

На правах рукописи



**Данилова Анна Валерьевна**

**СИЛИКАГЕЛИ С ИММОБИЛИЗОВАННЫМИ  
АЗОГИДРАЗОННЫМИ ГРУППАМИ ДЛЯ СОРБЦИОННО-  
СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ**

02.00.02 – аналитическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Краснодар 2015

Работа выполнена на кафедре аналитической химии факультета химии и высоких технологий ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный университет»

**Научный руководитель:** кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической химии ФГБОУ ВПО «КубГУ»  
Коншина Джамиля Наировна

**Официальные оппоненты:** Селеменев Владимир Федорович, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой аналитической химии химического факультета ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет»

Апери Владимир Владимирович, кандидат химических наук, старший научный сотрудник кафедры аналитической химии химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

**Ведущая организация:** ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск


Защита диссертации состоится «24» декабря 2015 г. в 16 часов на заседании диссертационного совета Д.212.101.16 при ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный университет» по адресу: 350040, Краснодар, ул. Ставропольская, д. 149, ауд. 3030Л.

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в научной библиотеке ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный университет» и сети Интернет на сайтах Минобрнауки РФ <http://vak.ed.gov.ru> и ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный университет» <http://www.kubsu.ru>

Автореферат разослан «\_\_» ноября 2015 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,

Кандидат химических наук



Киселева Наталия Владимировна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**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 востребовано 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 формазапывый фрагмент, заключаются в нековалентном импрегнировании или иммобилизации по ионообменному механизму заранее синтезированных формазапов. В то же время синтез формазапов 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 присутствия 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 динамическом и статическом 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.

**Во введении** описывается актуальность темы диссертационной работы, обосновывается выбор направления исследования, отмечается ее научная новизна и практическое значение, сформулированы цели и задачи исследования, изложены положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** систематизированы литературные данные по получению сорбционной способности материалов по отношению к ионам тяжелых металлов, физико-химическим свойствам функционализированных силикагелей с азотсодержащими группами, описаны пути их применения как на стадии подготовки пробы к анализу, так и непосредственно при сорбционно-инструментальном определении элементов.

**Во второй главе** диссертации описаны используемые материалы и оборудование, экспериментальные методы исследования и объекты. Приведены методики синтеза исходных соединений, а также функционализации силикагеля.

*В третьей главе* представлено обсуждение результатов проведенных исследований.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В качестве матрицы использовали силикагель MN Kiesegel 60 (Macherey-Nagel) (фракция 40 – 60 мкм,  $S_{уд} = 489.4 \text{ м}^2/\text{г}$  (после удаления следов воды), суммарный объем пор  $V_{пор} = 0.230 \text{ см}^3/\text{г}$ , доминирующий диаметр пор 1.85 нм). Структурно-адсорбционные характеристики изучали с помощью анализатора удельной поверхности Сорботмер-М (*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН*) методом низкотемпературной адсорбции азота.

Содержание Cu(II), Ni(II), Co(II), Pd(II), Cd(II) в растворах после сорбции определяли с помощью атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (спектрометр iCAP 6000 («ThermoScientific»)) и методом молекулярной спектроскопии (спектрофотометр LekiSS2107, Финляндия) при длине оптического пути 10.00 мм с реагентами – 4-(2-пиридилазо)резорцином и KSCN.

Состав и строение функционализированных силикагелей подтверждены методами элементного анализа (на приборе VarioMicroCube), ИК-спектроскопии (на ИК-Фурье спектрометре IR-Prestige («Shimadzu»)) в диапазоне частот от 4000 до 400  $\text{см}^{-1}$ , спектральное разрешение 0.5  $\text{см}^{-1}$ . Твердотельные спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  модифицированных силикагелей были зарегистрированы в ресурсном центре СПбГУ «Магнитно-резонансные методы исследования» на спектрометре BrukerAvance III 400 WB (частота 100,64 МГц для  $^{13}\text{C}$ ) при комнатной температуре с использованием датчика CP/MAS Bruker с диаметром ротора 4 мм. Количественное определение металлов в фазе сорбента, спрессованного в виде таблетки ( $d = 1.2 \text{ см}$ ) со связующим ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ), проводили с помощью энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра EDX-800HS (Shimadzu) (Rh-анод, напряжение на трубке – 50 кВ, анодный ток – 100 мкА, время экспозиции – 100 с, давление – 30 Па, диаметр облучаемой зоны – 10 мм), измеряя интенсивности рентгеновской флуоресценции на хорошо разрешенных линиях CdK $\alpha$ , PdK $\alpha$ , CoK $\alpha$ , NiK $\alpha$ , CuK $\alpha$ .

Среди всего многообразия сорбционных материалов на основе силикагеля с иммобилизованными азотсодержащими функционально-аналитическими группами можно выделить материалы с фрагментами азогидразонов (формазапов), которые, по нашему мнению, представляют интерес для внедрения в практику химического анализа. Следует отметить, что интерес к химии формазапов 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 формазаы и формазаысодержащие 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.

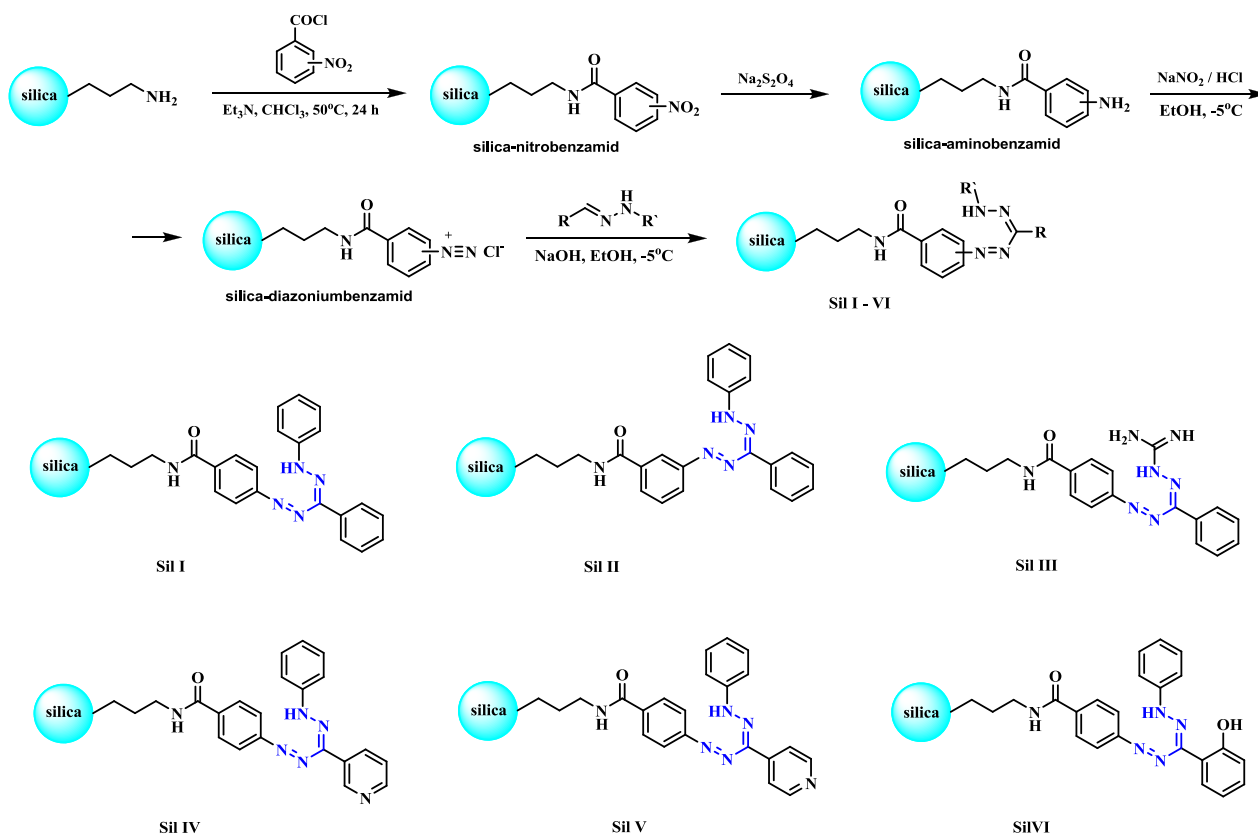
Большое число целлюлозных материалов, содержащих ковалентно иммобилизованный азогидразонный фрагмент на поверхности целлюлозы, нашло практическое применение при анализе вод. В случае же материалов на основе силикагеля или органических полимеров (ионитов) в большинстве примеров реализовано привитие формазаы лишь по ионообменному механизму, как правило за счет основного центра на поверхности матрицы и сульфогруппы формазаы. Описанные способы ковалентной иммобилизации ограничиваются примерами гетерогенизации наиболее известного формазаы – дитизона по реакции алкилирования 3-хлорпропилированным силикагелем или при взаимодействии с хлорированным силикагелем. В тоже время поверхностная сборка формазаыного фрагмента, включающая классический метод синтеза формазаы (метод Рида) по реакции солей диазония с гидразонами, до начала наших исследований реализована не была.

Ключевой полупродукт для синтеза формазаы на поверхности – ковалентно иммобилизованную на силикагель соль диазония (*silica-diazoniumbenzamid*), получали по известной схеме, включающей ацилирование 3-аминопропилсиликагеля хлорангидридом 4-нитробензойной кислоты в присутствии триэтиламина в среде хлороформа, восстановление нитрогруппы 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 силикагеля, окрашенного в вишнево-красный цвет.

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 1).



## Схема 1



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

Полученные материалы охарактеризованы данными ИК-спектроскопии элементного анализа, твердотельной спектроскопии <sup>13</sup>C ЯМР, а также термического анализа. Например, в спектре модифицированного силикагеля Sil III 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. Термостабильность полученных функционализированных силикагелей лежит в области от 25 до 180 °С. Общая потеря массы составляет ≈ 21 - 27% для всех образцов, что согласуется с данными элементного анализа.

Данные элементного анализа позволяют контролировать среднюю концентрацию привитых модифицирующих групп на поверхности носителя, и наиболее надежным считается анализ на содержание углерода, так как углерод имеет наибольшую массовую долю в составе функционального слоя. Однако, помимо данных элементного анализа, для расчета количества функциональных групп в химически модифицированных кремнеземах

необходимо учитывать изменения удельной поверхности модифицированного материала по сравнению с исходным. Структурно-адсорбционные характеристики модифицированных материалов, а также значения поверхностной концентрации функциональных групп приведены в таблице 1. Таблица 1 – Структурно-адсорбционные характеристики модифицированных материалов и значения поверхностной концентрации функциональных групп

Silica	$S_{уд}, м^2/г$	Удельный объем пор, $см^3/г$	Средний размер пор, нм	C, %	n, $мкмоль/м^2$
Исходный силикагель	489.4	0.230	1.857	-	-
3-аминопропил-силикагель	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	-	-

Сорбционную способность полученных материалов изучали по отношению к Pd(II), Cu(II), Ni(II), Co(II) и Cd(II). Выбор такого перечня аналитов обусловлен литературными данными о координационной активности 1,3,5-трифенилформаза, а также некоторых 1,5-гетарил-3-фенилформазанов в растворе, которая достаточно хорошо изучена для водных и водно-органических сред. На комплексообразующую способность формазанов в растворе и материалов, содержащих азогидразонные группы, помимо природы иона металла и функциональной группы, существенное влияние оказывают природа растворителя, ионный состав раствора и кислотность среды, изменение которой служит наиболее доступным инструментом управления координационной активностью. Проведение экстраполяции комплексообразующих свойств формазанов в растворе и сорбционной способности материалов, содержащих в качестве функционально-аналитической азогидразонную группу, осложнено тем, что введение якорной группировки и фиксация формазанной группы на поверхности матрицы не только ограничивает вращения вокруг связей

заместителей, но и изменяет координирующее и кислотно-основное поведение азогидразонной группы.

Влияние кислотности среды на сорбционную способность полученных комплексообразующих силикагелей представлено зависимостью коэффициентов распределения Cu(II), Co(II), Ni(II), Cd(II) и Pd(II) от pH при их индивидуальном присутствии в растворе (рис. 1, 2) (на примере материала Sil IV). С целью оценки вклада сорбционной способности немодифицированной поверхности по отношению к выбранному ряду аналитов также были получены зависимости коэффициента их распределения от pH среды.

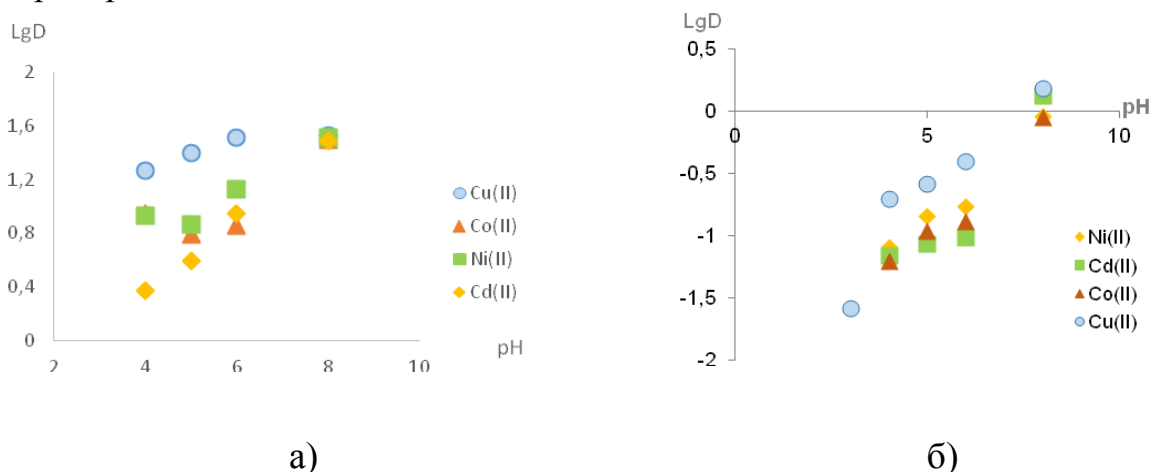


Рисунок 1 – Зависимость коэффициентов распределения Cu(II), Ni(II), Co(II) и Cd(II) от pH среды на а) модифицированном силикагеле Sil IV ( $C_0\text{Cu(II)} = C_0\text{Ni(II)} = C_0\text{Co(II)} = C_0\text{Cd(II)} = 0.35 \text{ мМ/л}$ ) и б) немодифицированном силикагеле

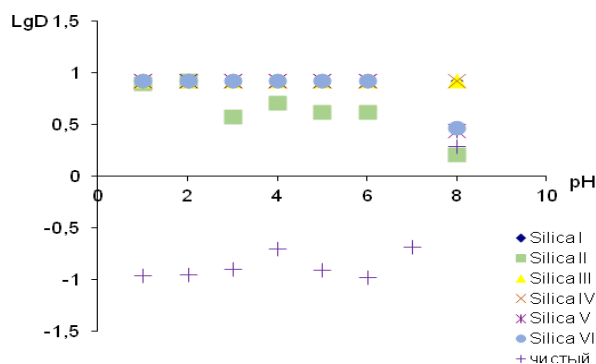


Рисунок 2 -Зависимость коэффициентов распределения Pd(II) от pH среды на модифицированных силикагелях

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, Cu(II) –

6-8, для Co(II), Ni(II), и Cd(II) лежат в диапазоне 7-8, при этом вклад в сорбционную способность по отношению к выбранным анализам немодифицированной поверхности силикагеля составляет для всех элементов 10 - 15 % от их максимальной емкости на модифицированной поверхности, а в случае Pd(II) он отсутствует.

Определение максимальной емкости сорбента по отношению к выбранному сорбату является важной характеристикой, позволяющей оценить количество стерически доступных функциональных групп материала, проявляющих координационную активность к иону металла. Для определения емкости сорбентов, которые представлены в таблице 2, были получены изотермы сорбции из индивидуальных растворов при выбранном значении pH среды. Из линейных участков зависимости сорбционной емкости от равновесной концентрации иона металла были также рассчитаны коэффициенты распределения анализитов на модифицированной поверхности (табл. 3).

Таблица 2 – Значения максимальной сорбционной емкости модифицированных силикагелей по отношению к Cu(II), Ni(II), Co(II), Cd(II), мМ/г

Silica	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

Таблица 3 – Значения коэффициентов распределения к Cu(II), Ni(II), Co(II), Cd(II) на модифицированных поверхностях, л/г

Silica	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

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. Было изучено поведение двух-, трех- и четырехкомпонентной системы «сорбент – сорбат» в условиях конкурентной сорбции (при начальных концентрациях аналитов = 0.031 и 0.018 мМ/л, 0.11 и 0.062 мМ/л обеспечивающих соотношение  $n_{\text{сорбат}} : n_{\text{функциональных групп}} = 1:1$ ) на полученных сорбционных материалах с ковалентно закрепленными азогидразонными фрагментами.

Для образцов силикагеля Sil II и Sil III были смоделированы системы, содержащие попарно два конкурирующих компонента в условиях, когда  $n_{\text{сорбат}} : n_{\text{функциональных групп, способных к комплексообразованию}} = 1:1$ , на всех функционализированных силикагелях 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  $\beta_{\text{Cu/Ni}}, \beta_{\text{Cu/Co}}, \beta_{\text{Cu/Cd}}$  составляют  $\geq 15$ .

В случае четырехкомпонентной системы в условиях равновесия количество сорбированных на поверхности материала металлов (при их начальных концентрациях 0.45 мМ/л) по отношению к их суммарному количеству можно представить следующим образом, получив ряды селективности:

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

Варьирование характера и состава солевого фона раствора может изменить селективность сорбционного процесса. Для многих типов комплексов описано влияние ионной силы раствора на их комплексообразующую способность. В условиях конкурентной сорбции были рассчитаны значения коэффициентов селективности (табл. 4, 5) в случае присутствия в растворе солевого фона (общая минерализация 0.084 и 35 г/л) при различных уровнях начальных концентраций сорбатов.

Таблица 4 – Значения коэффициентов селективности  
(общая минерализация 0.084 г/л\*)

Silica	$C_0$ , мкг/мл	$\beta_{Cu/Co}$	$\beta_{Cu/Ni}$	$\beta_{Cu/Cd}$	$\beta_{Co/Ni}$	$\beta_{Co/Cd}$	$\beta_{Ni/Cd}$
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

\*  $C_{Na^+} = 5.8$  мг/л,  $C_{K^+} = 3.4$  мг/л,  $C_{Mg^{2+}} = 20.0$  мг/л,  $C_{Ca^{2+}} = 2.1$  мг/л,  
 $C_{Cl^-} = 5.7$  мг/л,  $C_{SO_4^{2-}} = 12.0$  мг/л,  $C_{HCO_3^-} = 35.0$  мг/л.

Таблица 5 – Значения коэффициентов селективности  
(общая минерализация 35 г/л\*\*)

Silica	$C_0$ , мкг/мл	$\beta_{Cu/Co}$	$\beta_{Cu/Ni}$	$\beta_{Cu/Cd}$	$\beta_{Co/Ni}$	$\beta_{Co/Cd}$	$\beta_{Ni/Cd}$
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

\*\*  $C_{Na^+} = 10.6$  г/л,  $C_{Mg^{2+}} = 2.5$  г/л,  $C_{Ca^{2+}} = 0.4$  г/л,  $C_{K^+} = 0.4$  г/л,  $C_{Cl^-} = 18$  г/л,  
 $C_{SO_4^{2-}} = 2.7$  г/л,  $C_{HCO_3^-} = 0.15$  г/л.

Полученные данные иллюстрируют повышение избирательности при извлечении Cu (II) для всех материалов в случае увеличения начальных концентраций сорбатов и общей минерализации раствора до 35 г/л. Такое влияние солевого фона на поведение сорбционной системы может свидетельствовать, что на поверхности функционализированных силикагелей образуются устойчивые комплексы с Cu(II).

Комплексообразующие сорбционные материалы представляют достаточно сложные по своей природе адденды, хелатирующая способность которых в значительной степени зависит от способов их получения, структурно-адсорбционных характеристик и однородности привитых функциональных групп. Данные факторы в значительной степени усложняют стереохимию взаимодействия в системе сорбент - сорбат, и затрудняют 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.

Выбор начальных концентраций аналитов для проведения кинетических экспериментов является важным этапом в работе, так как рассчитываемые из уравнений параметры являются условными и зависимыми от начальной концентрации сорбата. Интегральные зависимости сорбционной емкости от времени для моно- и четырехкомпонентной системы, содержащей 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) были обработаны в линейных координатах уравнений псевдо-первого и псевдо-второго порядка (Модель Хо и Маккей), предполагающих, что химическая реакция лимитирует сорбционный процесс. Расчет величины дисперсии неадекватности и сопоставление ее отношения к дисперсии воспроизводимости с табличной величиной позволил определить адекватность уравнения псевдо-второго порядка для описания кинетики сорбции Cu(II), Ni(II), Co(II), Cd(II) на модифицированных поверхностях при выбранных уровнях концентраций. Значения максимальной сорбционной емкости материалов по отношению к ионам металлов (A, ммоль/г), рассчитанные из уравнений псевдо-второго порядка численно совпадают с экспериментальными значениями, что также подтверждает адекватность использования выбранной кинетической модели. При описании кинетики с применением уравнения псевдо-второго порядка возможно рассчитать не только значение начальной скорости сорбции, константы скорости сорбции, времени полусорбции, но и максимальной сорбционной емкости для выбранной начальной концентрации сорбата. Представленные соотношения достигаемой сорбционной емкости при сорбции ионов металлов в случае четырехкомпонентных и монокомпонентных систем иллюстрируют снижение значений сорбционной емкости в условиях конкурентной сорбции для всех сорбатов, за исключением Cu(II) (табл. 6).

Таблица 6 – 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

Как видно, из представленных данных сорбция Cu(II), Ni(II), Co(II) и Cd(II) на силикагелях, содержащих ковалентно иммобилизованные азогидразонные группы, реализуется как конкурентный процесс даже при условии избытка функциональных групп по сравнению с сорбатом.

Для получения информации о координационном окружении Cu(II) в комплексе, образующемся на поверхности модифицированного силикагеля, содержащем в качестве функциональной группы фрагмент 1,3,5-трифенилформаза, был зарегистрирован спектр ЭПР образца материала после извлечения меди из раствора в установленных оптимальных условиях. 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 Cu : формаза = 1 : 2, что согласуется с описанными параметрами для комплексного соединения мономерного аналога – 1,3,5 – трифенилформаза с Cu(II).

Образование устойчивых комплексных соединений на поверхности затруднил поиск десорбента, обеспечивающего количественное или не количественное, но характеризующееся высокой воспроизводимостью, элюирование Cu(II) после проведения сорбции. Использование  $HNO_3$  (3 М),  $HCl$  (6 М), 1 и 2 М раствора ЭДТА и 1 и 2 М раствора тиомочевины в 1М  $HCl$  в качестве десорбента не позволило добиться положительного результата. Поэтому была рассмотрена возможность детектирования Cu(II) в фазе сорбента рентгенофлуоресцентным методом. Для этого 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 ее в элюате контролировали с помощью атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. Диапазон линейности Cu(II) мкг/(на 50 мг сорбента) на исследуемых силикагелях, а



также пределы обнаружения, рассчитанные по 3S-критерию, приведены в таблице 7.

Таблица 7 – 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 рентгенофлуоресцентным методом на силикагелях, содержащих ковалентно иммобилизованные азогидразонные группы, проведена на модельной смеси, имитирующей морскую воду.

Известно, что в слабокислых растворах функциональные группы многих азотсодержащих сорбционных материалов, а также некоторых 1,3,5-триарилзамещенных формазанов депротонированы и способны к образованию прочных комплексных соединений с аквахлоркомплексами платиновых металлов. В случае всех полученных материалов на основе силикагеля с азогидразонными группами при понижении кислотности среды до pH 1, можно наблюдать повышение избирательности при сорбционном извлечении Pd(II) из хлоридных сред. Максимальные сорбционные емкости для всех органоминеральных материалов по отношению к Pd (II) (pH 1) представлены в таблице 8.

Таблица 8 – 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
$A_{\text{max}}$ , 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

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 ( $C_0=2.0, 6.98$  мкг/мл). Избирательность извлечению Pd(II) на модифицированных силикагелях в кислых средах по отношению к другим

благородным металлам была исследована ранее (Сорбционные и хроматографические процессы, 2014. – Т4. – №3. – с.232-240). Так же, как и в случае сорбционного извлечения Cu(II) на полученных материалах, не удалось добиться реагентной регенерации сорбционных материалов, а также провести количественную десорбцию аналита при применении в качестве элюентов 1М, 3М и 6М HCl, 1М, 2М и 3М HNO<sub>3</sub>, 1М и 2М растворов тиомочевины в 1М HCl, а также 0.2 н. раствора ЭДТА для C<sub>0</sub>= 2 мкг/ 0.05г сорбента. 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(сорбента) = 0.05 г, так и в динамическом режиме, V = 20 мл, m(сорбента) = 0.05 г), со связующим веществом (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>). Комплексный анализ элюатов и концентратов показал, что в случае проведения концентрирования в статическом режиме варьирование объема раствора от 50 до 500 мл, и в динамическом – от 50 до 2000 мл и скорости пропускания раствора от 1.6- 3.7 мл/мин не приводит к снижению степени извлечения аналита. Диапазон определяемых концентраций – 5-25 мкг/ (50 мг сорбента). Предел определения Pd(II) – 3.9, 4.8, 4.5, 4.8, 5.8, 3.7 мкг/(50 мг сорбента) (статические условия), 4.3, 4.1, 4.6, 4.8, 4.7, 3.6 мкг/(50 мг сорбента) (динамические условия) для Sil I, Sil II, Sil III, Sil IV, Sil V и Sil VI соответственно.

Высокая избирательность полученных материалов при извлечении Pd(II) из хлоридных растворов (pH 1) позволила провести сорбционно-рентгенофлуоресцентное определение его в минерализате, полученном после кислотного разложения вторичного сырья – образцов конденсаторов (табл. 9). Таблица 9 – Результаты определения Pd(II) в минерализате, полученном после кислотного разложения образцов конденсаторов (V=50 мл, P=0,95, n=3)

	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

## Выводы

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  $^{13}\text{C}$ . Установлено, что все модифицированные силикагели термически стабильны до  $170\text{ }^\circ\text{C}$ .

2. Определены значения максимальной емкости, коэффициенты распределения  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Cu(II)}$  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  $\text{Cu(II)}$  на различных уровнях начальных концентраций. Методом ЭПР установлено формирование координационного узла  $\text{CuN}_4$  на поверхности материала Sil II при взаимодействии с  $\text{Cu(II)}$  (pH 8).

3. Изучена конкурентная сорбция  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Cu(II)}$  на силикагелях с ковалентно иммобилизованными азогидразонными группами, проведено исследование кинетики сорбции в случаях индивидуального и совместного присутствия ионов металлов. Установлено, что при извлечении  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Cu(II)}$  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  $\text{Cu(II)}$  с использованием полученных сорбционных материалов из растворов общей минерализации  $35$  г/л, содержащих эквимольные количества  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ . Пределы обнаружения  $\text{Cu(II)}$  (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  $\text{Pd(II)}$ , определены оптимальные условия его концентрирования в статическом и динамическом режимах. Оценена селективность извлечения  $\text{Pd(II)}$  из хлоридных растворов (pH 1) по отношению к  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Pb(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$  и  $\text{Cd(II)}$ .

6. Изучено сорбционное извлечение  $\text{Pd(II)}$  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).

*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.*

### **Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:**

1. Konshina, D. N. Immobilization of guanazyl functional groups on silica for solid-phase extraction of metal ions / D. N. Konshina, A. V. Furina (Danilova), Z. A. Temerdashev, A. A. Gurinov, V. V. Konshin // Analytical letters. – 2014. – V. 47. – P. 2665-2681.
2. Коншина, Дж.Н. Некоторые сорбционные характеристики силикагелей с ковалентно иммобилизованными пиридилсодержащими формазами / Дж.Н. Коншина, А.В. Данилова, З.А. Темердашев, В.В. Коншин // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2015.– Т. 15. – № 5.– С. 280-287.
3. Темердашев, З. А. Концентрирование Cu(II), Co(II), Ni(II) и Cd(II) на силикагеле с ковалентно иммобилизованной азогидразонной группой и их определение на объектах окружающей среды / З. А. Темердашев, Д. Н. Коншина, А. В. Данилова, В. В. Коншин // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2015. – № 7. – С. 13-17.
4. Патент № 2520099 РФ МПК C07F7/10(2006.1), B01J20/10(2006.1) Способ получения сорбционного материала на основе силикагеля с иммобилизованной формазановой функциональной группой / Коншин В. В., Коншина Дж. Н., Темердашев З. А., Фурина (Данилова) А. В., Опенько В. В.: заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВПО «КубГУ». – № 2013 106616, заявл. 14.02.2013; опубл. 20.06.2014, Бюл. № 17. – 9с.
5. Турмасова, А. А. Формазансодержащие силикагели для концентрирования и разделения микроэлементов / А. А. Турмасова, А. В. Фурина (Данилова), Дж. Н. Коншина, В. В. Коншин // Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии: материалы III Всероссийского симпозиума. – Краснодар. – 2011. – С. 87.

6. Фурина (Данилова), А. В. Силикагель с иммобилизованными гуаназильными группами для концентрирования тяжелых металлов / А. В. Фурина (Данилова), Дж. Н. Коншина, В. В. Коншин // Всероссийская конференция по аналитической спектроскопии с международным участием: материалы конференции. – Краснодар. – 2012. – С. 312.
7. Фурина (Данилова), А. В. Оценка возможности сорбционно-рентгенофлуоресцентного детектирования металлов после извлечения формазан-силикагелями / А. В. Фурина (Данилова), Дж. Н. Коншина, В. В. Коншин // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: Тезисы докладов XXIII Российской молодежной научной конференции. – Екатеринбург. – 2013. – С. 135.
8. Коншина, Дж. Н. Оценка условий рентгенофлуоресцентного определения металлов после их концентрирования силикагелем с ковалентно иммобилизованной гуаназильной группой / Дж. Н. Коншина, З. А. Темердашев, А. В. Фурина (Данилова), В. В. Коншин // Второй съезд аналитиков России: материалы. – Москва. – 2013. – С. 265.
9. Фурина (Данилова), А. В. Некоторые сорбционные характеристики силикагеля с иммобилизованным формазаном на основе бензилиден-4-амино-1,2,4-триазола / А. В. Фурина (Данилова), М. А. Медведев, Дж. Н. Коншина, В. В. Коншин // Химия и химическое образование XXI века: сборник материалов 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. – Санкт-Петербург. – 2013. – С. 83.
10. Фурина (Данилова), А. В. Получение силикагеля с ковалентно иммобилизованной формазановой группой / А. В. Фурина (Данилова), Дж. Н. Коншина, В. В. Коншин // Молодежь и наука на севере: материалы докладов IV Всероссийской (XVII) молодежной научной конференции. – Сыктывкар. – 2013. – С. 66.
11. Фурина (Данилова), А. В. Некоторые сорбционные характеристики 1-(3-карбоксамидофенил)-3,5-дифенилформазан-силикагеля по отношению к тяжелым металлам [Электронный ресурс] / А. В. Фурина (Данилова), Дж. Н. Коншина, В. В. Коншин // Ломоносов-2013: материалы XX международной молодежной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. – Москва. – 2013. – Режим доступа: [http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov\\_2013/structure\\_31\\_2341.htm](http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2013/structure_31_2341.htm)

12. Фурина (Данилова), А. В. Взаимное влияние Cu(II), Co(II), Ni(II) и Cd(II) на физико-химические параметры их сорбции силикагелем с ковалентно иммобилизованной формазановой группой / А. В. Фурина (Данилова), Дж. Н. Коншина, В. В. Коншин // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: тезисы докладов XXIV Российской молодежной научной конференции, посвященной 170-летию открытия химического элемента рутений. – Екатеринбург. – 2014. – С. 141.
13. Фурина (Данилова), А. В. Силикагель с иммобилизованной формазановой группой для твердофазной экстракции металлов / А. В. Фурина (Данилова), Дж. Н. Коншина, В. В. Коншин // Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии: материалы IV Всероссийского симпозиума с международным участием. – Краснодар. – 2014. – С. 81.
14. Danilova, A. V. Cu(II), Co(II), Ni(II) and Cd(II) sorption characteristics on silica gel functionalized formazan groups / A. V. Danilova, D. N. Konshina, V. V. Konshin // Mendeleev 2015: IX international conference of young scientists on chemistry. – Saint Petersburg. – 2015. – P. 373.
15. Данилова, А. В. Некоторые сорбционные характеристики силикагеля с иммобилизованными пиридилсодержащими формазанами / А. В. Данилова, Дж. Н. Коншина, В. В. Коншин // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: тезисы докладов XXV Российской молодежной научной конференции, посвященной 95-летию основания Уральского университета. – Екатеринбург. – 2015. – С. 164.
16. Перетертов, В. А. Получение силикагеля с иммобилизованным формазановым фрагментом на основе фенилгидразона салицилового альдегида / В. А. Перетертов, А. В. Данилова, Дж. Н. Коншина, В. В. Коншин // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: тезисы докладов XXV Российской молодежной научной конференции, посвященной 95-летию основания Уральского университета. – Екатеринбург. – 2015. – С. 190.
17. Горшенина, А. В. Извлечение в аналитических целях Pd(II) силикагелем с иммобилизованной гуаназильной группой / А. В. Горшенина, А. В. Данилова, Дж. Н. Коншина, В. В. Коншин // Химия и химическое образование XXI века: сборник материалов III Всероссийской студенческой конференции с международным участием, посвященной 140-летию со дня рождения химика-органика Ю. С. Залькинда. – Санкт-Петербург. – 2015. – С. 102.
18. Горшенина, А. В. Твердофазная экстракция Pd(II) с использованием силикагеля с иммобилизованной гуаназильной группой / А. В. Горшенина, А. В. Данилова, Дж. Н. Коншина, В. В. Коншин // II Всероссийская конференция

по аналитической спектроскопии с международным участием: материалы конференции. – Краснодар. – 2015. – С.175.

19. Данилова, А. В. Некоторые сорбционные характеристики силикагеля с иммобилизованными пиридилсодержащими формазанами / А. В. Данилова, Ю. И. Гудим, В. А. Синявский, Дж. Н. Коншина, В. В. Коншин // II Всероссийская конференция по аналитической спектроскопии с международным участием: материалы конференции. – Краснодар. – 2015. – С.177.

20. Данилова, А. В. Получение и исследование некоторых сорбционных характеристик силикагелей с иммобилизованными формазановыми группами / А. В. Данилова, Дж. Н. Коншина, В. В. Коншин // II Всероссийская конференция по аналитической спектроскопии с международным участием: материалы конференции. – Краснодар. – 2015. – С.178.

Автореферат

**Данилова Анна Валерьевна**

**СИЛИКАГЕЛИ С ИММОБИЛИЗОВАННЫМИ  
АЗОГИДРАЗОННЫМИ ГРУППАМИ ДЛЯ СОРБЦИОННО-  
СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ**

---

Подписано в печать 22.10.2015. Формат 60x841 /16.

Печать трафаретная. Бум. тип. № 1.

Усл. изд. л. 1,5. Тираж 100 экз. Заказ № 2389.03

Издательско-полиграфический центр

Кубанского государственного университета

350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149.

