карпюк, Л. А. Алкоксильные производные гуминовых веществ: синтез, строение и сорбционные свойства: дис. Кандидата химических наук: 02.00.02 / Карпюк Леонид Александрович. – Москва. – 2008. – 187 с.

28.Метелица, С. И. Сорбционно-люминесцентное определение благородных металлов с использованием реагентов, ковалентно и нековалентно закрепленных на поверхности силикагеля: автореф. дис. Кандидата химических наук: 02.00.02 / Метелица Сергей Игоревич. – Томск. – 2009. – 20 с.

29.Скорых, Т. В. Химико-аналитические свойства иммобилизованных бензазолформазанов и их применение в твердофазно-спектроскопических и тест-методах: дис. Кандидата химических наук: 02.00.02 / Скорых Татьяна Владимировна. – Воронеж. – 2009. – 165 с.

30.Тихомирова, Т. И. Неорганические оксиды, модифицированные органическими реагентами, для концентрирования и разделения ионов элементов и органических соединений: дис. Доктора химических наук: 02.00.02 / Тихомирова Татьяна Ивановна. – Москва. – 2011. – 361 с.

31.Буйко, О. В. Кремнеземы, модифицированные производными хромотроповой кислоты, и фитосорбенты для концентрирования при определении ионов металлов: автореф. дис. Кандидата химических наук: 02.00.02 / Буйко Ольга Васильевна. – Томск. – 2012. – 22 с.

32.Опенько, В. В. Новые функционализированные силикагели для сорбционно-спектроскопических методов определения тяжелых металлов: автореф. дис. Кандидата химических наук: 02.00.02 / Опенько Виктор Владимирович. – Краснодар. – 2014. – 22 с.

33.Mahmoud, M. Aspects of surface modification, structure characterization, thermal stability and metal selectivity properties of silica gel phases-immobilized-amine derivatives / M. Mahmoud, M. El-Essawi, S. Kholeif, E. Fathalla // *Analytical Chimica Acta* – 2004. – V. 525 – P. 123 – 132.

34.Tong, A. Selective preconcentration of Au(III), Pt(IV) and Pd(II) on silica gel modified with γ -aminopropyltriethoxsilane / A. Tong, Y. Akama // *Analytica Chimica Acta* – 1990. – V. 230. – P. 179 – 181.

35.Espinola, J. Chemisorption of Cu^{II} and Co^{II} chlorides and β -diketonates on silica gel functionalized with / J. Espinola, S. Olivera, W. Lemus, [at al.] // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* – 2000. – V. 166. – P. 45 – 50.

36.Erdem, A. Synthesis of aminopropyl triethoxysilane-functionalized silica and its application in speciation studies of vanadium(IV) and vanadium(V) / A. Erdem, T. Shahwan, A. Cagir, A. Eroglu // *Chemical Engineering Journal* – 2011. – V. 174. – P. 76 – 85.

37.Cestari, A. R. The removal of anionic dyes from aqueous solution in the presence of anionic surfactant using aminopropylsilica – A kinetic study / A. R. Cestari, Eunice F. S. Vieira, Glaucia S. Vieira, Luis E. Almeida // *Journal of Hazardous Materials* – 2006. – V. 138. – P. 133 – 141.

38.Cestari, A. R. Interaction of anionic dyes with silica-aminopropyl 1. A quantitative multivariate analysis of equilibrium absorption and adsorption Gibbs free energies / A. R. Cestari, Eunice F. S. Vieira, Esdras S. Siliva // *Journal of Colloid and interface Science.* – 2006. – V. 297. – P. 22 – 30.

39.Leal, O. Reversible adsorption of carbon dioxide on amine surface-bonded silica gel / O. Leal, C. Bolivar, C. Ovalles, [at al.] // *Inorganica Chimica Acta* – 1995. – V. 240. – P. 183 – 189.

40.Vrancken, K.C. Surface modification of silica gels with aminoorganosilanes / K. C. Vrancken, K. Possemiers, P. Van Der Voort, E. F. Vansat // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* – 1995. – V. 98 – P. 235 – 241.

41.Etienne, M. Analytical investigation of the chemical reactivity and stability of aminopropyl-grafted silica in aqueous medium / M. Etienne, A. Walcarius // *Talanta* – 2003. – V. 59. – P. 1173 – 1188.

42.Ince, H. Sorption and preconcentration of copper and cadmium on silica gel modified with 3-aminopropyltriethoxysilane / H. Ince, S. Akman, U.Koklu // *Fresenius J Anal Chem* – 1992. – V. 342. – P. 560 – 562.

43. Akman, S. Determination of Some Trace Elements in Sea-water by Atomic Absorption Spectrometry After Concentration With Modified Silicas / S. Akman, H. Ince, U. Koklu // *Journal of analytical atomic spectrometry* – 1992. – V. 7. – P. 187 – 189.

44. Saglam, O. Atomic Absorption Spectrometric Determination of Cobalt and Nickel After Preconcentration by the Application of Chelate Absorption on Amino-Modified Silica-Gel / O. G. Saglam, U. Koklu // *Journal of trace and microprobe techniques* – 2003. – V. 21. – P. 249 – 257.

45. Tokman, N. Solid-phase extraction of bismuth, lead and nickel from seawater using silica gel modified with 3-aminopropyltriethoxysilane filled in a syringe prior to their determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry / N. Tokman, S. Akman, M. Ozcan // *Talanta* – 2003. – V. 59. – P. 201 – 205.

46. Ekinici, C. Determination of vanadium, manganese, silver and lead by graphite furnace atomic absorption spectrometry after preconcentration on silica-gel modified with 3-aminopropyltriethoxysilane / C. Ekinici, U. Koklu // *Spectrochimica Acta* – 2000. – V. 55. – P. 1491 – 1495.

47. Hicks, J. C. Assessing site-isolation of amine groups on aminopropyl-functionalized SBA-15 silica materials via spectroscopic and reactivity probea / J. C. Hicks, R. Dabestani, A. C. Buchanan, C. W. Jones // *Inorganica Chimica Acta* – 2008. – V. 361. – P. 3024 – 3032.

48. Yoshitake, H. Highly-controlled synthesis of organic layers on mesoporous silica: their structure and application to toxic ion adsorptions / H. Yoshitake // *New J. Chem.* – 2005. – V. 29. – P. 1107 – 1117.

49. Lombardo, M. V. Aminopropyl-modified mesoporous silica SBA-15 as recovery agents of Cu(II)-sulfate solution: Adsorption efficiency, functional stability and reusability aspects / M. V. Lombardo, M. Videla, A. Calvo, [at al]. // *Journal of Hazardous Materials* – 2012. – V. 223 – 224. – P. 53 – 62.

50. Ebrahimzadeh, H. Extraction of trace amounts of silver on various amino-functionalized nanoporous silicas in real samples / H. Ebrahimzadeh, N. Shekari, N. Tavassoli, [at al]. // *Microchim. Acta.* – 2010. – V. 170. – P. 171 – 178.

51. Saad, R. Adsorption of phosphate and nitrate anions on ammonium-functionalized mesoporous silicas / R. Saad, S. Hamoudi, K. Belkacemi // *Journal Porous Mater.* – 2008. – V. 15 – P. 315 – 323.

52. Hamoudi, S. Adsorption of nitrate and phosphate ions from aqueous solutions using organically-functionalized silica materials: Kinetic modeling / S. Hamoudi, K. Belkacemi // *Fuel.* – 2013. – V. 110 – P. 107 – 113.

53. XiaoLiang, W. Mesoporous silica SBA-15 Functionalized with phosphonate and amino groups for uranium uptake / W. XiaoLiang, Y. LiYong, W. YanFei, [at al]. // *Nuclear Fuel Cycle Chemistry.* – 2012. – V. 55. – P. 1705 – 1711.

54. Blith, L. Functionalized silicas: Structural characteristics and adsorption of Cu(II) and Pb(II) / L. Blitz, J. Blitz, V. Gun'ko, D. Sheeran // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspect.* – 2007. – V. 307. – P. 83 – 92.

55. Kvitek, R. J. The effect of ethylenediamine vs. Glycidoxo side-chains on the reactivity of organosilanes toward silica surfaces / R. J. Kvitek, M. W. Watson, J. F. Evans, P. W. Carr // *Analytica Chimica Acta.* – 1981. – V. 129. – P. 269 – 272.

56. Field, R. S. Quantitative photoacoustic spectrometry determination of Copper(II) and Iron(III) Complexed on Modified Silica Gel Samples / R. S. Field, D. E. Leyden, R. S. Shreedhara Murthy // *Analytica Chimica Acta.* – 1986 – V. 186. – P. 123 – 130.

57. Burggraf, L. W. Photoacoustic studies of complexation of copper(II) with an ethylenediamine analog immobilized on silica gel / L. W. Burggraf, D. S. Kendall, D. E. Leyden, F. J. Pern // *Analytica Chimica Acta.* – 1981. – V. 129. – P. 19 – 27.

58. Airoidi, C. Adsorption of divalent cations on the silica-gel surface modified with N-(2-aminoethyl-3-aminopropyl) groups / C. Airoidi, Y. Gushikem, Jose G. P. Espinola // *Colloids and Surfaces.* – 1986 – V. 17. – P. 317 – 323.

59. Moraes, Sandra V. M. Use of 1,3-diaminepropane-3-propyl grafted onto a silica gel as a sorbent for flow-injection spectrophotometric determination of copper(II) in digests of biological materials and natural waters / Sandra V. M. de Moraes, J. L. Brasil, C. D. Milcharek, [et al.]. // *Spectrochimica Acta Part. B*. – 2005. – V. 62. – P. 398 – 406.

60. Fan, H.-T. Removal of arsenic(V) from aqueous solution using 3-[2-(2-aminoethylamino)ethylamino]propyl-trimethoxysilane functionalized silica gel adsorbent / H.-T. Fan, T. Sun, H.-B. Xu, [et al.]. // *Desalination*. – 2011. – V. 278. – P. 238 – 243.

61. Imamoglu, M. Determination of gold, palladium and copper by flame atomic adsorption spectrometry after preconcentration on silica gel modified with 3-(aminoethylamino) propyl group / M. Imamoglu, A. O. Aydin, M. S. Dundar // *Central European Journal of Chemistry*. – 2005. – V. 2. – P. 252 – 262.

62. Soliman, E. M. Synthesis and metalcollecting properties of mono, di, tri and tetramine based on silica gel matrix / E. M. Soliman // *Analytical Letters*. – 1997. – V. 30. – P. 1739 – 1751.

63. Ahmed, S. A. Novel route for silylation of silica gel and aliphatic amines immobilization based on microwave-assisted solvent free synthesis and their application for Cu(II) and Fe(III) removal from natural water samples / S. A. Ahmed, E. M. Soliman // *Journal of Environmental Science and Health*. – 2013. – V. 48. – P. 817 – 828.

64. Huang, X. Tris (2-aminoethyl) amine functionalized silica gel for solid-phase extraction and preconcentration of Cr(II), Cd(II) and Pb(II) from waters / X. Huang, X. Chang, Q. He, [et al.]. // *Journal of Hazardous Materials*. – 2008. – V. 157. – P. 154 – 160.

65. Tikhomirova, T. I. Sorption of noble-metal ions on silica with chemically bonded nitrogen-containing / T. I. Tikhomirova, V. I. Fadeeva, G. V. Kudryavtsev, [et al.]. // *Talanta*. – 1991. – V. 38. – P. 267 – 274.

66. Alothman, Z. A. Metal ion adsorption using polyamine-functionalized mesoporous materials prepared from bromopropyl-functionalized silica / Z. A. Alothman, A. W. Apblett // *Journal of Hazardous Materials*. – 2010. – V. 182. – P. 581 – 590.

67. Sivrikaya, S. Separation, Preconcentration, and Recovery of Pd(II) Ions using Newly Modified Silica Gel with Bis(3-Aminopropyl)Amine / S. Sivrikaya, H. Altundag, M. Zengin, M. Imamoglu // *Separation Science and Technology*. – 2011. – V. 46. – P. 2032 – 2040.

68. Imamoglu, M. Column Solid Phase Extraction of Copper and Nickel on Triethylenetetramine Bonded Silica Gel for their Atomic Absorption Spectrometric Determination / M. Imamoglu, V. Gunes // *Instrumentation Science and Technology*. – 2008. – V. 36 – P. 105 – 116.

69. Passos, C. G. Use of statistical design of experiment to evaluate the sorption capacity of 7-amine-4-azaheptylsilica and 10-amine-4-azadecylsilica for Cu(II), Pb(II), and Fe(III) adsorption / C. G. Passos, F. S. Ribaski, N. M. Simon, [et al] // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2006. – V. 302. – P. 396 – 407.

70. Moreira, C. W. Adsorption and Structure of MCl_2 ($M = Co^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+},$ and Hg^{2+}) Complex Species on a Chemically Modified Silica Gel Surface with 1,4-Diazabicyclo(2.2.2)Octane / W. C. Moreira, Y. Gushikem, O. R. Nascimento // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1992. – V. 150. – P. 116 – 120.

71. Jacques, R. A. Removal of Cu(II), Fe(III), and Cr(III) from Aqueous Solution by Aniline Grafted Silica Gel / R. A. Jacques, R. Bernardi, M. Caovila, [et al] // *Separation Science and Technology*. – 2007. – V. 42. – P. 591 – 609.

72. Bayen, S. P. Synthesis of novel aniline immobilized silica gel for the selective extraction of Cr(III) / S. P. Bayen, P. Chowdhury // *Desalination and Waters Treatment*. – 2013. – V. 52. – P. 1 – 10.

73.Sales, Jose A. A. The incorporation of propane-1,3-diamine into silylant epoxide group through homogeneous and heterogeneous routes / Jose A.A. Sales, Alexandre G. S. Prado, C. Airoidi // *Polyhedron*. – 2002. – V. 21. – P. 2647 – 2651.

74.Sales, Jose A. A. Calorimetric investigation of metal ion adsorption on 3-glycidoxypropyltrimethylsiloxane + propane-1,3-diamine immobilized on silica gel / Jose A. A. Sales, C. Airoidi // *Thermochimica Acta*. – 2005. – V. 427. – P. 77 – 83.

75.Нестеренко, П. Н. Комплексообразующие и кислотно-основные свойства силикагелей с привитыми олигоэтиленаминами / П. Н. Нестеренко, А. В. Иванов, Н. А. Галева, Дж. Б. Ч. Сеневириате // *Журнал аналитической химии* – 1998. – Т. 52. – С. 814 – 820.

76.Hadioui, M. Polyamine-substituted epoxy-grafted silica for aqueous metal recovery / M. Hadioui, M. O. Mecherri, R. Sipos, [at al]. // *Chemical Papers*. – 2011. – V. 65. – P. 855 – 862.

77.Atia, A. A. Effect of amine type modifier on the uptake behaviour of silica towards mercury(II) in aqueous solution / A. A. Aita, A. M. Donia, Waheeba A. Al-Amrani // *Desalination*. – 2009. – V. 246. – P. 257 – 274.

78.Jr, M. A. M. Useful aminoalcohol molecules incorporated in an epoxide silylating agent for silica organofunctionalization and thermodynamics of copper removal / M. A. M. Jr, Fernando J. V. E. Olivera, J. A. A. Sales, C. Airoidi // *New Journal of Chemistry*. – 2009. – V. 33. – P. 1038 – 1046.

79.Arakaki, Luiza N. H. Silica gel ethyleneimine and its adsorption capacity for divalent, Pd, Cd, and Hg / Luiza N. H. Arakaki, Vera L. S. Augusto Filha, Kaline S. de Sousa // *Thermochimica Acta*. – 2006. – V. 440. – P. 176 – 180.

80.Arakaki, Luiza N. H. Sequestration of Cu(II), Ni(II), and Co(II) by ethyleneimine immobilized on silica / Luiza N. H. Arakaki, Ana Paula M. Alves, Edson C. da Silva Filho, [at al]. // *Thermochimica Acta*. – 2007. – V. 453. – P. 72 – 74.

81.Chen, D. Chitosan modified ordered mesoporous silica as micro-column packing materials for on-line flow injection-inductively coupled plasma optical emission spectrometry determination of trace heavy metals in environmental waters samples / D. Chen, B. Hu, C. Huang // *Talanta*. – 2009. – V. 78. – P. 491 – 497.

82.Reuter, A. Chemical modification of silica surfaces / A. Reuter, K. Heger, M. Uhlig, [at al]. // *Fresenius J Anal Chem*. – 1994. – V. 349. – P. 219 – 221.

83.Appiah-Kubi, G. Functionalization of silica surface using Chan-Lam coupling / G. Appiah-Kubi, K. Seaton, A.Vasiliev // *Tetrahedron Letters*. – 2014. – V. 55. – P. 2722 – 2726.

84.Nondek, L. Liquid chromatography of aromatic hydrocarbons on a chemically bonded stationary phase of the charge-transfer type / L. Nondek, J. Malek // *Journal of Chromatography*. – 1978. – V. 155. – P. 187 – 190.

85.Швец, А. Н. Адсорбция ртути(II) из разбавленных растворов на поверхности органокремнеземов / А. Н. Швец, Л. А. Белякова // *Украинский химический журнал*. – 2008. – Т. 74. – С. 3 – 7.

86.Vallant, R. M. Development and Application of C60-Fullerene Bound Silica for Solid-Phase Extraction of Biomolecules / R. M. Vallant, Z. Szabo, S. Bachmann, [at al]. // *Analytical Chemistry*. – 2007. – V. 79. – P. 8144 – 8153.

87.Nomura, A. Acylation of Aminopropyl-Bonded Silica Gel for Liquid Chromatography / A. Nomura, J. Yamada, K. Tsunoda // *Analytical Sciences*. – 1983. – V. 3. – P. 209 – 212.

88.Venkatesan, K. A. Extraction of uranium by amine, amide and benzamide grafted covalently on silica gel / K. A. Venkatesan, V. Sukumaran, M. P. Antony, P. R. Vasudeva Rao // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 2004. – V. 260. – P. 443 – 450.

89.Jaroniec, C. P. Adsorption and Thermogravimetric Studies of Silica-Based Amide Bonded Phases/ C. P. Jaroniec, R. K. Gilpin, M. Jaroniec // *J. Phys. Chem*. – 1997. – V. 101. – P. 6861 – 6866.

90.Холин, Ю. В. Протолитические свойства бензоилфенилгидроксиламина, привитого на поверхности кремнезема / Ю. В. Холин, И. В. Христенко, Д. С. Коняев // Журнал Физической Химии – 1997. – Т. 71. – С. 517 – 520.

91.Seshardi, T. Preparation, Properties and Application on Immobilized Chelates having β -Diketone Functional Groups / T. Seshardi, A. Kettrup // Fresenius Z. Anal. Chem. – 1979. – V. 296. – P. 247 – 252.

92.Leyden, D. E. Fourier Transform Infrared Spectrometry, Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Spectrometry, and Photoacoustic Spectroscopy of a Silica-Immobilized Ligand / D. E. Leyden, D. S. Kendall, L. W. Burggraf, [et al]. // Analytical Chemistry. – 1982. – V. 54. – P. 101 – 105.

93.Fryxell, G. E. Design and synthesis of chelating diamide sorbents for the separation of lanthanides/ G. E. Fryxell, W. Chouyyok, R. D. Rutledge // Inorganic Chemistry Communication. – 2011. – V. 14. – P. 971 – 974.

94.Zhang, L. Determination of trace metals in natural samples by ICP-OES after preconcentration on modified silica gel and on modified silica nanoparticles / L. Zhang, Y. Zhai, X. Chang, [et al]. // Microchim Acta. – 2009. – V. 165. – P. 319 – 327.

95. Basiuk, V. A. Gas-phase synthesis, properties and some applications of acylamide stationary phase for high-performance liquid chromatography / V. A. Basiuk, A. A. Chuiko // Journal of chromatography. – 1990. – V. 521. – P. 29 – 42.

96.Basiuk, V.A. Gas-phase acylation of aminopropyl-silica gel in the synthesis of some chemically bonded silica materials for analytical applications / V. A. Basiuk, E. G. Khil'chevskaya // Analytica Chimica Acta. – 1991. – V. 255. – P. 197 – 205.

97.Wang, M. Dynamic adsorption behavior and mechanism of transition metal ions on silica gels functionalized with hydroxyl- or amino-terminated polyamines / M. Wang, R. Qu, C. Sun, [et al]. // Chemical Engineering Journal. – 2013. – V. 221. – P. 264 – 274.

98. Wu, X. Z. Preparation of dendrimer-like polyamidoamine immobilized silica gel and its application to online preconcentration and separation palladium prior to FAAS determination / X. Z. Wu, P. Liu, Q. S. Pu, [et al.]. // *Talanta*. – 2004. – V. 62. – P. 918 – 923.

99. Niu, Y. Adsorption of Pb(II) from aqueous solution by silica-gel supported hyperbranched polyamidoamine dendrimers / Y. Niu, R. Qu, C. Sun, [et al.]. // *Journal of Hazardous Materials*. – V. 244 – 245. – P. 276 – 286.

100. Qu, R. Syntheses, characterization, and adsorption properties for metal ions of silica-gel functionalized by ester- and amino-terminated dendrimer-like polyamidoamine polymer / R. Qu, Y. Niu, C. Sun, [et al.]. // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2006. – V. 97. – P. 58 – 65.

101. Qu, R. Adsorption kinetics and equilibrium of copper from ethanol fuel on silica-gel functionalized with amino-terminated dendrimer-like polyamidoamine polymers / R. Qu, C. Sun, F. Ma, [et al.]. // *Fuel*. – 2012 – V. 92. – P. 204 – 210.

102. Ohshima, K. Preconcentration of Trace Metal Ions by Ethylenediaminetriacetate-Bonded Silica / K. Ohshima, H. Watanabe, K. Haraguchi // *Analytical sciences*. – 1986. – V. 2. – P. 131 – 135.

103. Hirayama, K. X-ray fluorescence analysis of trace metals by adsorption to the chelating functional group immobilized silica gel. / K. Hirayama, N. Unohara // *Bunseki Kagaku*. – 1980. – V. 29. – №. 7. – P. 452 – 457.

104. Ezzeddine, Z. Divalent heavy metals adsorption onto different types of EDTA-modified mesoporous materials: Effectiveness and complexation rate / Z. Ezzeddine, I. Batonneau-Gener, Y. Pouilloux, [et al.]. // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2015. – V. 212. – P. 125 – 136.

105. Shiraishi, Y. Separation of transition metals using inorganic adsorbents modified with chelating ligands / Y. Shiraishi, G. Nishimura, T. Hirai, I. Komasaawa // *Industrial & engineering chemistry research*. – 2002. – V. 41. – №. 20. – P. 5065 – 5070.

106. Repo, E. Removal of Co (II) and Ni (II) ions from contaminated water using silica gel functionalized with EDTA and/or DTPA as chelating agents / E. Repo, T. A. Kurniawana, J. K. Warchol, M. E. T. Sillanpaa // *Journal of hazardous materials*. – 2009. – V. 171. – №. 1. – P. 1071 – 1080.
107. Dey, R. Designed pendant chain covalently bonded to silica gel for cation removal / R.K. Dey, C. Airoidi // *Journal of hazardous materials*. – 2008. – V. 156. – №. 1. – P. 95 – 101.
108. Bonn, G. Ion chromatography of transition metals on an iminodiacetic acid bonded stationary phase / G. Bonn, S. Reiffenstuhl, P. Jandik // *Journal of Chromatography A*. – 1990. – V. 499. – P. 669 – 676.
109. Barbette, F. Extraction of uranyl ions from aqueous solutions using silica-gel-bound macrocycles for alpha contaminated waste water treatment / F. Barbette, F. Rascalou, H. Chollet, [at al.]. // *Analytica Chimica Acta*. – 2004. – V. 502. – №. 2. – P. 179 – 187.
110. Li, X. Silica based iminodiacetic acid functionalized adsorbent for Ni hydrometallurgical extraction of nickeliferous laterite / X. Li, B. Li, S. Wu, [at al.]. // *AIChE Journal*. – 2012. – V. 58. – №. 12. – P. 3818 – 3824.
111. Suzuki, T. M. Preparation and metal-adsorption properties of silica-based adsorbent functionalized with iminodiacetic acid / T. M. Suzuki, O. Itabashi, T. Goto, [at al.]. // *Analytical sciences*. – 1986. – V. 2. – №. 4. – P. 391 – 392.
112. Zaitseva, N. Chromium (VI) removal via reduction–sorption on bi-functional silica adsorbents / N. Zaitseva, V. Zaitsev, A. Walcarius // *Journal of hazardous materials*. – 2013. – V. 250. – P. 454 – 461.
113. Hara, S. Liquid chromatographic resolution of enantiomers on normal-phase chiral amide-bonded silica gel: retentions of optically active α -amino acid derivatives on N-acyl homologues of l-valylaminopropylsilanized silica phases / S. Hara, A. Dobashi // *Journal of Chromatography A*. – 1979. – V. 186. – P. 543 – 552.

114. Watanabe, N. FT-IR spectroscopy of chemically bonded silica gel for high performance liquid chromatography / N. Watanabe // *Chemistry Letters*. – 1981. – V. 10. – №. 10. – P. 1373 – 1376.
115. Люблинская, Л. А. Твердофазный синтез биоспецифического сорбента для аминопептидаз / Л. А. Люблинская, М. П. Юсупова, Т. И. Ваганова, [и др.]. // *Биоорганическая химия*. – 1984. – Т. 10. – №. 11. – С.1490 – 1495.
116. Полонская, И. Н. Химическая иммобилизация некоторых α -аминокислот на кремнеземе / И. Н. Полонская, Л. А. Белякова, В. А. Тертых // *Украинский химический журнал*. – 1989. – Т. 55. – №. 11 – P. 1145 – 1149.
117. Gubitz, G. Direct separation of amino enantiomers by high performance ligand exchange chromatography on chemically bonded chiral phases / G. Gubitz, F. Juffmann, W. Jellenz // *Chromatographia*. – 1982. – V. 16. – P. 103 – 106.
118. Нестеренко, П. Н. Ионообменные свойства силикагеля с ковалентно закрепленным гистидином / П. Н. Нестеренко, П. А. Кебец // *Журн. аналит. химии*. – 2007. – Т. 62. – №. 1. – С.6 – 12.
119. Nesterenko, P. N. Application of amino acid-bonded silicas as ion exchangers for the separation of anions by single-column ion chromatography / P. N. Nesterenko // *Journal of Chromatography A*. – 1992. – V. 605. – №. 2. – P. 199 – 204.
120. Elefterov, A. I. Ion-exchange properties of glutamic acid-bonded silica / A. I. Elefterov, M. G. Kolpachnikova, P. N. Nesterenko, O. A. Shpigun // *Journal of Chromatography A*. – 1997. – V. 769. – №. 2. – P. 179 – 188.
121. Gaida, A. V. Affinity chromatography of human thrombin on modified silica / A. V. Gaida, V. A. Monastyrskii, Y. V. Magerovskii, [at al.]. // *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications*. – 1988. – V. 424. – P. 385 – 391.

122. Малиновский, В. А. Кремнеземы с химически привитыми энантиомерами α -аминокислот / В. А. Малиновский, С. М. Староверов, Г. В. Лисичкин // Журнал общей химии. – 1985. – Т. 55. – №. 12. – С. 2767 – 2772.

123. Nesterenko, P. N. Silica bonded L hydroxyproline and its application to the separation of inorganic anions / P. N. Nesterenko // Journal of High Resolution Chromatography. – 1991. – V. 14. – №. 11. – P. 767 – 768.

124. Nesterenko, P. N. Selectivity of chemically bonded zwitterion-exchange stationary phases in ion chromatography / P. N. Nesterenko, A. I. Elefterov, D. A. Tarasenko, O. A. Shpigun // Journal of Chromatography A. – 1995. – V. 706. – №. 1. – P. 59 – 68.

125. Зайцев, В. Н. Синтез и строение привитого слоя кремнеземов, химически модифицированных аминокислотами / В. Н. Зайцев, Л. С. Василик, Дж. Эванс, А. Броу // Известия академии наук. Серия химическая. – 1999. – №. 12. – С. 2340 – 2345.

126. Костенко, Л. С. Химико-аналитические свойства силикагеля, модифицированного аминокислотами / Л. С. Костенко, С. А. Ахмедов, В. Н. Зайцев // Методы и объекты химического анализа. – 2006. – Т. 1. – №. 2. – С. 116 – 122.

127. Холин, Ю. В. Количественный физико-химический анализ равновесий в адсорбционных слоях кремнеземов с привитыми аминокислотами и аминокислотами / Ю. В. Холин, С. А. Мерный // Журн. физич. химии. – 1995. – Т. 69. – №. 6. – С. 1053 – 1060.

128. Airoidi, C. Synthesis, characterization, chemisorption and thermodynamic data of urea immobilized on silica / C. Airoidi, M. C. Santos // Journal of Materials Chemistry. – 1994. – V. 4. – №. 9. – P. 1479 – 1485.

129. Vivero-Escoto, J. L. Organo-functionalized mesoporous silicas for efficient uranium extraction / J. L. Vivero-Escoto, M. Carboni, C. W. Abney, W. Lin // Microporous and Mesoporous Materials. – 2013. – V. 180. – P. 22 – 31.

130. Prado, A. G. S. The pesticide 3-(3, 4-dichlorophenyl)-1, 1-dimethylurea (Diuron) immobilized on silica gel surface / A. G. S. Prado, C. Airoidi // *Journal of colloid and interface science.* – 2001. – V. 236. – №. 1. – P. 161 – 165.
131. Tu, Z. Silica gel modified with 1-(2-aminoethyl)-3-phenylurea for selective solid-phase extraction and preconcentration of Sc (III) from environmental samples / Z. Tu, Z. Hu, X. Chang, [et al.]. // *Talanta.* – 2010. – V. 80. – №. 3. – P. 1205 – 1209.
132. Duliere, E. Novel phosphinite-ruthenium (II) complexes covalently bound on silica: Synthesis, characterization, and catalytic behavior versus oxidation reactions of alcohols into aldehydes / E. Dulière, M. Devillers, J. Marchand-Brynaert // *Organometallics.* – 2003. – V. 22. – №. 4. – P. 804 – 811.
133. Ghaedi, M. Solid phase extraction of heavy metals on chemically modified silica-gel with 2-(3-silylpropylimino) methyl-5-bromophenol in food samples / M. Ghaedi, M. Montazerzohori, A. Hekmati, M. Roosta // *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* – 2013. – V. 93. – №8. – P. 843 – 857.
134. Venkatesh, G. Silica gel loaded with o-dihydroxybenzene: design, metal sorption equilibrium studies and application to metal enrichment prior to determination by flame atomic absorption spectrometry / G. Venkatesh, A. Singh, B. Venkataramani // *Microchim Acta.* – 2004. – V. 144. – P. 233 – 241.
135. Venkatesh, G. Enrichment and flame atomic absorption spectrometric determination of palladium using chelating matrices designed by functionalizing Amberlite XAD-2/16 and silica gel / G. Venkatesh, A. Singh // *Microchim Acta.* – 2007. – V. 159. – P. 149 – 155.
136. Ракитская, Т. Комплексы 3d-металлов с иммобилизованными на аэросиле 2-гидрокси-3-метоксибензальминпропилом и 4-гидрокси-3-метоксибензальминпропилом при разложении озона / Т. Ракитская, А. Бандурко, А. Труба, [и др.]. // *Журнал общей химии.* – 2006. – Т. 76. – Вып. 8. – С. 1320 – 1325.

137. Ozcelik, G. Chemical modified silica gel with N-(2-aminoethyl)-salicylaldehyde for simultaneous solid phase extraction and preconcentration of Cu(II), Ni(II), Cd(II) and Zn(II) in waters / G. Ozcelik, M. Imamoglu, S. Z. Yildiz, D. Kara // *Water Air Soil Pollut.* – 2012. – V. 223. – P. 5391 – 5399.

138. Chang, X. Silica gel-immobilized-vanillin derivatives as selective solid-phase extractants for determination of chromium (III) in environmental samples by ICP-OES / X. Chang, Z. Li, Y. Cui, [at al.]. // *Microchemical Journal.* – 2008. – V. 90 – P. 71 – 76.

139. Soliman, E. M. Synthesis, characterization and structure effects on selectivity properties of silica gel covalently bonded diethylenetriamine mono- and bis-salicylaldehyde and naphthaldehyde Schiff's bases towards some heavy metal ions / E. M. Soliman, M. E. Mahmoud, S. A. Ahmed // *Talanta.* – 2001. – V. 54. – P. 243 – 253.

140. Zhang, Y. Comparison of synthesis of chelating resin silica-gel-supported diethylenetriamine and its removal properties for transition metal ions / Y. Zhang, R. Qu, Changmei Sun, [at al.]. // *Journal of Hazardous Materials.* – 2009. – V. 163. – P. 127 – 135.

141. Cui, Y. Chemically modified silica gel with p-dimethylaminobenzaldehyde for selective solid-phase extraction and preconcentration of Cr(III), Cu(II), Ni(II), Pb(II) and Zn(II) by ICP-OES / Y. Cui, X. Chang, X. Zhu, [at al.]. // *Microchemical Journal.* – 2007. – V. 87. – P. 20 – 26.

142. Sharma, R. Chemically modified silica gel with 1-{4-[(2-hydroxybenzylidene)amino]phenyl}ethanon: synthesis, characterization and application as an efficient and reusable solid phase extractant for selective removal of Zn(II) from mycorrhizal treated fly-ash samples / R. Sharma, A. Puri, A. Kumar, [at al.]. // *Journal of Environmental Sciences.* – 2013. – V. 25. – № 6. – P. 1252 – 1231.

143. Kir, E. Synthesis, characterization, and sorption properties of silica gel-immobilized Schiff base derivatives / E. Kir, M. Celic, G. Sevinc, [at al.]. // *Desalination and Water Treatment*. – 2014. – V. 52. – №32 – 34. – P. 6530 – 6541.
144. Zhu, X. Solid-phase extraction of trace Cu(II), Fe(III) and Zn(II) with silica gel modified with curcumin from biological and natural water samples by ICP-OES / X. Zhu, X. Chang, Y. Cui, [at al.]. // *Microchemical Journal*. – 2007. – V. 86. – P. 189 – 194.
145. Rykowska, I. Extraction of copper ions using silica gel with chemically modified surface / I. Rykowska, W. Wasiak, J. Byra // *Chemical Papers*. – 2008. – V. 62. – № 3. – P. 255 – 259.
146. Rykowska, I. Chemically modified silica gel for selective solid-phase extraction and preconcentration of heavy metal ions / I. Rykowska, W. Wasiak // *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. – 2011. – V. 91. – № 15. – P. 1466 – 1476.
147. Rykowska, I. A stir-bar sorptive extraction coating based on chemically bonded silica for the analysis of polar organic compounds and heavy metal ions / I. Rykowska, W. Wasiak // *Mendeleev Commun.* – 2013. – V. 23. – P. 88 – 89.
148. Ngeontae, W. Chemically modified silica gel with aminothioamidoanthraquinone for solid phase extraction and preconcentration of Pb(II), Cu(II), Ni(II), Co(II) and Cd(II) / W. Ngeontae, W. Aeungmaitrepirom, Th. Tuntulani // *Talanta*. – 2007. – V. 71. – P. 1075 – 1082.
149. Alghanmi, R. ICP-OES determination of trace metal ions after preconcentration using silica gel modified 1, 2-dihydroxyanthraquinone / R. Alghanmi // *E-Journal of Chemistry*. – 2012. – V. 9. – № 2. – P. 1007 – 1016.
150. Mahmoud, M. Comparison of metal sorption properties of three silica gel phases – physically adsorbed and chemically immobilized – 1-aminoanthraquinone / M. Mahmoud // *Analytical Letters*. – 2002. – V. 35. – № 7. – P. 1251 – 1267.

151. Mohamad, Ali A.S. Batch adsorption study for the extraction of silver ions by hydrazine compounds from aqueous solution / Ali A. S. Mohamad, N. A. Razak, I. A. Rahman // *The Scientific World Journal*. – 2012. – 10p.
152. Hatay, I. Silica gel functionalized with 4-phenylacetophynone 4-aminobenzoylhydrazone: Synthesis of a new chelating matrix and its application as metal ion collector / I. Hatay, R. Gup, M. Ersöz // *Journal of Hazardous Materials*. – 2008. – V.150. – P.546 – 553.
153. Gubbuk, H. Synthesis, characterization, and sorption properties of silica gel-immobilized Schiff base derivative / H. Gubbuk, R. Gup, M. Ersoz // *Colloid and Interface Science*. – 2008. – V.320. – P.376 – 382.
154. Gubbuk, H. Adsorption of Cu(II) onto silica gel-immobilized Schiff base derivative / H. Gubbuk, R. Gup, H. Kara, M. Ersoz // *Desalination*. – 2009. – V.249. – P.1243 – 1248.
155. Gubbuk, I. Immobilization of oxime derivative on silica gel for the preparation of new adsorbent / I. Gubbuk, I. Hatay, A. Coskun, M. Ersoz // *Journal of Hazardous Materials*. – 2009. – V.172. – P.1532 – 1537.
156. Xie, Y. Fabrication of fibrous amidoxime-functionalized mesoporous silica microsphere and its selectivity adsorption property for Pb^{2+} in aqueous solution / Y. Xie, J. Wang, M. Wang, X. Ge // *Journal of Hazardous Materials*. – 2015. – V. 297. – P. 66 – 73.
157. Chen, J. Preparation of silica gel supported amidoxime adsorbents for selective adsorption of Hg(II) from aqueous solution / J. Chen, R. Qu, Y. Zhang, [at al.]. // *Chemical Engineering Journal*. – 2012. – V. 2009. – P. 235 – 244.
158. Иванов, В. М. Гетероциклические азотсодержащие азосоединения / В. М. Иванов – М.: Наука. – 1982. – 230 с.
159. Anderson, B. R. G. Heterocyclic azo dyestuffs in analytical chemistry: a review / B. R. G. Anderson, G. Nickless // *Analyst*. – 1967. – V. 92. – P. 207 – 238.

160. Mahmoud M. E. Silica gel-immobilized eriochrome black-t as a potential solid phase extractor for zinc (II) and magnesium (II) from calcium (II) / M. E. Mahmoud // *Talanta*. – 1997. – V. 45. – P. 309 – 315.

161. Sadeghi S. Solid phase extraction using silica gel functionalized with sulfasalazine for preconcentration of uranium (VI) ions from water samples / S. Sadeghi, E. Sheikhzadeh // *Microchim. Acta*. – 2008. – V. 163. – P. 313 – 320.

162. Mahmoud, M. Selective solid phase extraction and pre-concentration of heavy metals from seawater by physically and chemically immobilized 4-amino-3-hydroxy-2-(2-chlorobenzene)-azo-1-naphthalene sulfonic acid silica gel / M. Mahmoud, A. A. Soayed, O. F. Hafez // *Microchim. Acta*. – 2003. – V. 143. – P. 65 – 70.

163. Mahmoud, M. Study of the selective extraction of iron(III) by silica-immobilized 5-Formil-3-Arylazo-salicylic acid derivatives / M. Mahmoud, E. Z. Soliman // *Talanta*. – 1997. – V. 44. – P. 1063 – 1071.

164. Akl, M. Organically modified silica gel and flame atomic absorption spectrometry: employment for separation and preconcentration of nine trace heavy metals for their determination in natural aqueous systems / M. Akl, I. Kenawy, R. Lasheen // *Microchemical Journal*. – 2004. – V. 78. – P. 143 – 156.

165. Urus, S. Solid phase extraction of Pb(II), Cu(II), Cd(II) and Cr(III) with syringe technique using novel silica-supported bis(diazoimine) ligands / S. Urus, S. Purtas, G. Ceyhan, F. Tumer // *Chemical Engineering Journal*. – 2013. – V. 220. – P.420 – 430.

166. Urus, S. Highly effective solid phase extraction of some heavy metal ions using a cartridge filled with imprinted silica-supported N₂O₄ type bis(diazoimine) ligands / S. Urus, S. Purtas, G. Ceyhan, T. Erkenez // *Separation and Purification Technology*. – 2013. – V. 118. – P. 432 – 447.

167. Chang, X. ICP-OES determination of trace metal ions after preconcentration by 4-(8-hydroxy-5-quinolyazo)naphthalenesulfonic acid modified

silica gel / X. Chang, H. Luo, X. Zhu, [at al.]. // *Journal of Molecular Structure*. – 2008. – V. 891. – P. 45 – 49.

168. Demirel, G. B. Molecular design of photoswitchable surfaces with controllable wettability / G. B. Demirel, N. Dilsiz, M. C,akmak, [at al.]. // *J. Mater. Chem.* – 2011. – V. 21. – P. 3189 – 3196.

169. Liu, T. An inorganic–organic hybrid optical sensor for heavy metal ion detection based on immobilizing 4-(2-pyridylazo)-resorcinol on functionalized HMS / T. Liu, G. Li, N. Zhang, [at al.]. // *Journal of Hazardous Materials*. – 2012. – V. 201-202. – P. 155 – 161.

170. Yanovskaya, E. Complex Formation of Heavy Metals with 4-(2-Pyridylazo)resorcinol Chemically Immobilized on Silica Gel / E. Yanovskaya, E. Kuzovenko, V. Tertykh, [at al.]. // *Russian Journal of Coordination Chemistry*. – 2007. – V. 33. – №. 8. – P. 616 – 620.

171. Яновская Э. С. Высокочувствительно сорбционно-рентгенофлуорисцентное определение свинца, кадмия и ртути в природной воде с использованием модифицированного силикагеля / Э. С. Яновская, В. А. Тертых, В. И. Карманов, А. Д. Дадашев, [и др.]. // *Вісник Харківського національного університету*. – 2008. – №. 820. – С. 168 – 174.

172. Fulcher C. Synthetic aspects of the characterization of some silica-bound complexing agents / C. Fulcher, M. A. Crowell, R. Bayliss, [at al.]. // *Analytica Chimica Acta*. – 1981. – V. 129. – P. 29 – 47.

173. Liu, F. Study on preconcentration and separation of trace Pd(II) and Pt(IV) with silica gel bonded by aminopropyl-benzoylazo-1-(2-pyrimidylazo)-2-naphthol / F. Liu, K.A. Li, Y.S. Wu, [at al.]. // *Microchemical journal*. – 1995. – V. 52. – P. 274 – 281.

174. Fan, J. Preparation of xylenol orange functionalized silica gel as a selective solid phase extractor and its application for preconcentration—separation of mercury

from waters / J. Fan, C. Wu, Y. Wei, [at al.]. // Journal of hazardous materials. – 2007. – V. 145. – P. 323 – 330.

175. Kim, Y. Solid phase extraction of trace Cu (II), Mn (II), Pb (II) and Zn (II) in water samples with pulverized silica-salen(NEt₂)₂ / Y. Kim, G. In, J. Choi // Bull. Korean Chem. Soc. – 2006. – V. 27. – №. 10. – P. 1557 – 1561.

176. Zhang L. Selective solid phase extraction of trace Sc(III) from environmental samples using silica gel modified with 4-(2-morinyldiazenyl)-N-(3-(trimethylsilyl)propyl)benzamide / L. Zhang, X. Chang, Y. Zhai, [at al.]. // Analytica Chimica Acta. – 2008. – V. 629. – P. 84 – 91.

177. Patent № 4,522,724 (US) Diazonium affinity matrixes // 1985.

178. Kumar, R. Adsorption and kinetic studies of cesium ions from aqueous solution by functionalized silica / R. Kumar, S. Kumar // Desalination and Water Treatment. – 2013. – V. 51. – P. 2014 – 2020.

179. Sutthivaiyakit, P. Immobilization of 5-methylene-2-(2'-thiazolylazo)-anisole on silica and its application in preconcentration of palladium / P. Sutthivaiyakit, A. Kettrup // Analytica Chimica Acta. – 1985. – V. 169. – P. 331 – 337.

180. Yin, P. Adsorption of transition metal ions from aqueous solutions onto a novel silica gel matrix inorganic–organic composite material / P. Yin, Q. Xu, R. Qu, [at al.]. // Journal of Hazardous Materials. – 2010. – V. 173. – P. 710 – 716.

181. Бузыкин, Б. И. Химия формазанов / Б. И. Бузыкин, Г. Н. Липунова, Л. П. Сысоева, Л. И. Русинова. – М.: Мир. – 1992. – 375 с.

182. Бузыкин, Б. И. Прогресс в химии формазанов: синтез – свойства – применение / Б. И. Бузыкин, Г. Н. Липунова, И. Г. Первова [и др.]. – М.: Научный мир. – 2009. – 296 с.

183. Nineham, A. W. The chemistry of formazans and tetrazolium salts / A. W. Nineham // Chem. Review. – 1955. – V. 55. – P. 355 – 483.

184. Подчайнова, В. Н. Формазаны как аналитические реагенты / В. Н. Подчайнова, Н. П. Беднягина, Т. Г. Малкина [и др.]. // Журнал аналитической химии. – 1977. – №. 4. – С. 822 – 836.
185. Ibrahim, Y. A. New trends in the chemistry of condensed heteromacrocycles Part B: Macrocyclic Formazans / Y. A. Ibrahim, A. A. Abbas, A. H. M. Elwahy // Journal of heterocyclic chemistry. – 2004. – V. 41. – P. 135 – 149.
186. Cestari, A. Kinetics and equilibrium parameters of Hg(II) adsorption on silica–dithizone / A. Cestari, E. Vieira, E. Lopes // Journal of Colloid and Interface Science. – 2004. – V. 272. – P. 271 – 276.
187. Yu, H. Dithizone immobilized silica gel on-line preconcentration of trace copper with detection by flame atomic absorption spectrometry / H. Yu, H. Song, M. Chen, // Talanta. – 2011. – V. 85. – P. 625 – 630.
188. Mahmoud, M. Selective pre-concentration and solid phase extraction of mercury(II) from natural water by silica gel-loaded dithizone phases / M. Mahmoud, M. Osman, M. Amer // Analytica Chimica Acta. – 2000. – V. 415. – P. 33 – 40.
189. Маслакова, Т. И. Новые сорбенты с иммобилизованными гетарилформазаповыми группировками / Т. И. Маслакова, И. Г. Первова, Т. В. Скорых, [и др.]. // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2009. – Т.9. – Вып.3 – С. 354 – 363.
190. Первова, И. Г. Сорбционно-аналитические свойства минеральных сорбентов с иммобилизованными гетарилформазаповыми группировками / И. Г. Первова, Т. И. Маслакова, Т. В. Скорых, [и др.]. // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2009. – Т.9. – Вып.3 – С. 383 – 390.
191. Grote, M. Formazane als funktionelle Gruppen chelatbildender Ionenaustauscher / M. Grote, A. Schwalk, A. Kettrup // Fresenius Z. Anal. Chem. – 1982. – V. 313. – P. 297 – 303.

192. Grote, M. Formazans as Functional Groups of Chelating Ion-Exchangers / M. Grote, A. Schwalk, U. Hiippe, [at al.]. // *Fresenius Z. Anal. Chem.* – 1983. – V. 316. – P. 247 – 252.
193. Goncalves, A. Some features of 2- and 4-aminopyridines anchored on silica gel: properties and chemisorption of metal(II) chlorides in non-aqueous solutions / A. Goncalves, C. Airoidi // *Polyhedron*. – 1989. – V. 8. – №. 24. – P. 2901 – 2906.
194. Soliman, E. Solid-phase extractors based on 8-aminoquinoline and 2-aminopyridine covalently bonded to silica gel for the selective separation and determination of calcium in natural water and pharmaceutical samples / E. Soliman, S. Ahmed // *Analytical sciences*. – 2010. – V. 26. – №. 4. – P. 473 – 478.
195. Airoidi, C. Immobilized 3-aminopyridine on silica: adsorption of some metal (II) chlorides in non-aqueous solutions / C. Airoidi, A. Goncalves // *Colloids and Surfaces*. – 1987. – V. 28. – P. 199 – 208.
196. Sales, J. Attachment of 2-aminomethylpyridine molecule onto grafted silica gel surface and its ability in chelating cations / J. Sales, F. Faria, A. Prado, [at al.]. // *Polyhedron*. – 2004. – V. 23. – P. 719 – 725.
197. Brasil, J. Factorial design for optimization of flow-injection preconcentration procedure for copper(II) determination in natural waters, using 2-aminomethylpyridine grafted silica gel as adsorbent and spectrophotometric detection / J. Brasil, L. Martins, R. Ev, [at al.]. // *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* – 2005. – V. 85. – №. 7. – P. 475 – 491.
198. Sirola, K. Removal of copper and nikel from concentrated $ZnSO_4$ solution with silica-supported chelating adsorbents / K. Sirola, M. Lahtinen, E. Paatero // *Separation and purification technology*. – 2008. – V. 64. – P. 88 – 100.
199. Soares, I. Study of adsorption and preconcentration by using a new silica organomodified with [3-(2,2'-dipyridylamine)propyl] groups / I. Soares, E. Vieira, N. Filho, [at al.]. // *J. Sep. Sci.* – 2013. – V. 36. – P. 817 – 825.

200. Mehrani, K. Dipyrldylamine-modified nanoporous silicas as new sorbents for the separation and pre-concentration of palladium / K. Mehrani, A. Mehrani, M. Amini, [at al.]. // *Microchim Acta*. – 2011. – V. 173. – P. 521 – 527.

201. Vieira, E. Preconcentration and determination of metal ions from fuel ethanol with a new 2,2'-dipyrldylamine bonded silica / E. Vieira, I. Soares, N. Filho, [at al.]. // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2013. – V. 391. – P. 116 – 124.

202. Airoidi, C. Immobilization and photoacoustic spectroscopy of n-(2-pyrldyl)acetamide cation complexes bonded to silica gel / C. Airoidi, E. Alcantara, O. Nakamura, [at al.]. // *J. Mater. Chem*. – 1993. – V. 3. – №. 5. – P. 479 – 482.

203. Airoidi, C. Chemisorption of divalent cations on N-(2-pyrldyl)acetamide immobilized on silica gel – a thermodynamic study / C. Airoidi, E. Alcantara // *J. Chem. Thermodynamics*. – 1995. – V. 27. – P. 512 – 521.

204. Prado, A. Adsorption, separation, and thermochemical data on the herbicide picloram anchored on silica gel and its cation interaction behavior / A. Prado, A. Tosta, C. Airoidi // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2004. – V. 269. – P. 259 – 264.

205. Prado, A. A toxicity decrease on soil microbiota by applying the pesticide picloram anchored onto silica gel / A. Prado, C. Airoidi // *The Royal Society of Chemistry*. – 2002. – V. 4. – P. 288 – 291.

206. He, C. Trace mercury (II) detection and separation in serum and water samples using a reusable bifunctional fluorescent sensor / C. He, W. Zhu, Y. Xu, [at al.]. // *Analytica Chimica Acta*. – 2009. – V. 651. – P. 227 – 233.

207. Sadeghi, O. Pyridine-functionalized mesoporous silica as an adsorbent material for the determination of nickel and lead in vegetables grown in close proximity by electrothermal atomic adsorption spectroscopy / O. Sadeghi, N. Tavassoli, M. Amini, [at al.]. // *Food Chemistry*. – 2011. – V. 127. – P. 364 – 368.

208. Ebrahimzadeh, H. Separation and spectrophotometric determination of very low levels of Cr(VI) in water samples by novel pyridine-functionalized mesoporous

silica / H. Ebrahimzadeh, A. Asgharinezhad, N. Tavassoli, [at al.]. // Intern. J. Environ. Anal. Chem. – 2012. – V. 92. – №. 4. – P. 509 – 521.

209. Zhang, L. Selective solid phase extraction and preconcentration of mercury(II) from environmental and biological samples using nanometer silica functionalized by 2,6-pyridine dicarboxylic acid / L. Zhang, X. Chang, Z. Hu, [at al.]. // Microchim Acta. – 2010. – V. 169. – P. 79 – 85.

210. Gushikem, Y. Adsorption of Co(II) and Cu(II) on silica gel surface modified with pyridinium ion from acetone and ethanol solutions / Y. Gushikem, M.S. Iamamoto // Journal of Colloid and Interface Science. – 2007. – V. 134. – №. 1. – P. 275 – 278.

211. Iamamoto, M.S. Adsorption of metal ions from aqueous and ethanol solutions by silica gel functionalized with pyridinium ions / M.S. Iamamoto, Y. Gushikem // Journal of Colloid and Interface Science. – 2001. – V. 129. – №. 1. – P. 162 – 165.

212. Iamamoto, M.S. Adsorption and pre-concentration of some metal ions from ethanol on silica gel modified with pyridinium ion / M.S. Iamamoto, Y. Gushikem // Analyst. – 1989. – V. 114. – P. 983 – 985.

213. Auler, L. New stationary phase for anion-exchange chromatography / L. M. L. A. Auler, C. R. Silva, K. E. Collins, C. H. Collins // Journal of Chromatography A. – 2005. – V. 1073. – P. 147 – 153.

214. Auler, L. Anion separations for liquid chromatography using propylpyridinium silica as the stationary phase / L. Auler, C. Silva, C. Bottoli, [at al.]. // Talanta. – 2011. – V. 84. – P. 1174 – 1179.

215. Alfaya, R. Adsorption of metal halides from ethanol solutions by a 3-n-propylpyridiniumsilsesquioxane chloride-coated silica gel surface / R. Alfaya, S. Fujiwara, Y. Gushikem, [at al.]. // Journal of Colloid and Interface Science. – 2004. – V. 269. – P. 32 – 36.

216. Ribeiro, E. Iron(II) tetrasulphophthalocyanine complex adsorbed on a silica gel surface chemically modified by 3-n-propylpyridinium chloride / E. Ribeiro, Y. Gushikem // *Electrochimica Acta*. – 1999. – V. 44. – P. 3589 – 3592.

217. Toubi, Y. Synthesis of pyridin-3-yl-functionalized silica as a chelating sorbent for solid-phase adsorption of Hg(II), Pb(II), Zn(II), and Cd(II) from water / Y. Toubi, S. Radi, M. Bacquet // *Res. Chem. Intermed.* – 2012. – V. 5. – P. 3792 – 3802.

218. Radi, S. 1-(pyridine-2-yl) imine functionalized silica gel: synthesis, characterization, and preliminary use in metal ion extraction / S. Radi, Y. Toubi, M. Bacquet, [at al.]. // *Separation Science and Technology*. – 2013. – V. 48. – P. 1349 – 1355.

219. Javanbakht, M. Separation, pre-concentration and determination of trace amounts of lead(II) ions in environmental samples using two functionalized nanoporous silica gels containing a dipyridyl sub-unit / M. Javanbakht, H. Rudbaraki, M. R. Sohrabi, [at al.]. // *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. – 2010. – V. 90. – № 13. – P. 1014 – 1024.

220. Watanesk, S. Separation of some transition-metal ions on silica-immobilized 2-pyridinecarboxaldehyde phenylhydrazone / S. Watanesk, A. Schilt // *Talanta*. – 1986. – V. 33. – № 11. – P. 895 – 899.

221. Simonzadeh, N. Metal-ion chromatography on silica-immobilized 2-pyridinecarboxyaldehyde phenylhydrazone / N. Simonzadeh, A. Schilt // *Talanta*. – 1988. – V. 35. – № 3. – P. 187 – 190.

222. Hassanien, M. FAAS determination of palladium after its selective recovery by silica modified with hydrazine derivative / M. Hassanien // *Microchim Acta*. – 2009. – V.167. – P.81 – 89.

223. Sharma, R. K. Silica modified with 2,6-diacetylpyridine-monosalicyloylhydrazone: A novel and selective organic-inorganic sorbent for separation of molybdenum ions an a newly designed reactor / R. K. Sharma, A.

Pandey, A. Adholeya // *Chemical Engineering Journal*. – 2012. – V.210. – P.490 – 499.

224. Hill, J. M. Silica gel as an insoluble carrier for the preparation of selective chromatographic adsorbents. The preparation of 8-hydroxyquinoline substituted silica gel for the chelation chromatography of some trace metals / J. M. Hill // *Journal of chromatography*. – 1973. – V. 76. –P. 455 – 458.

225. Sugawara, K. F. Preparation, properties, and applications of 8-hydroxyquinoline immobilized chelate / K. F. Sugawara, H. H. Weetall, G. D. Schucker // *Analytical chemistry*. – 1974. – V. 46. – P. 489 – 492.

226. Jezorek, J. R. Aspects of the synthesis, characterization and metal-ligand stoichiometry of aminopropyl, nitrobenzamide, and 8-quinolinol silica gels / J.R. Jezorek, J. Tang, W. L. Cook, [et al.]. // *Analytica chimica acta*. – 1994. – V. 290. – P. 303 – 315.

227. Котляр, С. С. Комплексы металлов с бензолазо-8-оксихинолином, иммобилизованным на поверхности кремнезема / С. С. Котляр, В. А. Тертых, В. В. Янишпольский // *Координационная химия*. – 1985. – Т.11. – Вып.8. – С. 1055 – 1058.

228. Marshal, M. A. Synthesis of silica-immobilized 8-quinolinol with (aminophenyl)trimethoxysilane / M. A. Marshal, H. A. Mottola // *Anal. Chem.* – 1983. – V. 55. – P. 2089 – 2093.

229. Marshal, M. A. Effect of pore size on the capacity of silica-immobilized 8-quinolinol / M. A. Marshal, H. A. Mottola // *Analytica chimica acta*. – 1984. – V. 158. – P. 369 – 373.

230. Kotlyar, S. S. Properties of 8- hydroxyquinoline immobilized on a silica surface / S. S. Kotlyar, V. V Yanishpolskii, V. A. Tertykh / *Plenum Publishing Corporation*. – 1989. – P.97 – 101.

231. Hebrant, M. Kinetics of the complexation of Ni²⁺ ions by 5-phenyl-azo-8-hydroxyquinoline grafted on colloidal silica particles / M. Hebrant, M. Rose-Helene, J.

Jolly, A. Walcarius // *Colloids and Surfaces A; Physicichem. Eng. Aspects.* – 2011. – V. 380. – P. 261 – 269.

232. Hebrant, M. Metal ion removal by ultrafiltration of colloidal suspensions of organically modified silica / M. Hebrant, M. Rose-Helene, A. Walcarius // *Colloids and Surfaces A; Physicichem. Eng. Aspects.* – 2013. – V. 417. – P. 65 – 72.

233. Tertykh, V. A. Covalent attachment of some phenol derivaties to the silica subface by use of single-stage aminomethylation / V. A. Tertykh, V. V. Yanishpolskii, O. Yu. Panova // *Journal of Thermal Analysis and Calometry.* – 2000. – V.62. – P. 545 – 549.

234. Yanovska, E. S. Adsorption of toxic metal ions onto silica with covalently bound 8-hydroxyquinoline / E. S. Yanovska, O. V. Glushchenko, V. I. Karmanov, [at al.]. // *Adsorption science & technology.* – 2006. – V. 24. – № 3. – P. 229 – 238.

235. Zheng, W. Syntethesis of 8-hydroxyquinoline bonded silica (SHQ) and its application in flow injection-inductively coupled plasma mass spectrometry analysis of trace metals in seawater / W. Zheng, J. Miao, F. S. C. Lee, W. Xiaoru // *Chinese journal of analytical chemistry.* – 2006. – V. 34. – № 4. – P. 459 – 463.

236. Pyell, U. Preparation and properties of an 8-hydroxyquinoline silica gel, synthesized vis Mannich reaction / U. Pyell, G. Stork // *Anal. Chem.* – 1992. – V. 342. –P. 281 – 286.

237. Bernal, J. P. Adsorbtion of metallic cations on silica gel-immobilized 8-hydroxyquinoline / J. P. Bernal, E. Rodriguez De San Miguel, J. C. Aguilar, [at al.]. // *Separation science and technology.* – 2000. – V. 35. – P.1661 – 1679.

238. Chi-Ren, L. Synthesis, properties and applications of silica-immobilized 8-quinolinol. Part 1. Characterization of silica-immobilized 8-quinolinol synthesized via a Mannich reaction / L. Chi-Ren, Y. Mo-Hsiung // *Analytica chimica acta.* – 1994. – V. 287. – P. 101 – 109.

239. Ryabchenko, E. V. Complexation of transition metals 8-hydroxyquinoline chemically immobilized on the surface of a silica gel-polyaniline composite / E. V.

Ryabchenko, E. S. Yanovskaya, V. A. Tertykh, O.Yu. Kichkiruk // Russian journal of inorganic chemistry. – 2013. – V. 58. – P. 361 – 366.

240. Goswami, A. 8-Hydroxyquinoline anchored to silica gel via new moderate size linker: synthesis and applications as a metal ion collector for their flame atomic absorption spectrometric determination / A. Goswami, A. K. Singh, B. Venkataramani // Talanta. – 2003. – V. 60. – P. 1141 – 1154.

241. Badei, A. A novel method for preparation of 8-hydroxyquinoline functionalized mesoporous silica: Aluminum complexes and photoluminescence studies / A. Badei, H. Goldooz, C. M. Ziarani // Applied Surface Science. – 2011. – V. 257. – P. 4912 – 4918.

242. Luhrmann, M. Synthesis and properties of metal collecting phases with silica immobilized 8-hydroxyquinoline / M. Luhrmann, N. Stelter, A. Kettrup // Anal. Chem. – 1985. – V. 322. – P. 47 – 52.

243. Li, Y. Preparation of 8-hydroxyquinoline-type composite chelating material HQ-PHEMA/SiO₂ and its adsorption behavior for heavy metal / Y. Li, B. Gao, X. Fang // Society of chemical industry. – 2013. – V. 88. – P. 1459 – 1467.

244. Sadeghi, S. Solid phase extraction using silica gel modified with murexide for preconcentration of uranium (VI) ions from water samples / S. Sadeghi, E. Sheikhzadeh // Journal of Hazardous Materials. – 2009. – V. 163. – P. 861 – 868.

245. Дьяченко, Н. А. Сорбция кобальта в виде комплекса с нитрозо-R-солью силикагелем с привитыми трифенилфосфониевыми группами и его последующее определение в фазе сорбента / Н. А. Дьяченко, А. К. Трофимчук, В. В. Сухан // Журн. аналит. химии. – 2002. – Т. 57. – №. 11. – С. 1202 – 1205.

246. Voronina, R. D. Highly sensitive sorption-luminescence determination of trace europium with preconcentration on silica chemically modified with iminodiacetic acid / R. D. Voronina, N. B. Zorov // Journal of Analytical Chemistry. – 2007. – V. 62. – №. 3. – P. 206 – 212.

247. Zhang, H. Selective fluorimetric detection of cadmium in a microfluidic device / H. Zhang, D. Faye, J. Lefevre, [at al.]. // *Microchemical Journal* – 2013. – V. 106. – P. 167 – 173.

248. Wu, X. FAAS determination of platinum using an on-line separation and preconcentration system with a polymelamine dendrimer immobilized silica gel / X. Wu, P. Liu, Q. Pu, Z. Su // *Anal. Let.* – 2003. – V. 36. – P. 2229 – 2241.

249. Ojeda, C. B. Use of 1,5-bis(di-2-pyridyl)methylene thiocarbohydrazide immobilized on silica gel for automated preconcentration and selective determination of antimony(III) by flow-injection electrothermal atomic absorption spectrometry / C. B. Ojeda, F. S. Rojas, J. M. C. Pavon, L. T. Martin // *Anal Bioanal Chem.* – 2005. – V. 382. – P. 513 – 518.

250. Marshal, M. A. Performance studies under flow conditions of silica-immobilized 8-quinolinol and its application as a preconcentration tool in flow injection / Atomic Absorption determinations / M. A. Marshal, H. A. Mottola // *Anal. Chem.* – 1985. – V. 57. – P. 729 – 733.

251. Silva, E. L. Application of silica gel organofunctionalized with 3(1-imidazolyl)propyl in an on-line preconcentration system for determination of copper by FAAS / E. L. Silva, A. O. Martins, A. Valentini, [at al.]. // *Talanta.* – 2004. – V. 64. – P. 181 – 189.

252. Jiang, H. Zincon-immobilized silica-coated magnetic Fe₃O₄ nanoparticles for solid-phase extraction and determination of trace lead in natural and drinking waters by graphite furnace atomic absorption spectrometry / H. Jiang, Z. Yan, Y. Zhao, [at al.]. // *Talanta.* – 2012. – V. 94. – P. 251 – 256.

253. Cheng, J. Silica Gel Chemically Modified with Ionic Liquid as Novel Sorbent for Solid-Phase Extraction and Preconcentration of Lead from Beer and Tea Drink Samples Followed by Flame Atomic Absorption Spectrometric Determination / J. Cheng, X. Ma, Y. Wu // *Food Anal. Methods.* – 2014. – V. 7. – P. 1083 – 1089.

254. Aeungmaitrepirom, W. Silica gel chemically modified with ethyl-2-benzothiazolylacetate for selective extraction of Pb(II) and Cu(II) from real water / W. Aeungmaitrepirom, W. Ngeontae, T. Tuntulani // *Anal. Sciences*. – 2009. – V. 25. – P. 1477 – 1482.

255. Yablokov, V. E. Sorption Preconcentration of Cadmium and Lead Ions as Complexes with Unithiol on a Silica Surface Modified by Quaternary Ammonium Salt Groups / V. E. Yablokov, N.V. Ishchenko, S. A. Alekseev // *Journal of Analytical Chemistry* – 2013. – V. 68. – P. 224 – 229.

256. Tokman, N. Preconcentration and separation of copper(II), cadmium(II) and chromium(III) in a syringe filled / N. Tokman, S. Akman, M. Ozcan, U.Koklu // *Anal Bioanal Chem* – 2002. – V. 374. – P. 977 – 980.

257. Тихомирова, Т. И. Концентрирование некоторых переходных металлов на кремнеземе с привитыми группами иминодиуксусной кислоты / Т. И. Тихомирова, М. В. Лукьянова, В. И. Фадеева, [и др.]. // *Журн. аналит. химии*. – 1993. – Т. 48. – С. 73 – 77.

258. Sturgeon, R. E. Preconcentration of trace elements from seawater with silica-immobilized 8-hydroxyquinoline / R. E. Sturgeon, S. S. Berman, S. N. Wille, J. A. H. Desaulniers // *Anal. Chem.* – 1981. – V. 53. – P. 2337 – 2340.

259. Alcantara, I. L. Determination of Cu, Ni and Pb in aqueous medium by FAAS after pre-concentration on 2-aminothiazole modified silica gel / I. L. Alcantara, P. S. Roldan, A. L. Margionte, [at al.]. // *J. Braz. Chem. Soc.* – 2004. – V. 15. – P. 366 – 371.

260. Alcantara, I. L. Determination of cadmium in river water samples by flame AAS after on-line pre-concentration in mini-column packed with 2-aminothiazole modified silica gel / I. L. Alcantara, P. S. Roldan, G. R. Castro, [at al.]. // *Anal. Sciences*. – 2004. – V. 20. – P. 1029 – 1032.

261. Roldan, P. S. Determination of Cu, Ni and Zn in fuel ethanol by FAAS after enrichment in column packed with 2-aminothiazole-modified silica gel / P. S.

Roldan, I. L. Alcantara, G. R. Castro, [at al.]. // *Anal. Bioanal. Chem.* – 2003. – V. 375. – P. 574 – 577.

262. Roldan, P. S. Determination of copper, iron, nickel and zink in gasoline by FAAS after sorption and preconcentration on silica modified with 2-aminothiazole groups / P. S. Roldan, I. L. Alcantara, C. C. F. Radilha, P. M. Radilha // *Fuel.* – 2005. – V. 84. – P. 305 – 309.

263. Chi-Ren, L. Synthesis, properties and applications of silica-immobilized 8-quinolinol. Part 2. On-line column preconcentration of copper, nicel and cadmium from sea water and determination by inductively-coupled plasma atomic emission spectrometry / / L. Chi-Ren, Y. Mo-Hsiung // *Analytica chimica acta.* – 1994. – V. 287. –P. 111 – 117.

264. Jiang, Y. Selective solid-phase extraction of trace mercury(II) using a silica gel modified with diethylenetriamine and thiourea / Y. Jiang, H. Zhang, Q. He, [at al]. // *Microchim Acta.* – 2012. – V. 178. – P. 421 – 428.

265. Castro, G. R. Determination of Cd(II), Cu(II) and Ni(II) in aqueous samples by ICP-OES after on-line preconcentration in column packed with silica modified with 2-aminothiazole / G. R. Castro, V. M. Cristante, C. C. F. Radilha, [at al.]. // *Micrichim. Acta.* – 2008. – V. 160. – P. 203 – 209.

266. Bashir, W. Determination of trace alkaline earth metals in brines using chelation ion chromatography with an iminodiacetic acid bonded silica column / W. Bashir, B. Paull // *Journal of Chromatography A.* – 2001. – V. 907. – №. 1. – P. 191 – 200.

267. Nesterenko, P. N. Single-column method of chelation ion chromatography for the analysis of trace metals in complex samples / P. N. Nesterenko, P. Jones // *Journal of Chromatography A.* – 1997. – V. 770. – №. 1. – P. 129 – 135.

268. Kester, D. R. Preparation of artificial seawater / D. R. Kester, I. W. Duedall, D. N Connors, [at al]. // *Limnol. Oceanorg.* – 1967. – V. 12. – №. 1. – P. 176 – 179.

269. Досон, Р. Справочник биохимика / Р. Досон, Д. Элиот, К. Джонс.– М.: Мир – 1991. – 544 с.
270. Иванов, А. В. Молекулярная абсорбционная спектроскопия комплексов 4-(2-пиридилазо)резорцина как альтернатива атомно-абсорбционной спектроскопии / А. В. Иванов, В. Н. Фигуровская, В. М. Иванов // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2, Химия. – 1992. –Т. 33. – № 6. – С. 570 – 574.
271. Шленская, В. И. Спектрофотометрическое исследование взаимодействия ионов палладия с роданидом калия / В. И. Шленская, В. П. Хвостова, В. М. Пешкова // Журнал аналитической химии. – 1962. –Т. 17. – № 5. – С. 598 – 603.
272. Органикум: В 2-х т. Пер. с нем. 4-е изд. – М.:Мир – 2012 – Т. 2 – 488с.
273. Love, В. E. The use of salicylaldehyde phenilhydrazone as an indicator for the titration of organometallic reagents / В. E. Love, E. C. Jones // J. Org. Chem. – 1999. – V. 64. – P. 3755 – 3756.
274. Фролова, Н. А. Гетарилформазаны как исходные соединения в синтезе пяти- и шестичленных гетероциклов и металлациклов: дис. Кандидата химических наук: 02.00.03 / Фролова Наталия Анатольевна. – Москва. – 2006. – 183 с.
275. Кример, М. З. Синтез замещенных 2-амино-1-арилиденаминоимидазолов и 1-арилиденаминоимидазо[1,2- α]имидазолов / М. З. Кример, Ф. З. Макаев, Е. П. Стынгач, [и др.]. // Химия гетероциклических соединений. – 1996. – № 9. – С. 1209 – 1213.
276. Представление результатов химического анализа // Журнал аналитической химии. – 1998. – Т. 53. – № 9. – С. 999 – 1007.
277. Богачева, Л. В. Проточное сорбционно-атомно-абсорбционное определение палладия в растворах / Л. В. Богачева, И. А. Ковалев, Г. И. Цизин, [и др.]. // Вестник Московского университета. Серия 2. Химия. – 1999. – Т. 40. – № 2. – С. 110 – 114.

278. Sigeikin, G. I. Formazans and their metal complexes / G. I. Sigeikin, G. N. Lipunova, I. G. Pervova // *Russ. Chem. Rev.* – 2006. – Vol. 75 – P. 885 – 900.
279. Shawali, A. S. Functionalized formazans: A review on recent progress in their pharmacological activities / A. S. Shawali, N. A. Samy // *J. Adv. Res.* – 2015. – Vol.6. – P. 241 – 254.
280. Островская, В. М. Вода. Индикаторные системы / В. М. Островская, О. А. Запорожец, Г. К. Будников, Н. М. Чернавская. – М.: ФГУП ВТИИ. – 2002. – 266 с.
281. Скорых, Т. В. Применение твердофазной системы "силикагель-гетарилформазаанат" для сорбционно-аналитического определения ионов токсичных металлов / Т. В. Скорых, Т. И. Маслакова, И. Г. Первова, И. Н. Липунов // *Сорбционные и хроматографические процессы.* – 2012. – Т.12. – №.2. – С. 383 – 390.
282. Липунов, И. Н. Синтез и каталитические свойства комплексов металлов с модифицированными ионитами / И. Н. Липунов, И. Г. Первова, Г. Н. Липунова, [и др.]. // *Координационная химия.* – 1997 – Т. 23. – № 12. – С. 934 – 937.
283. Pervova, I. G. Synthesis and Sorption Properties of Filled Fibrous Sorbents with Immobilized Hetarylformazan Groups / I. G. Pervova, G. N. Lipunova, T. A. Mel'nik, [at al]. // *Russ. J. Appl. Chem.* – 2003. – Vol. 76. – P. 1055 – 1058.
284. Ma, W. X. Preconcentration, separation and determination of trace Hg(II) in environmental samples with aminopropylbenzoylazo-2-mercaptobenzothiazole bonded to silica gel / W. X. Ma, F. Liu, K. A. Li, [at al]. // *Analytica Chimica Acta.* – 2000. – Vol. 416. – P. 191 – 196.
285. Липунова, Г. Н. Синтез, строение, кислотно-основные и комплексообразующие свойства 1-арил-3-фенил(метил)-5-(4,6-дифенил-2-пиримидинил)формазаанов / Г. Н. Липунова, Л. И. Шарова, Е. П. Дариенко, [и др.] // *Журнал общей химии.* – 1981. – Т. 53. – № 1. – С. 178 – 184.

286. Липунова, Г. Н. Синтез, кислотнo-основные и комплексообразующие свойства 1-арил-3-этил-5-(2-бензтиазолил)формазанов / Г. Н. Липунова, Е. Г. Лекомцева, Л. И. Шарова, [и др.]. // Журнал общей химии. – 1984. – Т. 55. – № 4. – С. 895 – 899.

287. Неудачина, Л. К. Новые хелатные сорбенты: свойства и применение для сорбционно-спектроскопического определения ионов переходных металлов / Л. К. Неудачина, А. В. Пестов, Н. В. Баранова, В. А. Старцев // Аналитика и контроль. – 2011. – Т.15. – С.238 – 250.

288. Giles, C. H. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. / C. H. Giles, D. D. Smith, and A. Huitson. // J. Coll. Interface Sci. – 1974. – V. 47. – P. 755 – 765.

289. Кудрявцев, Г. В. Сорбция ионов металлов комплексообразующими кремнеземами. II. Модель статистических полидентатных центров / Г. В. Кудрявцев // Журнал физической химии. – 1986. – Т. 59. – № 9. – С. 2359 – 2361.

290. Мильченко, Д. В. Сорбция ионов металлов комплексообразующими кремнеземами. III. Сорбция меди(II), цинка(II), хрома(III) и лантана(III) карбоксилсодержащим кремнеземом при малых заполнениях / Д. В. Мильченко, Г. В. Кудрявцев, Г. В. Лисичкин // Журнал физической химии. – 1986. – Т. 59. – № 9. – С. 2361 – 2363.

291. Скопенко, В. В. Связь между моделями, описывающими сорбцию химически модифицированными кремнеземами. I Модели фиксированных полидентатных центров и химических реакций / В. В. Скопенко, Ю. В. Холин, В. Н. Зайцев, [и др.]. // Журнал физической химии. – 1993. – Т. 67. – № 4. – С. 728 – 733.

292. Филиппов, А. П. Модель реакций комплексообразования солей металлов с электронейтральными лигандами, привитыми к поверхности / А. П. Филиппов // Теоретическая и экспериментальная химия. – 1983. – № 4. – С. 463 – 469.

293. Холин, Ю. В. Количественный физико-химический анализ комплексообразования в растворах и на поверхности химически модифицированных кремнеземов: содержательные модели, математические методы и их приложения. – Харьков: Фолио. – 2000. – 286 с.
294. Салдадзе, К. М. Комплексообразующие иониты / К. М. Салдадзе, В. Д. Копылова-Валова. – М.: Химия. – 1980. – 336 с.
295. Mehmet, E. A. Heavy metal adsorption by modified oaksawdust: Thermodynamics and kinetics / E. A. Mehmet, S. Dursun, C. Ozdemir, M. Karatas // *Journal of Hazardous Materials* – 2007. – Т.141 – С. 77 – 85.
296. Malcik, N. Immobilised reagents for optical heavy metal ions sensing / N. Malcik, O. Oktar, M. E. Ozser, [et al]. // *Sensors and Actuators B*. – 1998. – Vol. 53. – P. 211 – 221.
297. Rengan, R. Chelating resins: sorption characteristics in chloride media / R. Rengan // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 1997. – Vol. 219. – P. 211 – 215.
298. Gregor, H. P. Metal–Polyelectrolyte Complexes. I. The Polyacrylic Acid – Copper Complex / H. P. Gregor, L. B. Luttinger, E. M. Loebel // *J. Phys. Chem.* – 1955. – Vol. 59. – P. 34 – 39.
299. Копылова, В. Д. Влияние ионной силы раствора на комплексообразующие свойства ионитов / В. Д. Копылова, К. М. Салдадзе, В. Б. Каргман, Э. Т. Бойко, [и др.]. // *Сорбция и хроматография: Сб.* – М.: Наука. – 1979. – С. 119 – 123.
300. Ho, Y. S. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat / Y. S. Ho, G. McKay // *Water research*. – 2000. – Vol. 34. – №3. – P. 735 – 742.
301. Вишневская, Г. П. Исследование особенностей комплексообразования меди(II) с гетарилформазанами в растворах, поликристаллах и модифицированном анионите / Г. П. Вишневская, Е. Н. Фролова, И. Г. Первова, [и др.]. // *Координационная химия*. – 2005. – Т 31. – № 11. – С. 873 – 878.

302. Вишневская, Г. П. Комплексы Cu(II) с гетарилформазаминами в растворах и ионообменных полимерах / Г. П. Вишневская, Е. Н. Фролова, И. Т. Первова, [и др.]. // Структура и динамика молекулярных систем. – 2003. – Т. 10. – С. 190 – 195.
303. Липунов, И. Н. Синтез и каталитические свойства комплексов металлов с модифицированными ионитами / И. Н. Липунов, И. Г. Первова, Г. Н. Липунова, [и др.]. // Координационная химия. – 1997. – Т. 23. – № 12. – С. 934 – 937.
304. Первова И. Г. Имобилизованные металлокомплексы некоторых d и f элементов с гетарилформазаминами: синтез, строение и свойства: дис. Доктора химических наук: 02.00.02 / Первова Инна Геннадьевна. – Екатеринбург. – 2006. – 288 с.
305. Jal, P. K. Chemical modification of silica surface by immobilization of functional groups for extractive concentration of metal ions / P. K. Jal, S. Pastel, B. K. Mishra // Talanta. – 2004. – Vol. 62. – P. 1005 – 1028.
306. Kawamura, Y. An ESR study of 5-formazanil copper(II) complexes as an analogy to three types of copper-containing proteins / Y. Kawamura, Y. Deguchi, J. Yamauchi, H. Ohya-Nishiguchi // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1988. – Vol. 61. – P. 181 – 186.
307. Ларионов, Н. С. Характеристика сорбционных свойств верхового торфа по отношению к d- и p-металлам / Н. С. Ларионов, К. Г. Боголицын, М. В. Богданов, И. А. Кузнецова // Химия растительного сырья. – 2008. – №4. – С. 147 – 152.
308. Мясоедова, Г. В. Хелатообразующие сорбенты. / Г. В. Мясоедова, С. Б. Саввин. – М.: Наука. – 1984. – 173 с.
309. Херинг, Р. Хелатообразующие ионообменники / Р. Херинг. – М.: Мир. – 1971. – 279 с.

310. Золотов, Ю. А. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов для целей химического анализа / Ю. А. Золотов, Г. И. Цизин, Е. И. Моросанова, С. Г. Дмитриенко // Успехи химии. – 2005. – Т 74. – № 1. – С. 41 – 66.
311. Noresson, B. Effects of capacity on the preconcentration of trace metals and matrix elimination by an iminodiacetate chelating adsorbent / B. Noresson, P. Hashemi, A. Olin // Talanta. – 1998. – Vol. 46. – P. 1051 – 1063.
312. Моходоева, О. Б. Сорбционное концентрирование в комбинированных методах определения благородных металлов / О. Б. Моходоева, Г. В. Мясоедова, И. В. Кубракова // Журнал аналитической химии. – 2007. – Т. 62. – № 7. – С. 679 – 695.
313. Siedle, A. R. Formazanylpalladium Compounds. Synthesis and structure of bis(1,3,5-tri-p-tolylformazanyl)palladium / A. R. Siedle, L. H. Pignolet // Inorg. Chem. – 1980. – Vol. 19. – P. 2052 – 2056.
314. Мясоедова, Г. В. Комплексообразующие сорбенты для извлечения и концентрирования платиновых металлов / Г. В. Мясоедова, П. Н. Комозин // Журнал неорганической химии. – 1994. – Т. 39. – № 2. – С. 280 – 288.
315. Смагунова, А. Н. Методы математической статистики в аналитической химии / А. Н. Смагунова, О. М. Карпукова. – Ростов-на-Дону.: Феникс. – 2012. – 347 с.
316. Кукушкин, Ю. Н. О механизме сорбции платиновых металлов сополимерами глицидилметакрилатэтилендиметакрилата с этилендиамином и диэтиламином / Ю. Н. Кукушкин, С. А. Симанова, Е. Калалова, [и др.]. // Журнал прикладной химии. – 1979. – Т. 52. – № 10. – С. 2207 – 2212.
317. Ковалев, И. А. Концентрирование родия, палладия и платины на сорбенте с диэтилентриаминными группировками / И. А. Ковалев, Г. И. Цизин, А. А. Формановский, [и др.]. // Журнал неорганической химии. – 1995. – Т. 40. – № 5. – С. 828 – 833.

318. Коншина, Дж. Н. Получение и исследование свойств силикагелей с ковалентно иммобилизованными азогидразонными (формазановыми) группами для извлечения благородных металлов / Дж. Н. Коншина, В. В. Коншин, Р. Х. Дженлода, [и др.]. // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2014. – Т. 14. – № 3. – С. 232 – 240.