

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



На правах рукописи

ОПЕНЬКО ВИКТОР ВЛАДИМИРОВИЧ

**НОВЫЕ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЕ СИЛИКАГЕЛИ ДЛЯ
СОРБЦИОННО-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ
ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ**

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

02.00.02 – аналитическая химия

Научный руководитель:
канд. хим. наук,
старший научный сотрудник
Дж.Н. Коншина

Краснодар 2014

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР	10
1.1 Получение и сорбционные характеристики силикагелей с серусодержащими функциональными группами	11
1.1.1 Силикагели, содержащие меркапто группу и силикагели, получаемые на их основе	11
1.1.2 Силикагели, содержащие фрагмент тиомочевины	25
1.1.3 Силикагели, содержащие сульфидный фрагмент	34
1.1.4 Силикагели с иммобилизованными дитиокарбаматными группами	49
1.1.5 Силикагели, содержащие сульфогруппы	52
1.1.6 Силикагели с иммобилизованными гидразинотиокарбонильными фрагментами	53
1.2 Применение модифицированных силикагелей в аналитической химии	59
2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	67
2.1 Материалы, реактивы и использованное оборудование	67
2.2 Общие сведения о проведении физико-химических экспериментов	70
2.3 Приготовление рабочих растворов	72
2.4 Методики фотометрического определения металлов	73
2.5 Синтез реагентов	74
2.5.1 Методика получения тиосемикарбазида	74
2.5.2 Общая методика получения тиосемикарбазонов	75
2.5.3 Общая методика получения гуанилгидразонов	75
2.6 Получение сорбентов	75
2.6.1 Подготовка силикагеля	75
2.6.2 Получение (3-глицидилоксипропил)-силикагеля	76

2.6.3	Получение силикагеля с иммобилизованным ПАН	77
2.6.4	Получение силикагелей с иммобилизованными тиосемикарбазонами 3- и 4-гидроксибензальдегида	77
2.6.5	Получение силикагелей с иммобилизованными гуанилгидразонами 3- и 4-гидроксибензальдегида	78
2.6.6	Получение силикагеля с иммобилизованным тиосемикарбазидом.....	78
2.7	Определение некоторых сорбционных характеристик полученных материалов	79
2.7.1	Изучение pH среды на сорбционную способность модифицированных силикагелей.....	79
2.7.2	Определение Co(II), Cd(II), Cu(II), Ni(II) и Zn(II) после сорбционного концентрирования в фазе сорбента.....	80
2.7.3	Определение зависимости степени извлечения от объема раствора.....	80
2.7.4	Определение статической обменной емкости модифицированных силикагелей.....	81
2.7.5	Изучение кинетических параметров сорбции.....	81
2.7.6	Выбор оптимального элюента для количественной десорбции Co(II), Cd(II), Cu(II), Ni(II) и Zn(II)	82
2.7.7	Оценка мешающего влияния макрокомпонентов, характерных для речных и морских вод, на сорбционное концентрирование Co(II), Cd(II), Cu(II), Ni(II) и Zn(II)	83
2.8	Методика сорбционно-спектроскопического определения ртути в образцах рыбы.....	83
2.9	Методика сорбционно-спектроскопического определения ртути в морской воде	84
2.10	Сорбционно-рентгенофлуоресцентное определение Co(II), Cd(II), Cu(II), Ni(II) и Zn(II) в сточной воде.....	84

2.11	Получение модифицированных силикагелей	85
2.12	Некоторые структурно-адсорбционные и спектральные характеристики модифицированных силикагелей	91
2.12.1	Некоторые сорбционные характеристики материала на основе силикагеля с иммобилизованным ПАН	95
2.13	Изучение равновесно-кинетических характеристик систем «Hg(II)-силикагели с иммобилизованными тиосемикарбазонами и гуанилгидразонами 3- и 4-гидроксибензальдегидов»	101
2.13.1	Изучение кинетики сорбции Hg(II) на модифицированных силикагелях	106
2.14	Оценка возможности десорбции Hg(II) с поверхности силикагеля с ковалентно иммобилизованным тиосемикарбазидом и регенерации сорбента	108
2.15	Примеры определения Hg(II) с использованием силикагеля с ковалентно иммобилизованным тиосемикарбазидом	110
2.16	Изучение некоторых сорбционных характеристик модифицированных силикагелей по отношению к Zn(II), Ni(II), Co(II), Cd(II), Cu(II)	114
2.17	Оценка возможности сорбционно-рентгенофлуоресцентного определения Zn(II), Ni(II), Co(II), Cd(II), Cu(II) с использованием модифицированных силикагелей.....	120
ВЫВОДЫ		124
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....		126

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Поиск путей химического модифицирования различных неорганических матриц с целью получения сорбционных материалов, способных эффективно работать на границе раздела фаз и обладающих оригинальными сорбционными свойствами по отношению как к индивидуальным компонентам, так и к группе аналитов, продолжает активно развиваться, несмотря на то, что на сегодняшний день ассортимент таких материалов достаточно широк [1 – 10]. Неослабевающий интерес к химической функционализации различных поверхностей в первую очередь обусловлен практически безграничными возможностями варибельности природы как твердой фазы, так и функционального слоя, что позволяет создавать материалы с заданными свойствами. Один из подходов к получению сорбентов для аналитических целей предполагает иммобилизацию органических лигандов на поверхность матрицы. В качестве носителя наряду с ионитами, хелатообразующими смолами, органополимерными материалами, целлюлозами, пенополиуретанами, достаточно часто используют силикагели [11 – 24]. Доступность силанольных реакционных центров силикагеля, способных реагировать с карбофункциональными триалкоксисиланами, образуя прочную силоксановую связь [25], открывает практически безграничные возможности для последующей функционализации, позволяющей конструировать на поверхности самые разнообразные функционально-аналитические группы или проводить ковалентное закрепление хорошо известных аналитических реагентов. Исследования таких материалов показывают, что аналитические свойства иммобилизованных реагентов существенно отличаются от их свойств в растворе, поэтому создание и изучение характеристик двухфазной системы «определяемое вещество в растворе – аналитический реагент, иммобилизованный на поверхности матрицы» являются актуальными. В результате систематических исследований возможно проведение сравнения свойств новых материалов и обоснования выбора наиболее эффективного сорбционного материала. Ранее на кафедре аналитической химии КубГУ были разработаны аналитические сорбенты на основе

микрористаллической целлюлозы с координационно активными тиосемикарбазонными фрагментами, обладающие высоким сродством к Hg(II), однако вследствие особенностей природы матрицы такой материал позволил реализовать концентрирование только в статических условиях [26, 27]. В развитии исследований в этом направлении предполагалось осуществить иммобилизацию тиосемикарбазида, некоторых тиосемикарбазонов и родственных соединений на поверхность силикагеля, который как матрица обеспечит большую механическую прочность получаемого сорбционного материала.

Работа выполнялась при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных исследований (грант № 12-03-00331-а) и в рамках проекта 14/55т (проект 359) на выполнение государственных работ в сфере научной деятельности в рамках базовой части государственного задания, и гранта президента РФ (МК - 4160.2014.3).

Цель работы. Целью данной работы является получение и изучение физико-химических закономерностей сорбционного извлечения ионов тяжелых металлов материалами на основе силикагеля с ковалентно-иммобилизованными функционально-аналитическими группами.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- обоснование и выбор оптимальной схемы получения сорбционных материалов на основе силикагеля с ковалентно-иммобилизованными тиосемикарбазидом, тиосемикарбазонами и гуанилгидразами 3- и 4-гидроксibenзальдегидов и 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом;
- определение структурно-адсорбционных характеристик полученных материалов;
- оптимизация условий сорбции ионов переходных металлов (Hg(II), Cd(II), Zn(II), Ni(II), Co(II), Cu(II));
- описание некоторых равновесно-кинетических характеристик сорбции металлов на полученных материалах;
- оценка конкурентного влияния тяжелых металлов при совместной сорбции на полученных материалах из сложных по составу растворов;

- сравнение полученных характеристик, изучение возможности использования материалов для селективного и группового извлечения элементов.

- оптимизация условий динамического концентрирования ртути с использованием силикагеля с ковалентно-иммобилизованным тиосемикарбазидом;

Научная новизна. Получены и охарактеризованы (данными элементного анализа, ИК-спектроскопии) силикагели с ковалентно-иммобилизованными 1-(2-пиридиназо)-2-нафтолом, тиосемикарбазидом, тиосемикарбазонами и гуанилгидразонами 3- и 4-гидроксibenзальдегидов, определены их структурно-адсорбционные характеристики.

Изучены равновесные характеристики сорбции на модифицированных силикагелях, установлены оптимальные условия протекания этих процессов, изучены кинетика, взаимные влияния металлов при их совместной сорбции из растворов сложного состава. Получены ряды сродства металлов к модифицированной поверхности функционализированных силикагелей, рассчитаны коэффициенты распределения и селективности.

Практическая значимость. Разработаны перспективные сорбционные материалы на основе силикагелей с ковалентно иммобилизованными тиосемикарбазонными группами для концентрирования и определения Hg(II), Zn(II), Co(II), Ni(II), Cd(II) в водных средах.

Определены условия для селективного концентрирования Hg(II) из водных растворов сложного состава новыми сорбционными материалами на основе силикагеля с ковалентно иммобилизованными тиосемикарбазонными группами и разработана методика ее сорбционно- спектроскопического определения в водах.

Положения, выносимые на защиту:

– результаты исследований по обоснованию и выбору оптимальной схемы получения сорбентов с тиосемикарбазонными и гуанилгидразонными комплексообразующими группами и 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом;

– данные о составе полученных сорбционных материалов;

– данные об оптимальных условиях сорбции для индивидуальных растворов, значения равновесных параметров сорбционного извлечения (Hg(II), Zn(II), Ni(II), Co(II), Cd(II)) на полученных материалах в статическом режиме;

– результаты изучения кинетики сорбции (Hg(II), Cu(II), Zn(II), Ni(II), Co(II), Cd(II)) на полученных материалах в случае индивидуального присутствия и при совместном присутствии всех исследуемых элементов;

– обоснование и выбор условий концентрирования (Hg(II), Cu(II), Zn(II), Ni(II), Co(II), Cd(II)) на полученных сорбционных материалах с целью последующего их сорбционно-спектроскопического определения в водах;

– результаты оптимизации условий сорбции Hg(II) на силикагелях с ковалентно иммобилизованным тиосемикарбазидом в динамических условиях и способ селективного сорбционно-спектроскопического определения Hg(II).

Апробация работы и публикации. Материалы диссертации были представлены на XX международной молодежной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2013» (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); XXIII Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2013); Втором съезде аналитиков России (Москва, 2013); XX международной Черняевской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов (Красноярск, 2013); VIII всероссийской конференции с международным участием молодых ученых по химии «Менделеев-2014» (Санкт-Петербург, 2014); XXIV Российской молодежной научной конференции, посвященной 170-летию открытия химического элемента рутений «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2014); IV Всероссийском симпозиуме с международным участием «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» (Краснодар, 2014).

Публикации. Материалы диссертационной работы представлены в 12 публикациях, в том числе 2 статья в журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК, 9 тезисах докладов и материалов всероссийских конференций, патенте на изобретение РФ № 2520099 и заявке на изобретение 2014134824(056432).

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 2 глав, выводов и списка используемых источников. Материал изложен на 158 страницах, работа содержит 17 таблиц, 30 рисунков, список использованных источников насчитывает 234 наименования.

Личный вклад автора состоял в постановке и выполнении экспериментальных исследований, участии в интерпретации результатов, написании статей, подготовке докладов, выступлениях на конференциях и практической апробации полученных результатов.

1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР

Среди всего многообразия известных сорбционных материалов на основе ковалентно функционализированных силикагелей, которые используются в аналитической химии для извлечения, концентрирования и определения металлов [28], можно выделить группу материалов с серусодержащими функциональными группами как наиболее универсальный тип твердофазных лигандов (Рисунок 1). Некоторые материалы этого типа уже давно перешагнули порог исследовательских лабораторий и внедрены в практику, они выпускаются производителями расходных лабораторных материалов и реактивов в виде патронов для твердофазной экстракции и сканджеров металлов [29, 30]. По типу функционально-аналитической группы на поверхности силикагеля самые распространенные и востребованные серусодержащие материалы можно классифицировать на силикагели, содержащие меркапто группы, фрагменты тиомочевины, дитиокарбамата, тиосемикарбазида, цистеина, а также остатки меркапто гетероциклов – именно такие материалы являются относительно легкодоступными, методики получения их хорошо воспроизводятся и им посвящено большее количество работ.

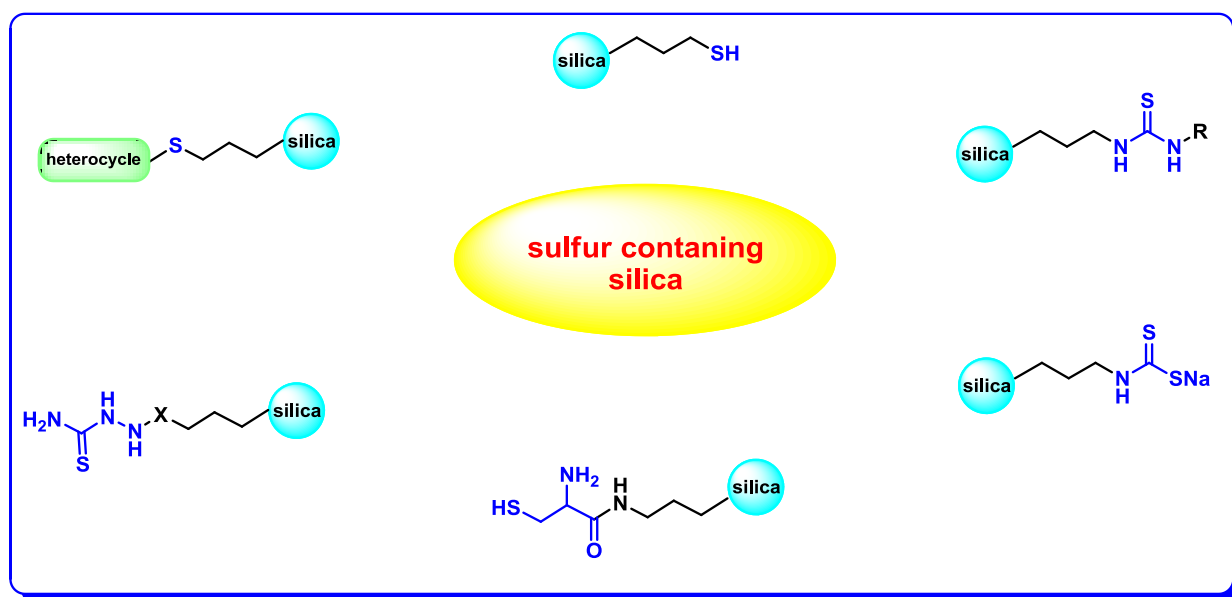


Рисунок 1 – Основные типы серусодержащих силикагелей

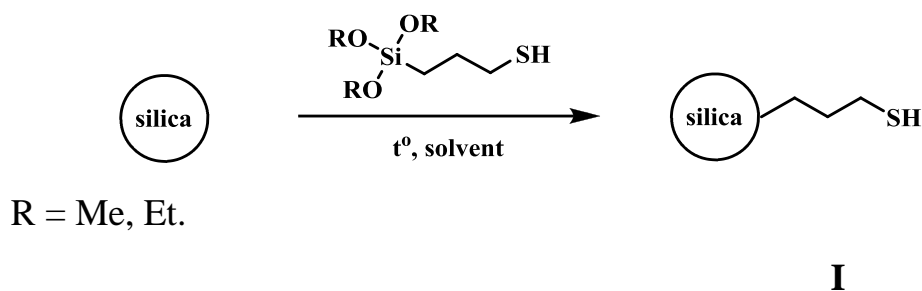
В представленном литературном обзоре предпринята попытка провести анализ многочисленных данных по известным серусодержащим силикагелям, как коммерчески доступным и распространенным, так и содержащим весьма экзотические функционально-аналитические группы, при этом внимание уделено способам получения, практически важным сорбционным характеристикам и использованию в аналитической химии для определения металлов.

1.1 Получение и сорбционные характеристики силикагелей с серусодержащими функциональными группами

1.1.1 Силикагели, содержащие меркапто группу и силикагели, получаемые на их основе

Самыми доступными и хорошо изученными серусодержащими сорбционными материалами являются силикагели с 3-меркаптопропильными группами на поверхности [31]. Главным образом это обусловлено легкостью одностадийного получения таких материалов из коммерчески доступных 3-меркаптопропилтриалкоксисиланов и отличной координирующей способностью свободной тиольной группы.

Синтез 3-меркаптопропил функционализированных силикагелей сводится к обработке предварительно подготовленного силикагеля 3-меркаптопропилтриметокси(этокси)силаном в среде органического растворителя с использованием различного рода активации процесса за счет нагревания, ультразвука и т.п. Варьирование условий осуществления модификации позволяет получать материалы с различной степенью функционализации.



В работе Ховарда с соавт. описан процесс получения 3-меркаптопропил силикагеля **I** в среде метанола при воздействии ультразвука, при этом используют силикагель, предварительно активированный уксусной кислотой. Содержание тиольных групп в материале определено титриметрически с тиоцианатом калия и составляет порядка 0.31 ммоль/г по сере. Полученный силикагель эффективно извлекает мышьяк в виде арсенитов в присутствии арсенатов, монометил- и диметиларсенатов в диапазоне pH 1.5 – 8.5 [32]. Возможно динамическое сорбционное извлечение при скоростях пропускания 1 – 4.4 мл/мин. Позднее было показано, что полученный этим же способом материал проявляет сорбционные свойства по отношению к Cd(II), Cu(II), Pb(II) и Zn(II) [33]. Максимальная емкость сорбента при извлечении металлов наблюдается при pH 8.0, количественное извлечение в процессе сорбции происходит в течение 120 минут. В динамическом варианте сорбции в качестве элюента использовалась 3М HNO₃. В работе [34] описано исследование селективного разделения Se(IV) от Se(VI) в среде 0.5 – 2 М HCl, а так же в диапазоне pH 1 – 12. По данным авторов сорбционное равновесие достигается в течение 1 минуты. Сорбционная емкость по отношению к Se(IV) составляет 7.5 мг/г. Количественная десорбция происходит при использовании 0.1М HNO₃.

В работе [35] (3-меркаптопропил)силикагель также получали при проведении процесса в среде метанола, однако исходный силикагель активировали соляной кислотой и сушили в течение одного дня при 150°C, что позволило получить материал с количеством привитых групп по элементному анализу 0.61 ммоль/г.

Полученный материал использован в качестве сорбента для концентрирования V, Cr, Mn, Pb. Оптимальный диапазон pH для сорбции всех ионов находится в пределах значений 7 – 10. Время установления равновесия не превышает 30 минут. Элюирование сорбата в динамике проведено с использованием 4М HCl при скоростях пропускания элюента 2 мл/мин. В работах [36, 37, 38] описано исследование адсорбционных свойств материала по отношению к Cd(II), Cu(II), Ni(II) и Co(II) в диапазоне pH 4 – 8. Сорбционная емкость по меди составляет 0.022 ммоль/г.

Группой бразильских ученых предложена модификация способа синтеза (3-меркаптопропил)силикагеля, заключающаяся в нагревании в среде ксилола в течение 72 часов [39]. Полученный сорбент промывают ксилолом и ацетоном и высушивают 8 часов при 100°C в вакууме. Авторы утверждают, что функционализация силикагеля происходит эффективнее, чем в метаноле и полученный материал обладает более высокой сорбционной способностью по отношению к тяжелым металлам. Синтезированный продукт содержит 3.13 % S (0.98 ммоль/г) по элементному анализу, что хорошо согласуется с данными термогравиметрического анализа [40]. Показана возможность хемосорбции Cu(II), Ag(I), Zn(II), Ni(II), Co(II) и Hg(II) из водных и неводных (ацетон, этанол) сред. Сорбционная емкость по Hg(II) составляет 0.75 и 0.86 ммоль/г в этаноле и в воде соответственно.

Термохимическое изучение поверхностных явлений позволяет определить энергетические параметры взаимодействия веществ при образовании связей различной природы между сорбатом и сорбентом. Исследованы взаимодействия, происходящие между меркапто модифицированным силикагелем и ионами серебра, ртути, меди и цинка в воде и в этаноле с помощью калориметрического титрования [41, 42]. Определена максимальная емкость взаимодействия (N_s), энтальпия взаимодействия с поверхностью ($\Delta_{int(i)Hm}$), энтальпия взаимодействия в монослое (Δ_{monHm}) и энергия Гиббса гидратации. Значения $\Delta_{int(i)Hm}$ в водном растворе показывают, что сила взаимодействия между основными центрами модифицированного кремнезема и катионами уменьшается в ряду Hg(II) > Ag(II) >

$\text{Cu(II)} > \text{Ni(II)} > \text{Zn(II)}$, что согласуется с концепцией жестких и мягких кислот и оснований. Значения максимальной емкости взаимодействия в этаноле сопоставимы с аналогичными процессами взаимодействия в воде. Установлено, что в этаноле только Cu(II) вступает в реакцию с наиболее энергетическими центрами, поскольку имеет высокие значения ΔmonHm .

В.Н. Лосевым и А.К. Трофимчуком получение (3-меркаптопропил)силикагеля осуществлялось в среде толуола [43]. Концентрация привитых SH-групп устанавливалась обратным тиолометрическим и иодометрическим титрованием и составляла 0.87 ± 0.03 ммоль/г. Показано, что полученный материал эффективно (степень извлечения 99.9%) сорбирует Cu(II) из растворов с pH 2 – 9, время установления сорбционного равновесия не превышает 5 минут. Комплексы Cu(II) на поверхности меркаптопропил силикагеля обладают желто-оранжевой люминесценцией ($\lambda_{\text{max}}=575$ нм) при облучении их УФ-светом. Также показано [44], что этот материал эффективен для извлечения Zn(II) , Cu(II) , Ni(II) , Cd(II) , Pb(II) , Bi(III) в статическом и динамическом режимах сорбции. В статическом режиме извлечение Zn(II) , Ni(II) , Cd(II) , Pb(II) возможно в диапазоне pH 4 – 9, при этом Ca(II) , Mg(II) , Sr(II) , Al(III) , Co(II) и щелочные металлы не извлекаются. При pH 6 возможно концентрирование Cd(II) , Pb(II) и Zn(II) отдельно от Ni(II) и Co(II) . При pH 1 – 2 количественно извлекаются Cu(II) и Bi(III) . В динамическом режиме степень извлечения ионов металлов не зависит от скорости пропускания в диапазоне 1 – 5 мл/мин.

Также отмечено сродство этого материала по отношению к благородным металлам – Ag(I) , Au(III) , Pd(II) , Ru(III) , Ru(IV) , извлечение возможно из солянокислых сред [45 – 48], кроме того возможна сорбция Os(VIII) из H_2SO_4 и газовой фазы [49]. Время установления сорбционного равновесия для всех металлов варьируется от 2 до 20 мин. Максимальная степень извлечения рутения достигается при температуре 95°C. Коэффициенты распределения для Ag(I) , Au(III) и Pd(II) составляют $1 \cdot 10^5$, $1.65 \cdot 10^4$ – $1 \cdot 10^5$ и $n \cdot 10^4$ соответственно. Благодаря тому, что сорбция цветных металлов происходит при $\text{pH} \geq 2$ возможно осуществить разделение благородных и цветных металлов.

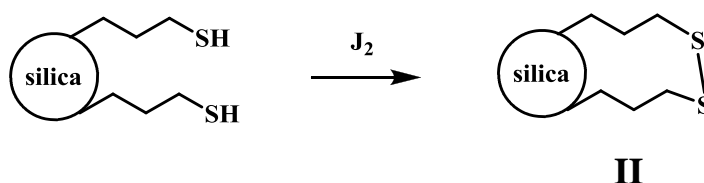
Мезопористые материалы обладают внутренней поверхностью с высокой химической активностью, которая способна образовывать ковалентно связанный мономолекулярный слой с химическим модификатором. Описано [50] получение ряда мезопористых силикагелей, модифицированных 3-меркаптопропильными группами, получение вели в среде толуола при 110°C в течение 24 часов, материалы характеризуются количеством закрепленных групп от 0.57 до 1.50 ммоль/г в зависимости от типа синтезируемого силикагеля. Показана эффективность полученных материалов для адсорбции Hg(II), в зависимости от природы исходных материалов, максимальная адсорбционная емкость Hg(II) варьируется в пределах 0.55 – 1.50 ммоль/г.

Предложен [51] синтез мезопористых (3-меркаптопропил)силикагелей как по схеме гетерофазной модификации силикагеля так и по методу гидролитической сополиконденсации. Варьирование количества (3-меркаптопропил)-триметоксисилана позволяет получать сорбенты со степенью функционализации тиольных групп в диапазоне 0.84 – 4.03 ммоль/г. Сорбционные свойства модифицированных таким способом материалов исследованы по отношению к ионам Hg(II). Эффективность сорбентов в процессе извлечения Hg(II) сильно зависит от pH. Количественное извлечение происходит при pH 4, когда Hg(II) преимущественно находится в форме Hg(OH)₂. Установлено, что Zn(II), Ni(II), Cd(II), Cu(II), Bi(II) не оказывают мешающего влияния на сорбцию Hg(II). Обсуждена возможность повторного использования силикагелей после десорбции 5%-ной тиомочевинной в 0.1M HCl.

Нанопористый силикагель также может быть эффективно функционализирован 3-меркаптопропильными группами в среде толуола [52], содержание привитых групп на поверхности составляет согласно данным термогравиметрического анализа 1.25 ммоль/г. Тиольные группы нанопористого силикагеля селективно координируют Hg(II) при pH 1.0 (0.775 ммоль/г), Fe(III) при pH 4.0 (0.400 ммоль/г) и Cd(II) в 0.1M CH₃COONa (0.375 ммоль/г). Коэффициенты распределения и факторы разделения металлов возрастают в ряду: Ca(II) < Cr(III) < Mg(II) < Ni(II) < Fe(III) < Mn(II) < Pb(II) < Co(II) < Zn(II) < Cu(II) < Cd(II) < Hg(II).

Одним из возможных путей изменения сорбционных характеристик (3-меркаптопропил)силикагеля является модификация за счет реакций по тиольной группе. Например, известно, что тиольная группа довольно легко окисляется до дисульфидной йодом, что и было использовано для разработки нового сорбента на ртуть [53, 54].

Схема 2

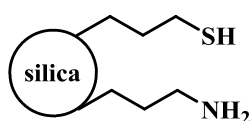


Концентрация привитых групп составляет 0.65 ммоль/г. Было изучено сорбционное концентрирование ртути на силикагеле, химически модифицированного дипропилдисульфидными группами **II**, с образованием на поверхности координационно-ненасыщенного комплекса, что позволяет координировать другой лиганд из раствора. В качестве такого лиганда использовался тиокетон Михлера [55], обуславливающий окрашивание поверхности сорбента в красно-бордовый цвет. Извлечение ионов Cu(II) при pH 6 – 7 не превышает 50 % [56].

Материал, содержащий 0.4 – 0.5 ммоль/г дипропилдисульфидных групп способен извлекать Ag(I) , Au(III) и Pd(II) из растворов хлороводородной и азотной кислот [57, 58, 59]. Установлено, что сорбционные свойства такого силикагеля по отношению к серебру ниже по сравнению с ранее полученным (3-меркаптопропил)силикагелем [45]. Скорее всего, такое отличие в сорбционной способности связано с меньшей устойчивостью комплексов благородных и цветных металлов с дисульфидными группами по сравнению с комплексами меркаптогруппы. Сорбция палладия и золота при комнатной температуре высокоселективна, сорбция цветных и других платиновых металлов отсутствует.

Сорбционные свойства дипропилдисульфид-силикагеля по отношению к Ru(III) и Ru(IV) схожи с (3-меркаптопропил)силикагелем [60]. Так, Ru(III) не извлекается ни при комнатной температуре, ни при 50°C, количественное извлечение наблюдается лишь при 95°C с временем установления равновесия 30 мин, в то время как Ru(IV) заметно сорбируется при температуре 50°C.

В.Н. Лосевым и А.К. Трофимчуком предложен интересный сорбент, содержащий одновременно 3-меркаптопропильную и 3-аминопропильную группу **III** [61-63].

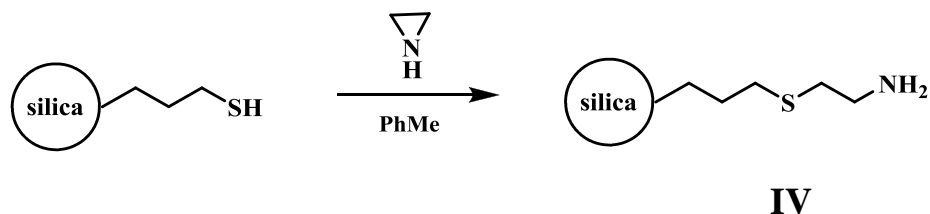


III

Рисунок 2 – силикагель с комбинацией амина и меркапто групп

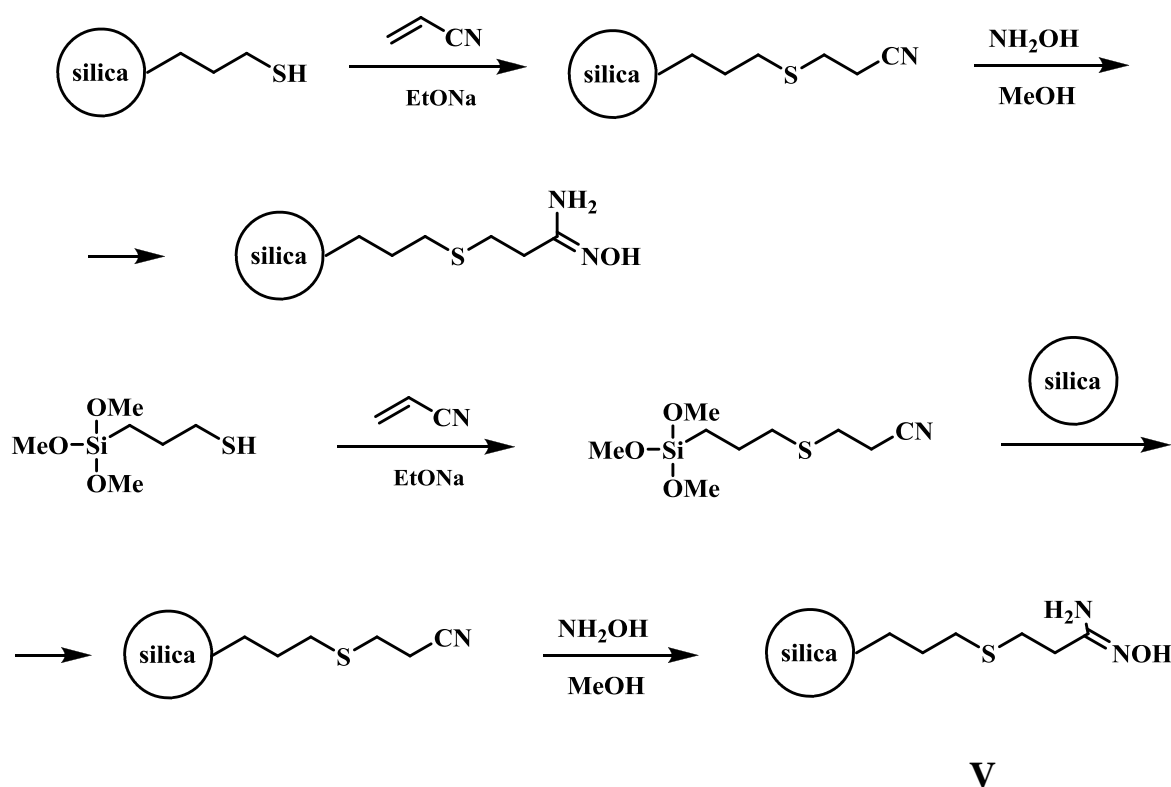
Методами ЭПР и электронной спектроскопии доказано, что Os(VIII) и Os(VI) сорбируются меркаптопропильной группой, в то время как Os(IV) – аминопропильной [61]. Пространственное разделение меркапто- и аминопропильных групп проявляется в образовании «двухъярусной» структуры поверхности химически модифицированного силикагеля, что, по мнению исследователей, препятствует образованию на поверхности разнолигандных (N,S) комплексов меди и золота [62, 63].

Усложнения структуры привитого лиганда и изменения сорбционных характеристик можно добиться за счет взаимодействия (3-меркаптопропил)силикагеля с этиленимином **IV** [64]. Причем реализовано две схемы модификации материала: 1) гетерогенная, в которой этиленимином обрабатывали (3-меркаптопропил)силикагель (Sil-SN1); 2) гомогенная, в которой вначале этиленимином модифицировали силилирующий реагент – 3-меркаптопропилтриметоксисилан, а затем полученным соединением обрабатывали силикагель (Sil-SN2).



Содержание серы и азота для материала, полученного с применением гетерогенной схемы составляет 0.78 и 1.73 ммоль/г соответственно. Основываясь на этих значениях, авторы предполагают, что тиольная группа эквимольно реагирует с этиленимином, а 0.95 ммоль/г азота вступает в реакцию с остаточными силанольными группами. На примере Cu(II) показано, что после модификации этиленимином сорбционные характеристики возрастают в 4 раза. В работах [65, 66] показана возможность концентрирования Cu(II), Pb(II), Ni(II), Co(II) и Hg(II) на этих материалах. Сорбционная емкость для Co(II), Ni(II), Cu(II), Pb(II) и Hg(II) при оптимальных pH сорбции составляет 1.08, 1.20, 1.70, 1.34 и 4.02 ммоль/г для Sil-SN1 и 0.72, 1.74, 1.91, 2.19 и 2.89 ммоль/г для Sil-SN2 соответственно. Различие сорбционной емкости по Hg(II) для сорбентов авторы объясняют меньшим количеством серы в Sil-SN1 по сравнению с Sil-SN2. Этот процесс отчетливо показывает высокое сродство взаимодействия «кислота – мягкое основание». В динамических условиях рассчитаны константы распределения для обоих материалов. Кроме того, описано сравнение сорбционной емкости Co(II), Ni(II), Cu(II) при извлечении из хлоридов и нитратов. Порядок сорбции катионов для обеих солей соответствует ряду Ni(II) > Cu(II) > Co(II).

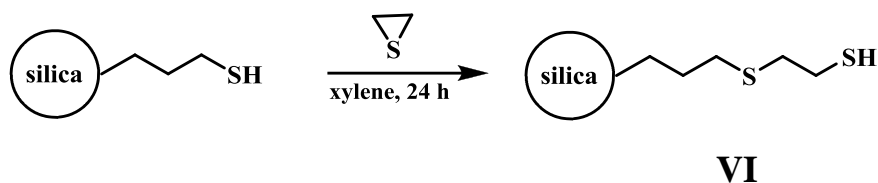
Подход с использованием гомогенного и гетерогенного варианта функционализации реализован также на примере получения силикагеля с амидоксимной группой V [67].



Показано, что гомогенным способом удастся достичь более высокой степени функционализации – 1.00 ммоль/г, по сравнению с 0.71 ммоль/г для гетерогенного способа модифицирования. Изучена возможность селективного концентрирования Hg(II) в динамическом и статическом режиме при нейтральном pH. Авторами предложены схемы образования комплексов ртути с функциональной группой на поверхности силикагеля.

Опираясь на работы С. Airoidi, была предложена схема синтеза материала на основе (3-меркаптопропил)силикагеля, модифицированного этиленсульфидом VI [68]. Количество этиленсульфида, закрепленного на силикагеле, составило 0.80 ммоль/г. Рассчитаны тепловые эффекты (-ΔH) реакции модифицированного силикагеля с Co(II), Cu(II), Ni(II), Cd(II), Pb(II) и Hg(II), которые составили 11.10±0.5, 10.18±0.3, 5.65±0.2, 7.33±0.2, 1.52±0.1 и 4.11±0.2 кДж/моль соответственно.

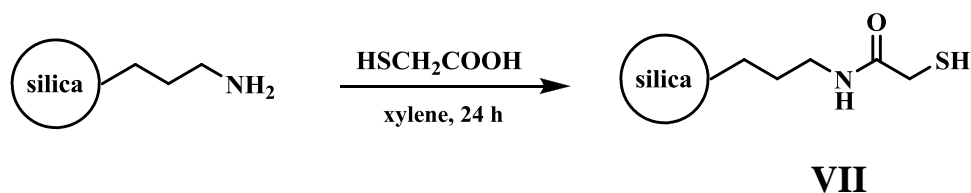
Схема 5



Меркапто группа входит в состав многих легкодоступных полифункциональных лигандов, образующих устойчивые комплексы с металлами, в связи с чем в ряде работ уделено внимание иммобилизации таких лигандов на поверхности силикагеля. Чаще всего используется схема, включающая стадию предварительной функционализации силикагеля введением высокорекреационноспособной группы, которая впоследствии обуславливает возможность ковалентного связывания молекул полифункционального лиганда. В качестве таких лигандов нашли применение тиогликолевая кислота, цистеин и другие аналогичные вещества.

Так достаточно эффективный сорбент получен на основе тиогликолевой кислоты **VII**, ковалентное привитие которой осуществлялось на предварительно 3-аминопропилированный силикагель [69, 70]. Содержание серы и азота в полученном материале составляет 3.10 и 1.35 %, что сопоставимо с данными по содержанию азота (0.98 ммоль/г), определенному методом Кьельдаля.

Схема 6

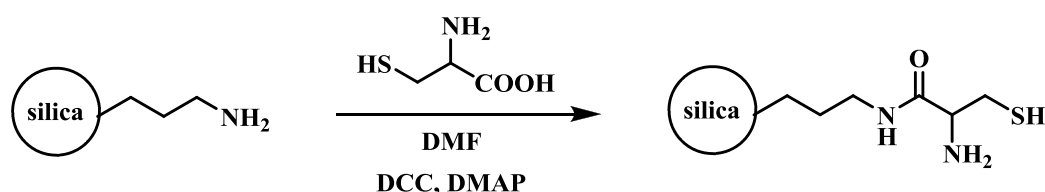


Данные твердотельного ЯМР ^{13}C в сочетании с термогравиметрическим анализом подтверждают предложенную структуру функционального слоя. Изучены сорбционные и термодинамические свойства полученного сорбента по отношению к Cu(II) , Fe(III) , Cr(III) и Mo(III) в воде и этаноле при различных температурах. Продемонстрирована возможность повторного использования материала после десорбирования 50 мл ЭДТА.

Аналогичный принцип использован для закрепления тиогликолевой кислоты на аминированном силикагеле, однако для первоначальной функционализации в качестве аминсилана использовали 3-[2-(2-аминоэтиламино)этиламино]пропилтриметоксисилан [71]. Структура закрепленного на поверхности лиганда также подтверждена данными твердотельного ЯМР ^{13}C . Емкость сорбента по отношению к Cu(II) , Ni(II) , Co(II) составляет 0.25, 0.24 и 0.25 ммоль/г соответственно.

Для закрепления L-цистеина на поверхности 3-аминопропилированного мезопористого силикагеля SBA-15 использован прием построения пептидной связи карбодиимидным методом (Схема 7) [72].

Схема 7

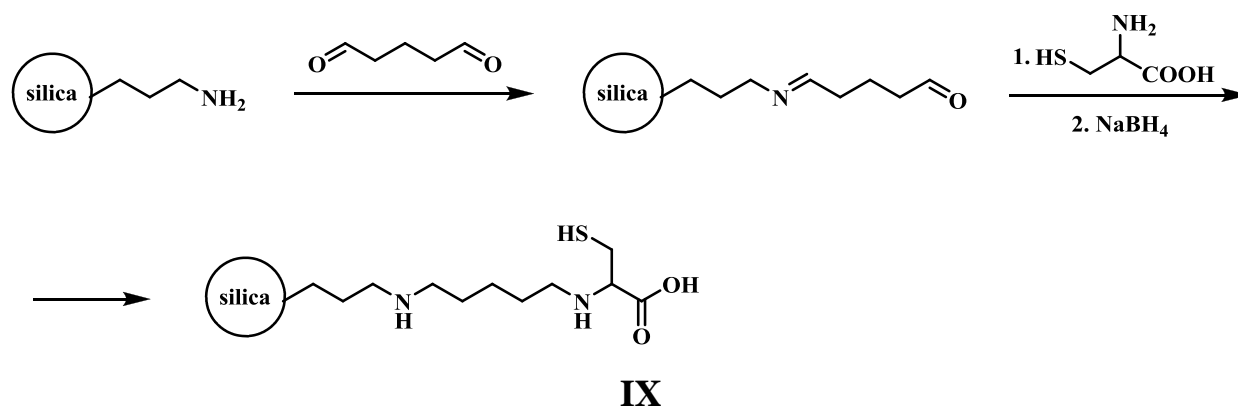


VIII

Концентрация привитых групп не превышает 0.55 ммоль/г. Для материала изучена сорбционная способность по отношению к Hg(II) , максимальная сорбционная емкость при pH 2.5 составляет 2.1 ммоль/г. Изотермы сорбции наилучшим образом описываются моделью Фрейндлиха. Регенерация силикагеля проводится 5% раствором тиомочевины в 1М соляной кислоте.

Альтернативный способ иммобилизации цистеина реализован на 3-аминопропилированном силикагеле через стадию образования имина с глутаровым диальдегидом (Схема 8) [73].

Схема 8



Содержание серы по данным элементного анализа составляет 1.07 % (0.33ммоль/г). Сорбент использован для концентрирования паров ртути в динамическом режиме.

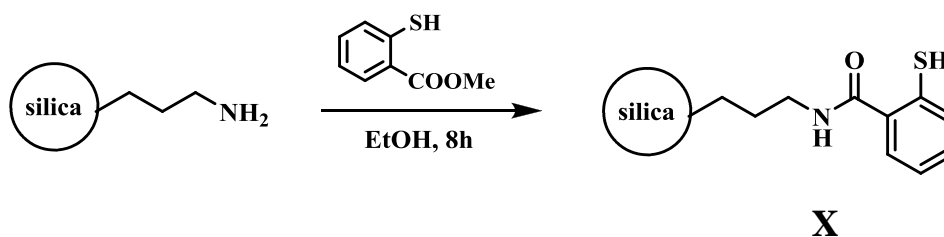
Аналогичная стратегия использовалась и болгарскими химиками для модифицирования цистеином сферических частиц силикагеля субмикронного размера, однако на последней стадии не проводилось восстановления имино-группы боргидридом натрия [74]. Количество привитого лиганда при этом в три раза выше, чем в предыдущей работе и составляет 0.91 ммоль/г. Однако емкость невысока - 8.63 мкмоль/г для Cd(II) и 4.75 мкмоль/г для Pb(II). Десорбция катионов возможна 2 мл 2М HNO₃.

Этот материал также проявляет сродство к благородным металлам [75]. Исследованы комплексообразующие свойства по отношению к Au(III), Pd(II), Pt(II) и Pt(IV) из кислых растворов (0.1 – 2.0 М HCl). Установлено, что в кислых средах сорбция Cu (II), Fe(III), Mn(II) и Zn(II) не превышает 2%. Емкость сорбента по Au(III), Pd(II) и Pt(IV) составляет 0.77, 0.81 и 0.75 ммоль/г соответственно. Такая

высокая степень сорбции связана с вариабельностью при образовании комплексов металлов с донорными атомами N, S и O.

Взаимодействием метилтиосалицилата с 3-аминопропилированным силикагелем получен сорбент, в котором меркапто группа связана с ароматическим кольцом (Схема 9) [76].

Схема 9



Авторы отмечают, что полученный материал эффективно связывает Hg(II), однако, опыты проведены при рН 9. Использование колоночного варианта сорбции при скорости пропускания 6 – 8 мл/мин позволяет достичь коэффициента концентрирования 79. Установлено, что Hg(II) количественно извлекается в присутствии макрокомпонентов, присущи морским водам, при соотношении 1 : 1000.

Предложен достаточно эффективный сорбент для извлечения Hg(II), полученный азосочетанием силикагеля, содержащего на поверхности соль диазония с 2-меркаптобензотиазолом (Рисунок 3) [77].

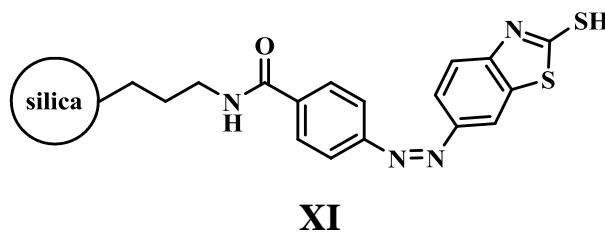
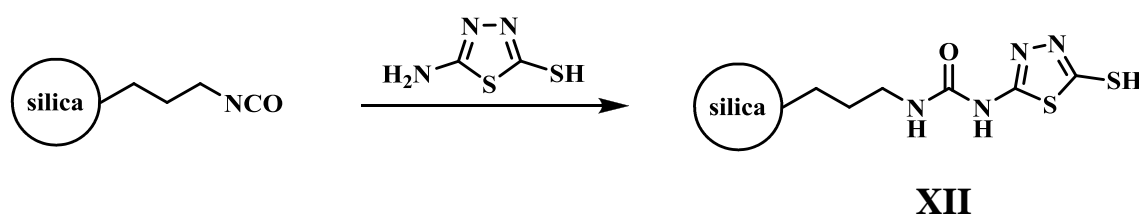


Рисунок 3 – силикагель с иммобилизованным 2-меркаптобензотиазолом

Концентрирование Hg(II) возможно при pH 2 – 5, в случае колоночного варианта десорбция возможна при использовании в качестве элюента 5 % раствора тиомочевины.

Силикагель, содержащий фрагмент 2-меркапто-1,3,4-тиадиазола получен в группе В.Н. Лосева и А.К. Трофимчука реакцией (3-изоцианатопропил)силикагеля с 2-амино-1,3,4-тиадиазол-5-тиолом (Схема 10) [78].

Схема 10



Полученный материал селективно извлекает Pd(II) в широком диапазоне кислотности (от 4М HCl до pH 4) с коэффициентами распределения $n \cdot 10^5$ см³/г из 25 – 250 мл. Значение емкости по Pd(II) составляет 0.13 ммоль/г.

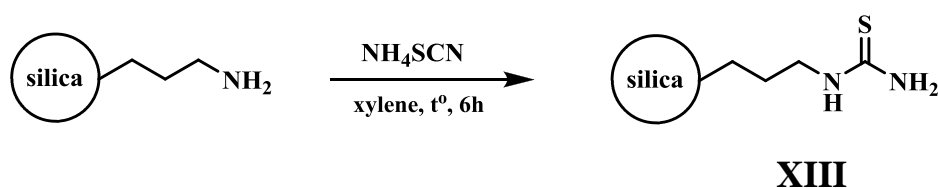
Этот же материал с концентрацией привитых групп 0.15 ммоль/г извлекает 99 % Cu(II) при pH 4 – 6, Au(III) 6М HCl – pH 8, Ag(I) 6М HNO₃ – pH 8, Pt(II, IV) 1 – 2 М HCl с временем установления сорбционного равновесия, не превышающим 5 минут [79, 80]. В процессе сорбции Cu(II), Au(III), Ag(I) и Pt(II) на поверхности силикагеля образуются комплексные соединения с желто-оранжевой люминисценцией при 77К при облучении их УФ-светом, что говорит о нахождении данных металлов в составе комплексов в низших степенях окисления. Показано, что функциональные группы сорбента образуют с ионами благородных металлов устойчивые комплексы состава Au(III): L = 1 : 4, Pt(II) : L = 1 : 1 и Pt(IV) : L = 1 : 2. Сорбционная емкость по Ag(I) (0.17 ммоль/г) превышает количество функциональных групп, что связано с возможностью координации двух ионов серебра с одной функциональной группой кремнезема. Аналогичные изотермы характерны для Au(III), Pt(II) и Pt(IV) на силикагеле, модифицированном 3-меркаптопропильными группами [46].

1.1.2 Силикагели, содержащие фрагмент тиомочевины

Тиомочевина и ее производные легко образуют достаточно прочные координационные соединения с цветными и благородными металлами. Этот факт способствовал получению твердофазных реагентов, содержащих фрагменты тиомочевины и изучению их способности координировать металлы.

Наиболее простым приемом конструирования тиомочевинного фрагмента на поверхности является реакция 3-аминопропилированного силикагеля с тиоцианатом аммония при кипячении в среде ксилола в течение 6 ч (Схема 11) [81, 82].

Схема 11



Этот способ позволяет получать материал, содержащий 0.268 ммоль/г фрагментов тиомочевины, проявляющий сорбционную способность по отношению к Ag(I), Pd(II), Au(III) и Pt(IV). Динамическая обменная емкость по отношению к Ag(I), Pd(II), Au(III) составляет 25.5, 30.3, 50.9 мг/г соответственно. Присутствие таких анионов как Cl⁻, NO³⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻ и ClO₄⁻, а так же щелочноземельных металлов не влияет на сорбцию благородных металлов. Сорбированные металлы могут быть элюированы раствором тиомочевины, а регенерированный сорбент использован повторно, причем авторы утверждают, что сорбционная способность сохраняется в течение 1000 циклов «сорбция – десорбция».

В группе С. Airoidi получены материалы с аналогичным строением функционально-аналитической группы на поверхности (Рисунок 4) [83].

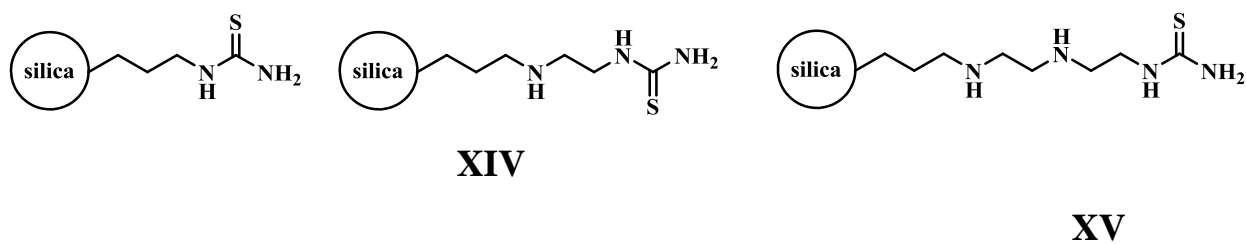
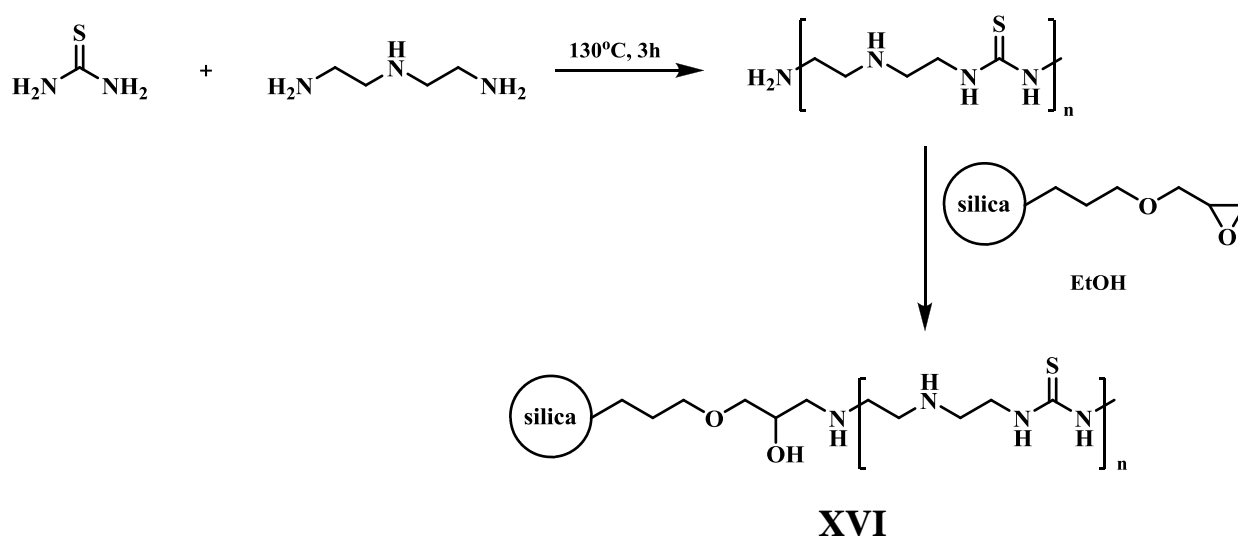


Рисунок 4 – силикагели с фрагментом тиомочевины

На первой стадии с использованием реакции аminosиланов с тиомочевинной при 150°C в течение 15 ч, катализируемой сульфатом аммония, были синтезированы карбофункциональные силаны с фрагментом тиомочевины, которые затем прививали на силикагель при нагревании в среде толуола. Приписываемое строение групп на поверхности подтверждено с использованием ИК-спектроскопии и ^{13}C , ^{29}Si ЯМР. Для полученных материалов определены сорбционная емкость и термодинамические характеристики процесса сорбции $\text{Cu}(\text{II})$.

Схожий приём использовался для создания сорбента на основе глицидированного силикагеля, который обрабатывали полимерным прекурсором, содержащим тиомочевинный фрагмент, полученным из диэтилентриамина (Схема 12) [84].

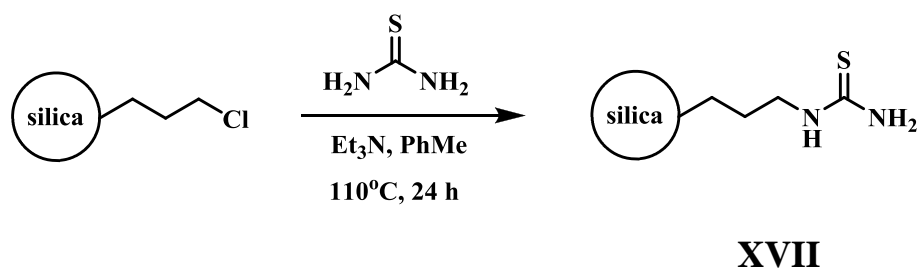
Схема 12



Показана эффективность полученного материала для адсорбции Hg(II), максимально извлекаемое количество при pH 2 составляет 0.115 ммоль/г. Возможен вариант динамического концентрирования Hg(II) со скоростью потока 3 мл/мин, элюирование с поверхности сорбента осуществляется 1% раствором тиомочевины в 1М HCl.

Алкилированием тиомочевины 3-хлорпропилсиликагелем в среде толуола в присутствии триэтиламина [85] получен материал с содержанием функциональных групп 0.63 ммоль/г, для которого автором постулировалась структура функционального слоя как продукта N-алкилирования (Схема13). Исследовалась возможность сорбции Cd(II), Cu(II) и Pb(II). Установлено, что сорбционная емкость по этим катионам равна 0.092, 0.286 и 0.121 ммоль/г соответственно.

Схема 13



В тоже время чилийскими химиками в схожих условиях проведено алкилирование тиомочевины 3-хлорпропилсиликагелем в смеси ксилола с ацетоном, и с использованием ИК-спектроскопии и ^{13}C ЯМР доказано, что иммобилизация осуществляется за счет образования изотиуруниевой соли (Рисунок 5) [86].

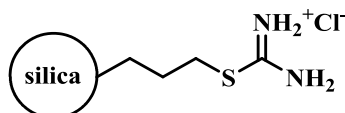
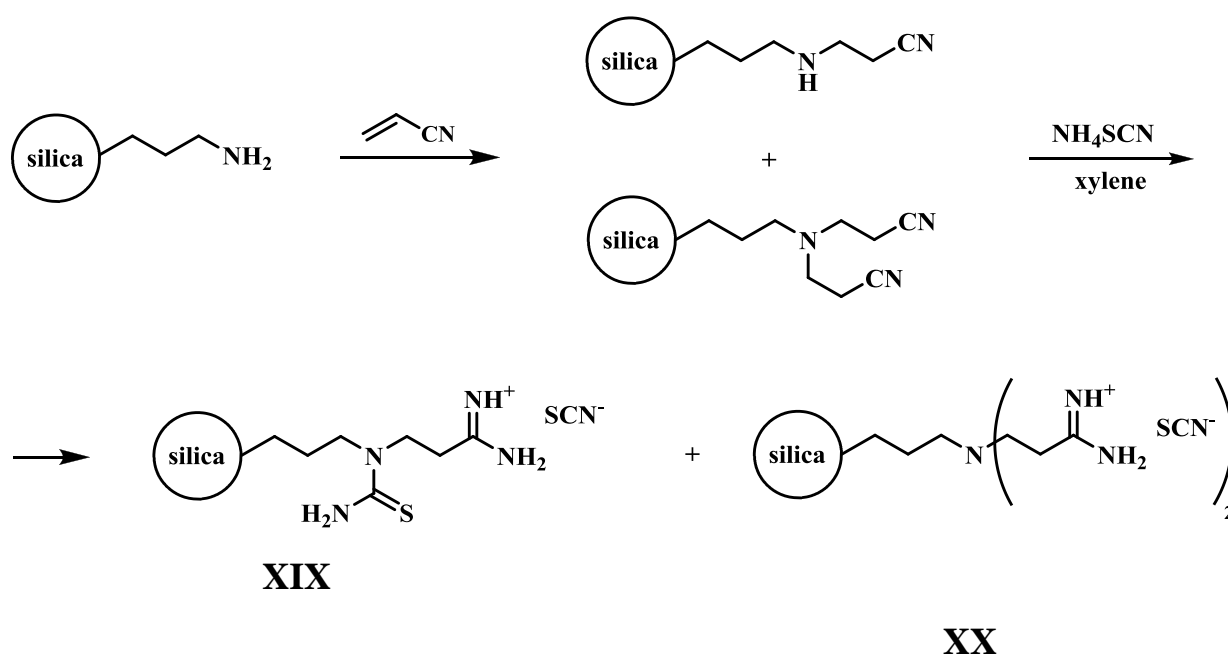
**XVIII**

Рисунок 5 – силикагель с фрагментом изотиуруниевой соли

Содержание серы в полученном сорбенте составляет 3.13 % (0.98 ммоль/г). Изучена сорбционная способность материала по отношению к Pd(II).

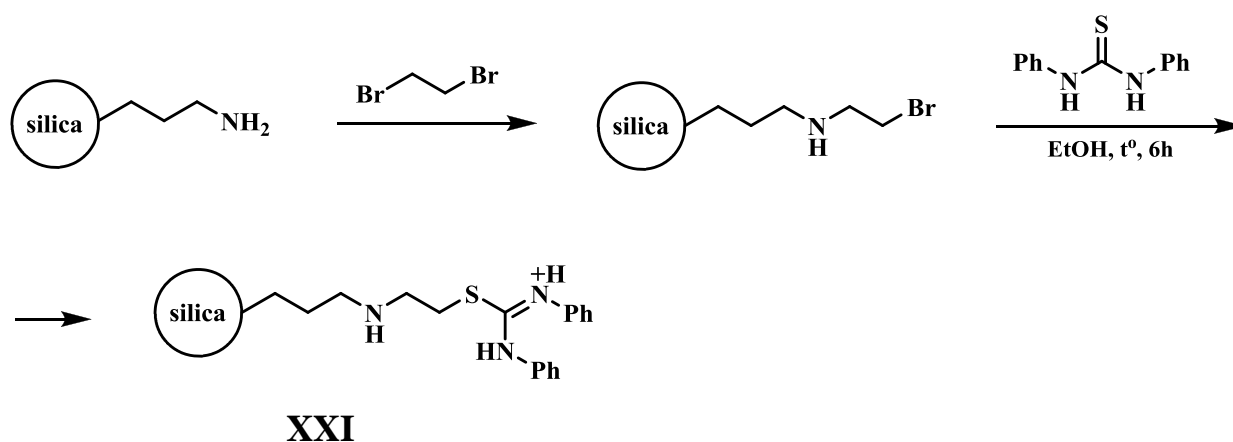
Интересный сорбент с несколькими типами функциональных групп на поверхности получен китайскими химиками путем обработки 3-аминопропилированного силикагеля акрилонитрилом и последующим взаимодействием с тиоцианатом аммония (Схема 14) [87].

Схема 14



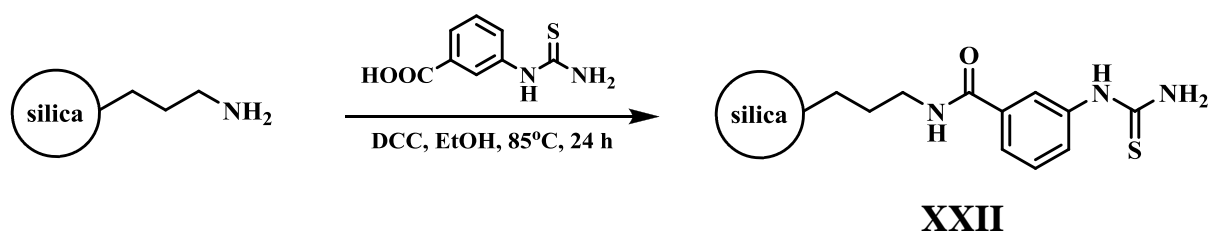
В динамическом варианте сорбции на микроколонке предложенный материал количественно извлекает ионы Pd(II), и Au(III) из 0.1 – 6 М растворов HCl, в то время как сорбция Ag(I) происходит только в растворах HNO₃. Повышение скорости пропускания раствора до 4.5 мл/мин не влияет на степень сорбции. В качестве элюента авторами использован 0.5 % раствор тиомочевины, причем увеличение температуры элюента до 80°C приводит к повышению эффективности десорбции благородных металлов.

Дифенилтиомочевина может быть иммобилизована на поверхность за счет образования изотиурониевой соли (Схема 15) [88].

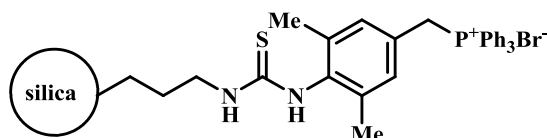


Сорбент извлекает Pd(II), Ag(I) и Au(III) из 0.5 – 3.0M растворов как азотной, так и соляной кислот. Показано, что присутствие макрокомпонентов с концентрацией 10 мг/мл, а так же 50-ти кратный избыток других благородных металлов не влияет на степень сорбции на микроколонке при скорости пропуска раствора 5 мл/мин.

1-(3-Карбоксифенил)-2-тиомочевина была иммобилизована карбодиимидным методом на 3-аминопропилированном мезопористом силикагеле SBA-15 (Схема 16) [89]. Сорбция Hg(II) на полученном силикагеле возможна только при pH 3 – 7, в более кислых средах сорбция не превышает 70 %. Максимальная емкость составляет 0.32ммоль/г. Регенерация осуществляется промывкой 5 % раствором тиомочевины в 1M HCl, при этом сорбционную способность материал сохраняет даже после 7 циклов «сорбция – десорбция».



Интересный сорбционный материал на основе N-арилированной тиомочевины, содержащей в ароматическом кольце метилтрифенилфосфониевую группу предложен В.Н. Лосевым и А.К. Трофимчуком (Рисунок 6) [90 – 93]. Сочетание координационно-активного фрагмента и ионогенной группы обуславливает возможность осуществления сорбции по различным механизмам, что делает материал более универсальным.



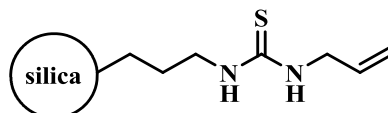
XXIII

Рисунок 6 – силикагель, содержащий фрагмент тиомочевины и соли фосфония

Этот материал использовался для сорбции платиновых металлов. Установлено, что Pd(II) сорбируется по механизму комплексообразования, в то время как Pt(II, IV) сорбируется одновременно и по анионообменному механизму и по механизму комплексообразования.

На примере оловохлоридных комплексов Pd, Pt, Rh, Ir, Os и Ru исследованы процессы перегруппировки, протекающей на поверхности такого материала [90 – 92]. При сорбции благородных металлов время установления равновесия не превышает 5 минут, при этом степень извлечения достигает 99 % из 0.1 – 4 М HCl при 95°C. Для кинетически инертных хлоркомплексов Rh(III) и Ir(IV) показано, что при комнатной температуре взаимодействие с сорбентом происходит по анионообменному механизму, однако при повышении температуры или при хранении, на поверхности материала происходит перегруппировка, в ходе которой ион металла переходит от концевой анионообменной группы к комплексообразующей и координируется с атомом серы фрагмента тиомочевины. В случае же оловохлоридных комплексов перегруппировка протекает уже при комнатной температуре.

Этими же авторами предложен еще один эффективный материал, пригодный для извлечения благородных металлов – силикагель с фрагментом N-аллилтиомочевины **XXIV** [94 – 97].



XXIV

Рисунок 7 – силикагель с фрагментом N-аллилтиомочевины

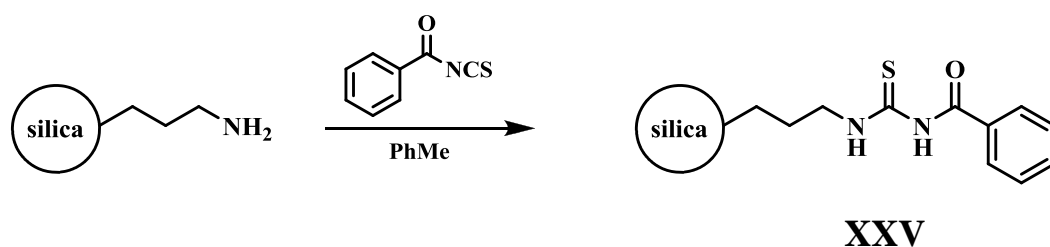
При сорбции Pt(II) и Pt(IV) на поверхности сорбентов образуются координационные соединения, люминесцирующие при 77К при облучении УФ-светом. Время установления равновесия в широком диапазоне кислотности (4М HCl – pH 8) составляет 10 и 5 минут. При наличии в растворе тиомочевины, сорбция увеличивается в результате образования устойчивого комплекса на поверхности. Re(VII) в отличие от Pt(IV) не извлекается из 1 - 4М HCl даже при нагревании до 95°C в течение продолжительного времени контакта фаз. Извлечение Re7(I) достигается только при 95°C в присутствии избытка SnCl₂. Au(III) сорбируется в статических условиях от 3М HCl до pH 7. Сорбция Au(III) так же как и Pt увеличивается в присутствии тиомочевины. Определению Pt сильно мешают только Bi(III) и Pd(II), образующие на поверхности интенсивно окрашенные комплексы. В процессе сорбции Bi(III) из растворов HCl на поверхности образуется желто-окрашенный комплекс, имеющий в СДО полосу с максимумом при 420 нм [98]. Сорбционная емкость для висмута составляет 0.21 ммоль/г. Таким образом, на поверхности образуется комплексное соединение Bi-тиомочевина состава ~ 1 : 2. Ag(I) эффективно сорбируется в диапазоне кислотности 10 – 4 М HNO₃ (H₂SO₄) [99]. Коэффициент распределения при этом равен 6·10³ см³/г. Комплексообразование серебра изучено с использованием спектроскопических и радиохимических методов. Поскольку координация Ag(I) на сорбентах происходит в основном с одной или двумя молекулами привитого реагента, то можно предположить, что

металл в поверхностных комплексах координационно не насыщен. В связи с этим авторами предложено обрабатывать сорбенты раствором дитизона с образованием на поверхности окрашенного соединения. Спектры диффузного отражения имеют максимум при 510 нм и не изменяются при содержании серебра от 0.37 до 9.4 мкмоль/г. Время установления сорбционного равновесия при извлечении Os(VIII) составляет 15 минут, Os(VI) – 5 минут [100]. При 95°C в течение 120 минут степень извлечения Os(IV) не превышает 5 %. Количественное извлечение достигается только при длительном нагревании и в присутствии SnCl₂. На основании закономерностей сорбционного выделения и взаимодействия осмия в различных степенях окисления с тиомочевинной в водных растворах при малых мольных отношениях сделано предположение о различных механизмах взаимодействия Os(VIII, VI, IV).

Комплексообразующий материал с этой же функциональной группой (концентрация привитых групп 1.7 ммоль/г), но на основе мезопористого силикагеля MCM-41 применялся для извлечения Hg(II) [101]. Максимальная сорбционная емкость составила 1.5 ммоль/г. Десорбцию проводили 10 % раствором тиомочевинны в 0.05M HCl.

Несколько изменить координационные свойства тиомочевинного фрагмента позволяет введение ацильного фрагмента, обуславливающего возможность существования дополнительных таутомерных форм.

Фрагмент N-бензоилированной тиомочевинны может быть получен на поверхности силикагеля, содержащего 3-аминопропильную группу, путем обработки бензоилизотиоцианатом в среде толуола (Схема 17) [102, 103]. Синтезированный силикагель является одним из самых высокофункционализированных и содержит 3.21 ммоль/г (10.28 % серы) остатков тиомочевинны.



Материал оказался эффективен для сорбционного концентрирования U(VI) [102] и Au(III) [103]. Оптимальный диапазон pH для извлечения урана 4 – 7, золото извлекается из сильноокислых сред – 0.25 – 4 М HCl или HNO₃. Сорбционная емкость составляет 0.85 и 0.92 ммоль/г для U(VI) и Au(III) соответственно. Установлено, что NaCl, NaNO₃, Na₂SO₄, CaCl₂, KCl, Na₃PO₄, NaSCN, Na₂CO₃ не влияют на сорбцию U(VI) и Au(III). Тридцатикратная регенерация сорбента промывкой 2 мл 0.1 М HCl не изменяет сорбционные свойства материала.

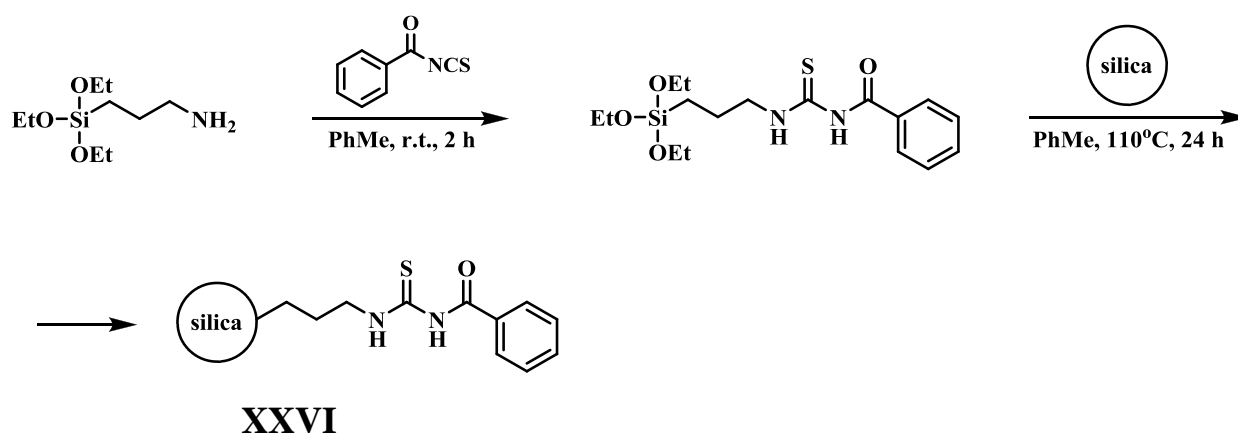
Эта же схема модифицирования реализована на мезопористых силикагелях MCM-48 и MCM-41 [104, 105]. Полученные материалы обладают ярко выраженной сорбционной способностью к Hg(II), сорбционная емкость для MCM-48 и MCM-41 составляет 6.7 и 5.0 ммоль/г соответственно. Коэффициент распределения для MCM-48 составляет 109, что говорит о высоком сродстве материала по отношению к ионам ртути.

Материал на основе силихрома С-80 с идентичной функционально-аналитической группой на поверхности, но содержащий существенно меньшее количество привитого соединения (0.16 ммоль/г) оказался весьма эффективен для сорбционного извлечения ртути [106]. В диапазоне pH 1 - 2 количественно извлекается Hg(II), а при pH 4 - 6 – CH₃Hg(I) с коэффициентами распределения 10⁴ мл/г. Емкость сорбента, найденная из изотермы сорбции при pH 2.3, составляет 0.077 ммоль/г. Количественное элюирование сорбированной ртути возможно раствором дитизона в хлороформе.

Бразильскими химиками предложена схема получения аналогичного материала, но с использованием предварительной модификации кремнийорганического

карбофункционального реагента, которым далее проводят функционализацию силикагеля (Схема18) [107].

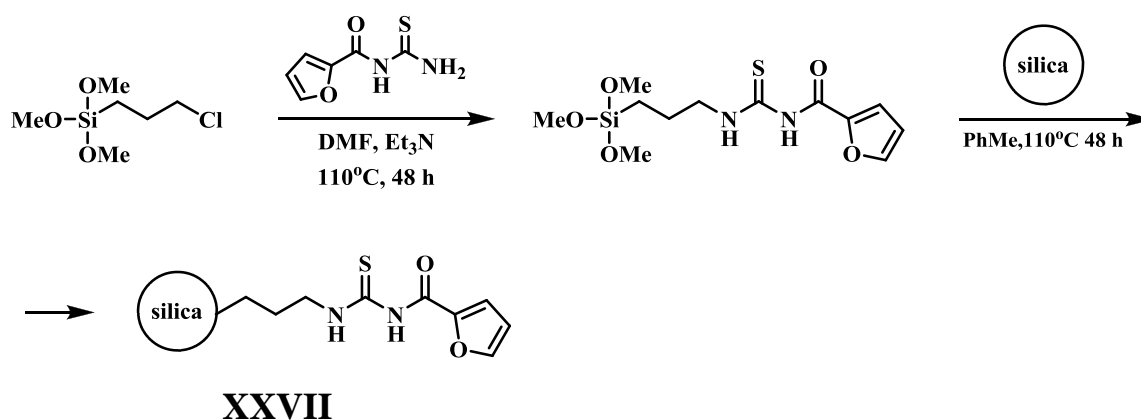
Схема 18



Полученный материал применен для динамического концентрирования Cd(II), Cu(II) и Zn(II) из этанольных растворов. Cu(II) и Zn(II) количественно десорбируются 5 мл 0.1M, а Cd(II) 0.9M лимонной кислотой.

Мезопористый силикагель SBA-15 функционализирован 1-фууроилтиомочевинной, которая была первоначально проалкилирована 3-хлорпропилтриэтоксисиланом [108], количество закрепленных групп составило 1.12 ммоль/г (Схема 19). Материал способен извлекать Hg(II), максимальная адсорбционная емкость которого при pH 6 составляет 0.53 ммоль/г.

Схема 19

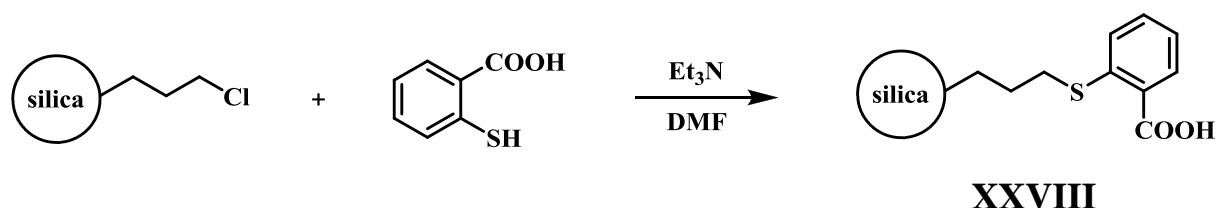


1.1.3 Силикагели, содержащие сульфидный фрагмент

Известно значительное количество материалов на основе силикагеля, в котором привитая функциональная группа содержит сульфидный фрагмент *-C-S-C-*, который отличается своей координирующей способностью от наиболее родственных силикагелей с тиольной группой. Сульфид-содержащие силикагели достаточно распространены благодаря удобным методам получения, прежде всего по реакции алкилирования меркаптосоединений 3-галогенпропил-силикагелями или другими алкилирующими реагентами, обуславливающими возможность дальнейшего закрепления на поверхности силикагеля.

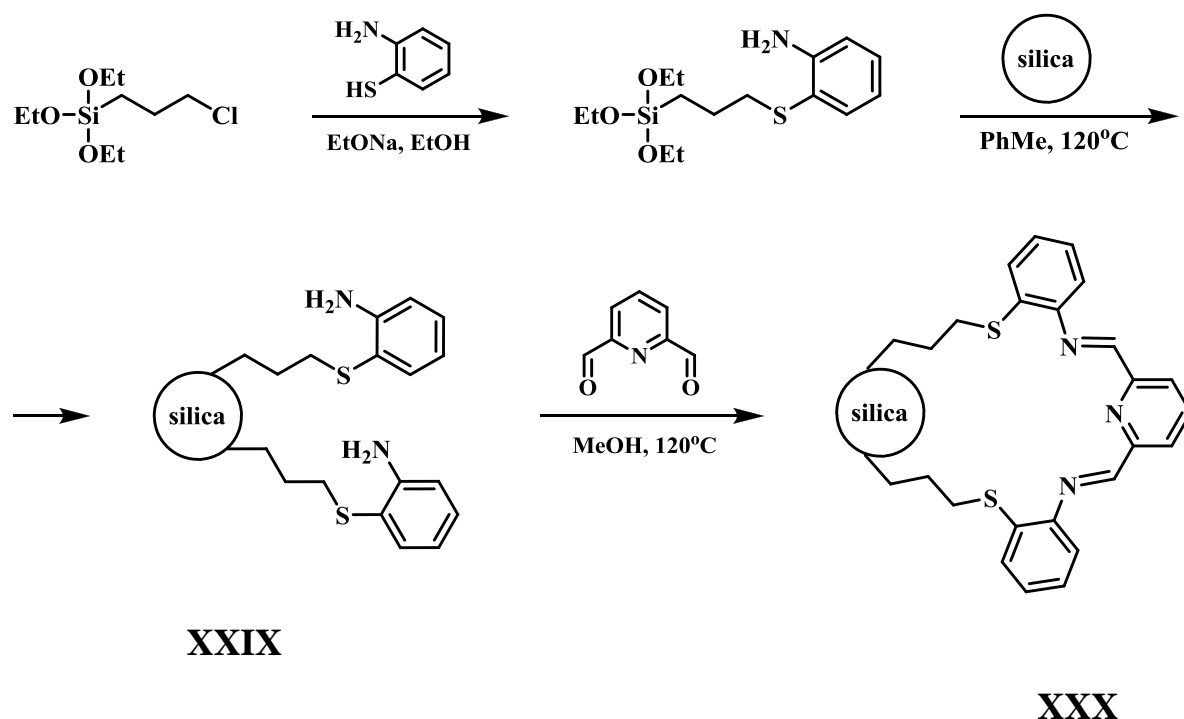
Например, тиосалициловая кислота хорошо алкилируется 3-хлорпропилсиликагелем в присутствии триэтиламина в среде диметилформамида [109], строение продукта подтверждено данными ИК-спектроскопии, твердотельным ^{13}C , ^{29}Si ЯМР (Схема 20).

Схема 20



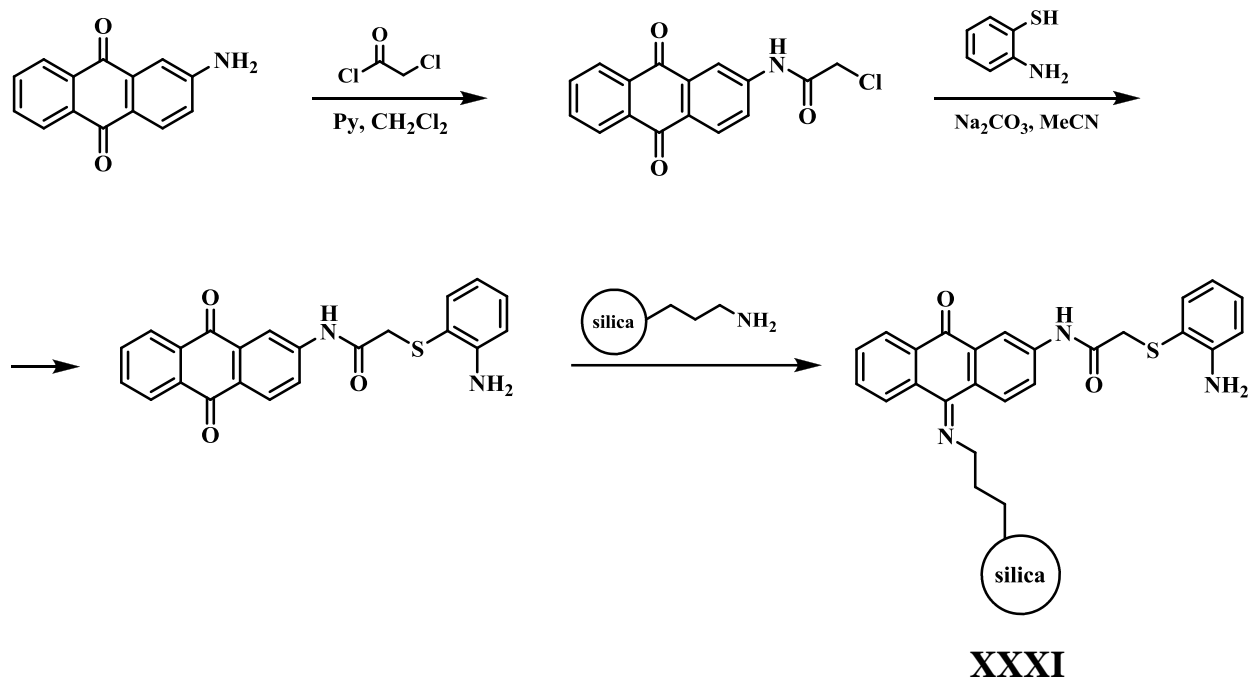
Полученный материал проявляет адсорбционные свойства по отношению к Pb(II), сорбционная емкость при pH 6 составляет 69.9 мкмоль/г. Присутствие макрокомпонентов, характерных для природных вод, не влияет на степень сорбции свинца. Регенерация сорбента возможна при промывке его 5 мл 4М HNO₃.

Алкилирование 2-меркаптоанилина 3-хлорпропилтриэтоксисиланом, привитие образовавшегося 2-(3-(триэтоксисилил)пропилтио)анилина на силикагель и последующая обработка 2,6-диформилпиридином позволяет конструировать на поверхности макроциклический лиганд (Схема 21) [110].



Авторы провели сравнение сорбционной способности полученного на поверхности макроциклического лиганда и его предшественника, оказалось, что при pH 5 – 6 эффективно извлекают Ag(I) и Pb(II), в то время как в кислой среде (pH 1 - 2) возможно селективное отделение Ag(I) от Cu(II), Co(II), Pb(II), Cd(II), Cr(III), Fe(III), Zn(II), Hg(II) и Ni(II). Так как эффективность сорбции Ag(I) не зависит от pH, то можно предположить, что координация ионов происходит через атом серы. Извлечение Ag(I) и Pb(II) остается выше 90 % после пяти циклов «сорбция – десорбция». Более детальному изучению комплексообразования палладия силикагелем с иммобилизованным 2-[2-(триэтоксипропил)этил]тио]анилином посвящено исследование [111].

Для синтеза нового материала с антрахинонсодержащим лигандом, пригодным для концентрирования Pb(II), Cu(II), Ni(II), Co(II) и Cd(II) [112], также использовался 2-меркаптоанилин (Схема 22).



Максимальная сорбция Pb(II), Cu(II) и Cd(II) достигается при $\text{pH} \geq 3$, Co(II) и Ni(II) – при $\text{pH} \geq 4$. Это можно объяснить сродством катионов к различным координационным центрам на поверхности. Авторы предполагают, что небольшие по размерам ионы Co(II) и Ni(II) координируются по атому кислорода и серы, в то время как Pb(II), Cu(II) и Cd(II) по атомам азота и серы. Сорбционная емкость уменьшается в ряду $\text{Pb(II)} > \text{Cu(II)} > \text{Ni(II)} > \text{Co(II)} > \text{Cd(II)}$. Однако эффективно провести концентрирование тяжелых металлов в динамическом режиме из больших объемов (50 мл и более) не удастся.

Отдельную, очень обширную группу материалов составляют силикагели, получаемые на основе меркаптогетероциклов, которые алкилируют 3-хлорпропилтриалкоксисиланами, с последующим привитием на силикагель образовавшегося продукта, либо проводят алкилирование непосредственно 3-хлорпропилсиликагелем (Рисунок 8).

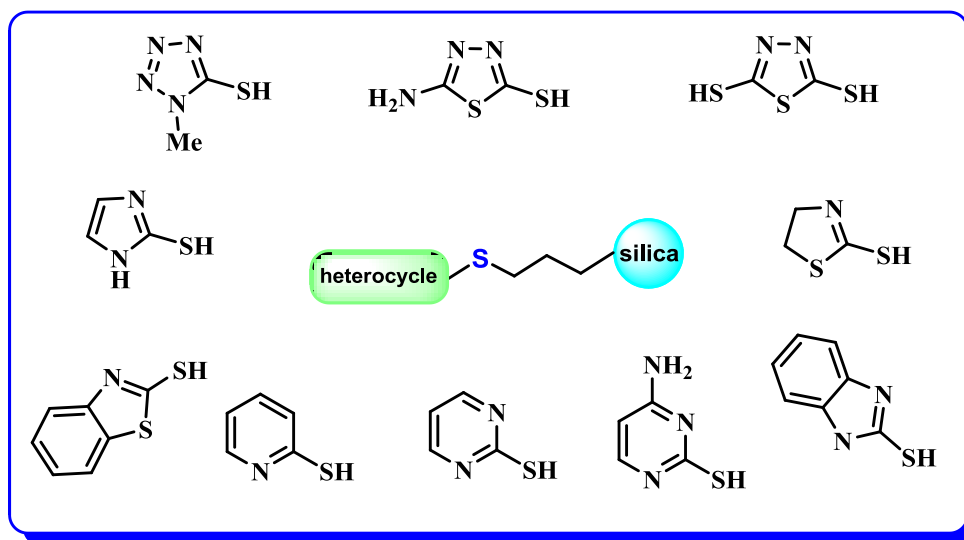


Рисунок 8 – основные типы меркаптогетероциклов применяющихся для иммобилизации

Одним из самых хорошо изученных материалов этого класса является силикагель с иммобилизованным 5-амино-1,3,4-тиадиазол-2-тиолом [113 – 117]. Количество закрепленного лиганда определено методом Кьельдаля и составляет 0.53 ммоль/г. Сорбционная емкость сорбента по отношению к Cd(II), Co(II), Cu(II), Fe(III), Ni(II), Pb(II) и Zn(II) при извлечении из этанольной среды варьируется в пределах 0.08 – 0.20 ммоль/г [113]. Наблюдается 100% извлечение при использовании 2 г модифицированного силикагеля в динамическом варианте сорбции. Исследованы изотермы сорбции CuX₂ (X = Cl, Br, ClO₄) в этаноле и ацетоне. Рассчитаны константы устойчивости в растворе [114].

Сорбционные свойства по отношению к Cd(II), Co(II), Cu(II), Fe(III), Ni(II), Pb(II), Hg(II) и Zn(II) выше в водных средах [115]. Емкость материала по катионам варьируется от 0.10 до 0.46 ммоль/г. Десорбция осуществляется 10 мл 2M HCl.

C. Airoidi проведено сравнение вариантов гомогенного и гетерогенного алкилирования 5-амино-1,3,4-тиадиазол-2-тиолом, при этом получены материалы с большим по сравнению с [113] количеством функционально-аналитических групп – 0.73 и 0.65 ммоль/г, соответственно [116].

Интересно, что в работе [117] полученный гомогенным методом материал содержит еще большее количество функциональных групп – 2.05 ммоль/г, для

которого исследованы комплексообразующие свойства на примере Pb(II) при pH 6.0. Сорбционная емкость составляет 0.049 ммоль/г, материал характеризуется низкой скоростью установления сорбционного равновесия – после четырех часов сорбции степень извлечения свинца не превышает 85 %. Однако при увеличении массы навески силикагеля от 0.1 г до 0.7 г степень извлечения увеличивается до 95 %. В качестве элюирующего раствора использовалось 5 мл 0.05М ЭДТА.

В группе I. Sierra получены материалы на основе мезопористых силикагелей SBA-15 и MCM-41 модифицированных 2-меркаптотиазолином [118]. При модифицировании гомогенным методом количество закрепленных групп на SBA-15 и MCM-41 оказалось выше по сравнению с гетерогенным методом. Сорбционная емкость по отношению к Hg(II) при pH 6 составляет 0.12 – 1.10 ммоль/г в зависимости от материала. Кроме того отмечена корреляция между сорбцией ртути и диаметром и объемом пор: в связи с небольшой площадью поверхности и высокими значениями диаметра пор, сорбционные характеристики SBA-15 оказались выше по сравнению с MCM-41.

В этой же группе [119, 120] путем варьирования гетероциклической части лиганда, получены материалы на основе мезопористых силикагелей, функционализированные 2-меркаптопиридином и 2-меркаптобензотиазолом. Емкость для них по Hg(II) при pH 5 – 6 оказалась не высока 0.08 – 0.24 ммоль/г. Проведена сравнительная характеристика сорбционных свойств полученных материалов по отношению к Hg(II) при pH 2 – 6 и в ацетоне. По мнению авторов, при низких значениях pH происходит протонирование атома азота, из-за чего снижается количество незаряженного лиганда на поверхности силикагеля. Это говорит о том, что в сорбции не участвует протонированный атом азота гетероцикла. Однако при повышении pH в комплексообразование вступают и атом азота и атом серы. Невозможность сорбции ртути при низких значениях pH является недостатком данных сорбентов, поскольку при нейтральном pH может происходить конкурирующая сорбция цветных металлов, что в свою очередь может снизить степень извлечения ртути [121].

Материалы на основе аморфного и мезопористого силикагеля [122] с иммобилизованным 2-меркаптопиридином также оказались пригодными для извлечения Cr(VI), установлено, что максимальная сорбционная емкость составляет 0.86 ммоль/г и 1.83 ммоль/г соответственно.

Изучены условия сорбции Pb (II) на мезопористых силикагелях HMS и MSU-2, модифицированных 5-меркапто-1-метилтетразолом [123, 124]. При pH 8 сорбционная емкость сорбента MSU-2 изменяется в ряду Pb(II) >> Cu(II) > Cd(II) >> Mn(II) > Ni(II) > Co(II). HMS Количественное извлечение свинца на HMS силикагеле возникает только при повышении температуры до 55°C, а время установления равновесия при этом составляет 4 часа.

Предложен сорбент на основе 4-амино-2-меркаптопиримидина, способный извлекать Cd(II), Pb(II) и Cu(II) при pH 5.0 [125 – 127]. Содержание функциональных групп в материале составляет 0.24 – 0.26 ммоль/г. Максимальная емкость сорбента наблюдается по отношению к ионам Cu(II) – 0.447 ммоль/г, однако сорбция снижается в присутствии 100 – 500 мг/л Ca(II), Mg(II) и Cl⁻.

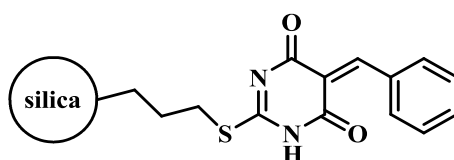
С использованием гетероцикла этого же класса – 2-меркаптопиримидина гомогенным методом модифицирован мезопористый силикагель SBA-15 [128]. Сорбент рекомендован для концентрирования Cd(II), в связи с существенно большей емкостью (0.99 ммоль/г) по сравнению с аналогами [115]. Можно предположить, что увеличение сорбционной емкости происходит за счет увеличения площади поверхности, а так же упорядоченного диаметра пор использованного исходного мезопористого материала.

В группе N.L. Dias Filho получен силикагель с иммобилизованным 2-меркаптоимидазолом [129], содержащий 0.58 ммоль/г функциональных групп на поверхности. Показано, что из ацетоновых и этанольных растворов извлекаются MX₂ (M = Cu, Co; X = Cl, Br, ClO₄) с окрашиванием сорбента в синий цвет. Методом ЭПР показано, что ионы металлов координируются на поверхности через атом азота. Также изучено комплексообразование Hg(II), Cu(II), Cd(II), Zn(II), Pb(II) и Mn(II) в диапазоне pH 1 – 10 [130]. Степень извлечения для каждого металла при индивидуальной сорбции выше 90%. Однако, при совместном присутствии

металлов при pH 4 количественно сорбируется только ртуть. Эффективность сорбции изменяется в ряду $\text{Hg(II)} > \text{Cd(II)} > \text{Cu(II)} \sim \text{Zn(II)} \sim \text{Pb(II)} > \text{Mn(II)}$. Существенным недостатком этого материала, как и (3-меркаптопропил)силикагеля [36], является необходимость использования большого количества элюирующего раствора (25 мл 6М HCl), что затрудняет применение сорбента для анализа реальных образцов из-за невысоких коэффициентов концентрирования.

Также получен и охарактеризован сорбционный материал, содержащий в качестве лиганда ближайший аналог – 2-меркаптобензимидазол [131, 132], с содержанием привитых комплексообразующих групп, рассчитанным по данным метода Кьельдаля, – 0.53 – 0.56 ммоль/г [131]. Изучение концентрирования в статическом (0.06 г сорбента) и в динамическом (2 г сорбента) режимах показало, что сорбент извлекает Hg(II), Cd(II), Cu(II), Zn(II) и Pb(II) в диапазоне pH 3 – 10. По мнению авторов, концентрирование при $\text{pH} > 7$ сопровождается не только частичным гидролизом катионов, но и сорбцией остаточными силанольными группами. Показана возможность селективного извлечения Cd(II) и Hg(II) при низких значениях pH. Сорбционная емкость возрастает в ряду $\text{Pb(II)} \sim \text{Zn(II)} \sim \text{Cu(II)} < \text{Cd(II)} < \text{Hg(II)}$. Регенерация сорбента возможна при элюировании 25 мл 0.01 – 0.5М HCl. Сорбционная способность материала не изменяется после 15 циклов «сорбция – десорбция».

Получен сорбент с иммобилизованной 5-бензилиден-2-тиобарбитуровой кислотой **XXXII** [133].



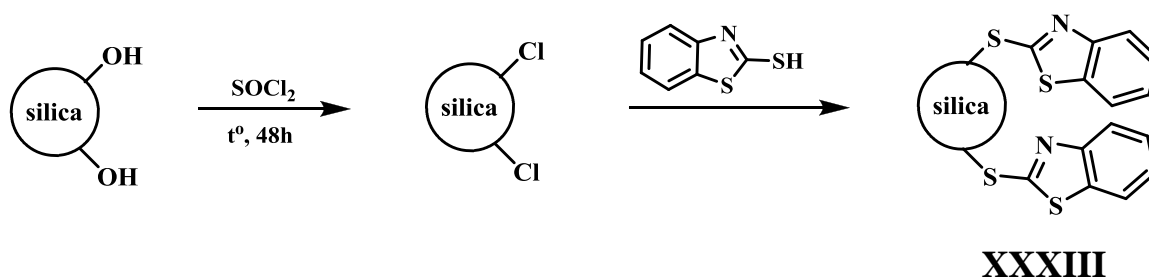
XXXII

Рисунок 9 – силикагель с фрагментом 5-бензилиден-2-тиобарбитуровой кислоты

Концентрация привитых групп, определенная термогравиметрически, составляет 0.129 – 0.143 ммоль/г. Материал способен извлекать Cu(II), Hg(II) и Cd(II) с образованием на поверхности комплекса L : Me состава 1 : 1, Pb(II) образует комплекс состава 1 : 2.

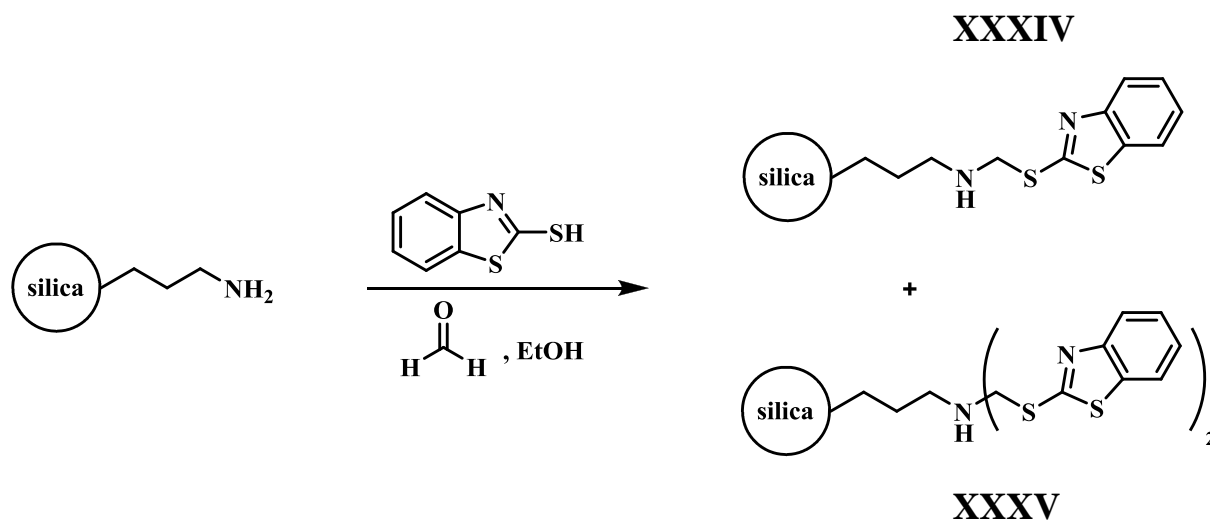
В некоторых случаях для осуществления ковалентного закрепления меркаптогетероциклов используются хлорированные силикагели, например, так проведена иммобилизация 2-меркаптобензотиазола (Схема 23) [134].

Схема 23



Содержание привитой группы составляет 2.5 ммоль/г. Продемонстрирована возможность осуществления динамического варианта сорбционного концентрирования Ag(I) в диапазоне pH 1.1 – 5.5. Сорбционная емкость составила 0.003 ммоль /г. Серебро десорбируется на 100 % 5 мл 0.1M Na₂S₂O₃ или NaCN.

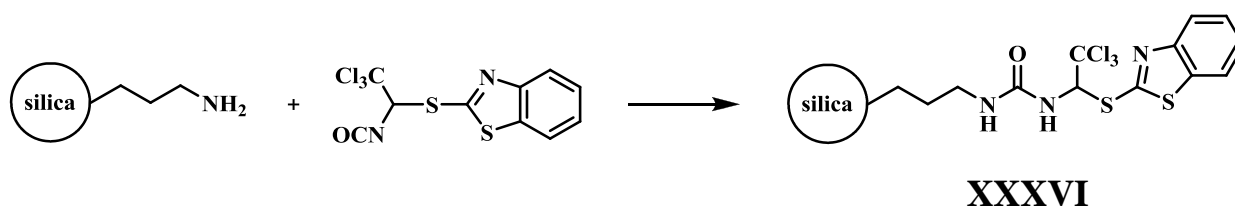
Еще один эффективный прием иммобилизации меркаптогетероциклов – реакция аминотилирования по Манниху с использованием (3-аминопропил)силикагеля, которая оказалась полезной для создания сорбента на основе 2-меркаптобензотиазола (Схема24) [135, 136].



Сорбент содержит по данным элементного анализа 1.88 % (0.29 ммоль/г) серы и может быть использован для извлечения благородных металлов в аналитических целях в широком диапазоне кислотности среды (0.05 – 6 М HNO₃). Сорбционная емкость составляет 0.003 ммоль/г для Ag(I), 0.023 ммоль/г для Au(III), 0.033 ммоль/г для Pt (IV) и 0.169 ммоль/г для Pd(II).

В группе А.К. Трофимчука предложен способ иммобилизации 2-меркаптобензотиазола на 3-аминопропилированном силикагеле через стадию получения 2-(1-изоцианато-2,2',2''-трихлорэтил)тиобензотиазола (Схема 25) [137].

Схема 25

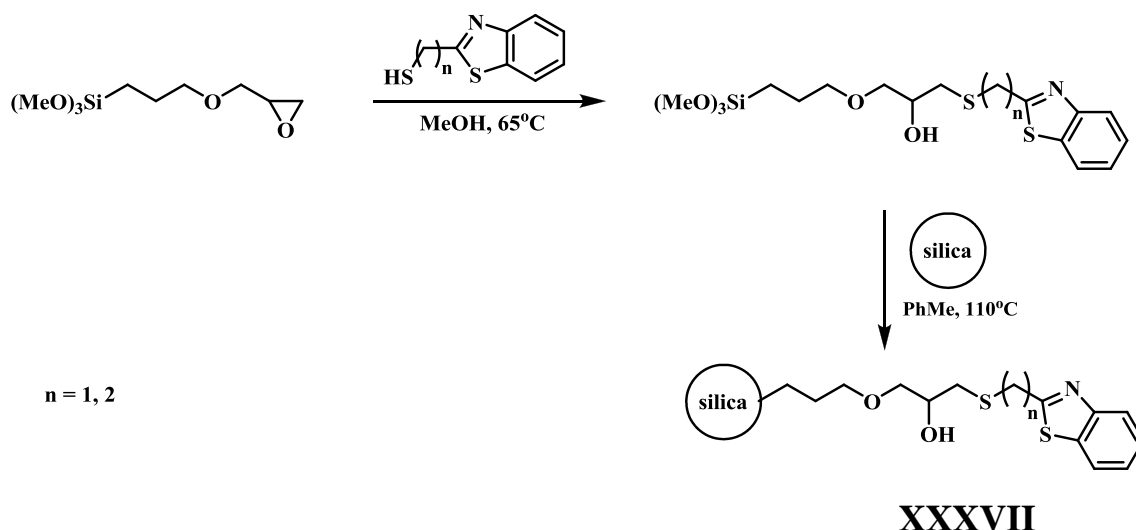


Содержание функциональных групп в полученном материале по данным элементного анализа составляет 0.08 ммоль/г. Исследована сорбция палладия, золота и серебра в широком интервале кислотности [138, 139, 140]. Сорбция благородных металлов проведена в статическом и динамическом режимах. Найдены условия отделения Ag(I) от переходных и платиновых металлов [138]. Сорбционная

емкость материала по отношению к Ag(I) при pH > 5 составляет 0.078 ммоль/г (степень сорбции 84 %). Сорбция Ag(I) при введении в раствор дополнительного лиганда 1,10-фенантролина ($0.5 - 1.0 \cdot 10^{-3} \text{M}$) смещается в кислую область (в сернокислых и азотнокислых растворах) и достигает 100 %. Это связано, по-видимому, с образованием на поверхности сорбента смешаннолигандного комплекса. Десорбцию серебра проводили раствором тиомочевины в HNO_3 . В качестве дополнительного лиганда для извлечения палладия использован 4-(2-пиридилазо)резорцинол [140]. Степень извлечения при этом возрастает от 65 до 95 %. Благородные металлы могут быть десорбированы 7 % раствором тиомочевины в 1M HCl при 60 – 70°C.

Известно, что увеличение длины алкильного моста между тиольной группой и гетероциклом приводит к изменению эффективности сорбции катионов (Схема 26). Для получения силикагелей с иммобилизованными на поверхности бензимидазол-2-алкилтиолами использовалась реакция с (3-глицидилоксипропил)триметоксисиланом и последующее взаимодействие образовавшегося сульфидсодержащего силана с силикагелем [141].

Схема 26

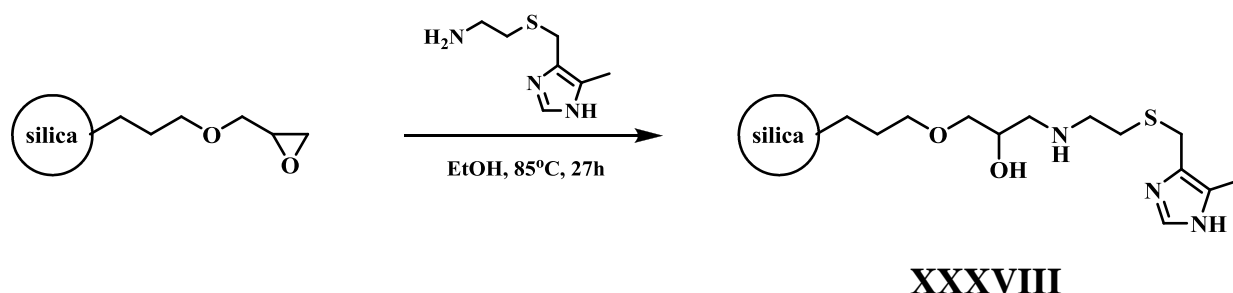


В результате получены сорбенты, модифицированные бензимидазол-2-илметантиолом (ТМБ) и 2-(бензимидазол-2-ил)этаннтиолом (ТЭБ). Концентрация привитых групп для ТМБ и ТЭБ составляет 0.75 и 0.62 ммоль/г соответственно. Из

полученных данных видно, что при увеличении длины алкильного моста, уменьшается количество закрепленных групп. Исследованы сорбционные свойства по отношению к Cu(II), Ni(II), Cd(II), Co(II), Zn(II) и Ca(II). ТМБ-силикагель селективно извлекает только Cu(II), максимальная емкость 0.32 ммоль/г. Несмотря на наличие донорного атома серы, способность сорбента координировать Cd(II) не велика. Возможно, это связано с наличием стерического фактора вследствие наличия одной метиленовой группы между тиоэфиром и бензотиазольным кольцом. Результаты для ТЭБ-силикагеля доказывают данное предположение, сорбент эффективно извлекает Cu, Cd и Zn при pH 5.7. Десорбция возможна при действии 0.5M серной кислоты.

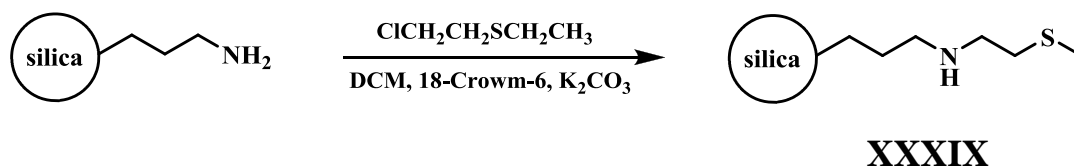
Глицидильная группа использовалась и для иммобилизации 4-(5-метил-4-имидазолил)-1-амино-3-меркаптобутана **XXXVIII** [142].

Схема 27



Степень функционализации составила 0.25 ммоль/г. Сорбционную активность полученный материал проявляет по отношению к Cu(II) и Ni(II) при pH 5.7, Cd(II), Zn(II) и Co(II) практически не сорбируются. Десорбция меди осуществляется в течение нескольких секунд 0.5 M H₂SO₄.

Проведено сравнительное изучение сорбционных свойств диэтил сульфида, ковалентно иммобилизованного на 3-аминопропилированных силикагелях с размером частиц 0.2 – 0.5 мм (SII) и 0.06 мм (SI) (Схема 28) [143].



На основе элементного анализа установлено, что функционализация поверхности частиц меньшего размера происходит лучше. Размер матрицы оказывает влияние и на сорбционные характеристики материалов, так Hg(II) и Pb(II) сорбируются на SI на 90 и 60 % соответственно, а на SII сорбция Hg(II) не превышает 60 %, сорбция Pb(II) практически отсутствует.

Интересные сорбционные материалы получают при обработке силикагелей промышленно доступными кремнийорганическими полисульфидами **XL**.

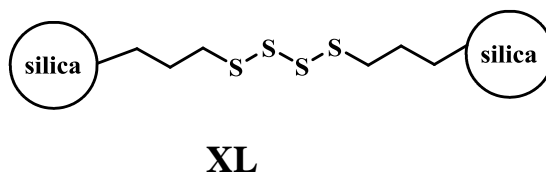


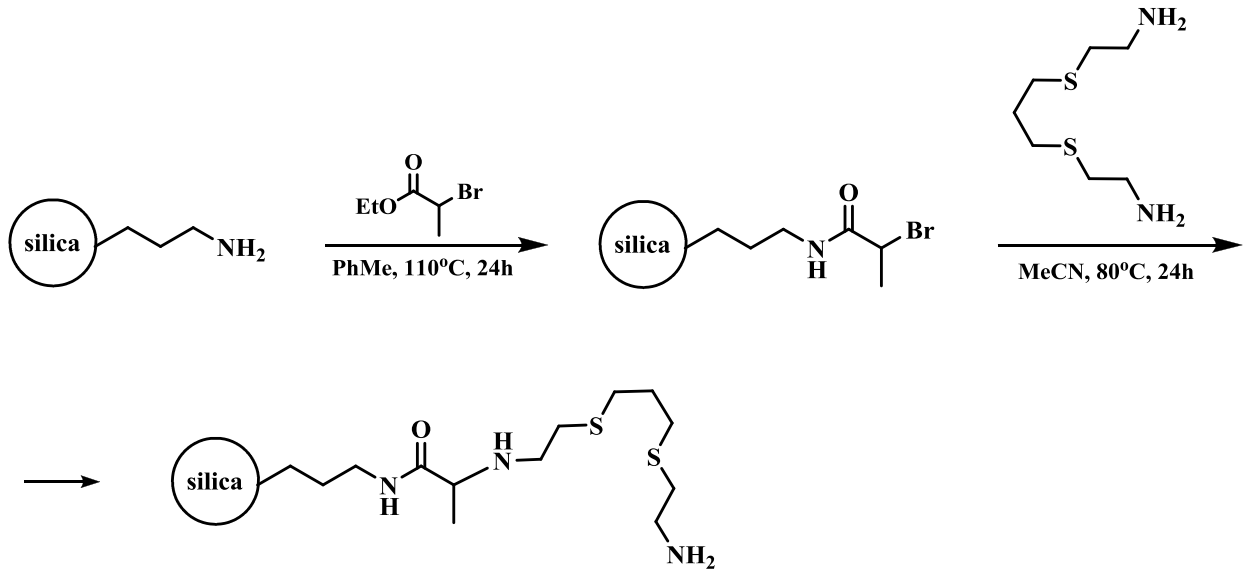
Рисунок 10 –силикагель с полисульфидным фрагментом

Например, модификацию коллоидных частиц силикагеля (Ludox, TM-50, средний диаметр частиц 22 нм) бис[3-(триэтоксисилил)пропил]тетрасульфидом предложено проводить в среде абсолютного этанола при 80оС при постепенном испарении растворителя и последующем нагревании остатка при 110оС в течение 4 ч. Полученные материалы охарактеризованы данными ИК-спектроскопии и термогравиметрического анализа [144]. Изучены сорбционные характеристики материала по отношению к Hg(II). Аналогичный сорбент с количеством иммобилизованных групп, находящемся в пределах 2.46 – 3.06 ммоль/г, эффективно извлекает Cd(II) и Pb(II) в диапазоне рН 3.7 – 8.5 [145].

Сорбент на ртуть предложен на основе 3-аминопропилированного мезопористого силикагеля MCM-41, в который посредством реакции с этил-2-

бромпропионатом вводили фрагмент с активным алкилирующим фрагментом и далее обрабатывали 2-(3-(2-аминоэтилтио)-пропилтио)этанамин (Схема 29) [146].

Схема 29



XLI

Функционализированный таким способом материал схож по своим сорбционным характеристикам с 3-меркаптопропил-силикагелем [147] и проявляет высокое сродство по отношению к Hg(II) при pH 4 - 7. В более кислых средах снижение степени извлечения Hg(II) объясняется, по-видимому, протонированием аминогруппы лиганда.

Успехи в синтезе различных макроциклических лигандов оказались востребованы и при получении сорбционных материалов. Предложен способ иммобилизации 12-, 16-, и 18-членных тиокраун-эфиров и 1,4-дитианов на силикагеле, предварительно функционализированном триметилсилил 11-(триэтоксисилил)ундеканоатом (Рисунок 11) [148].

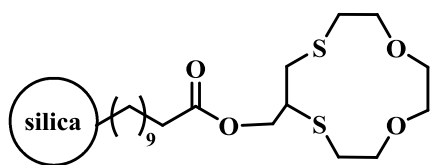
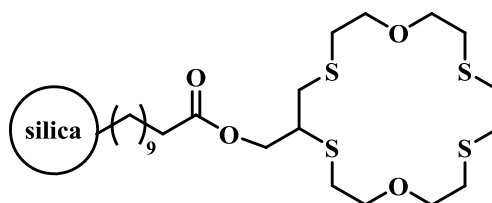
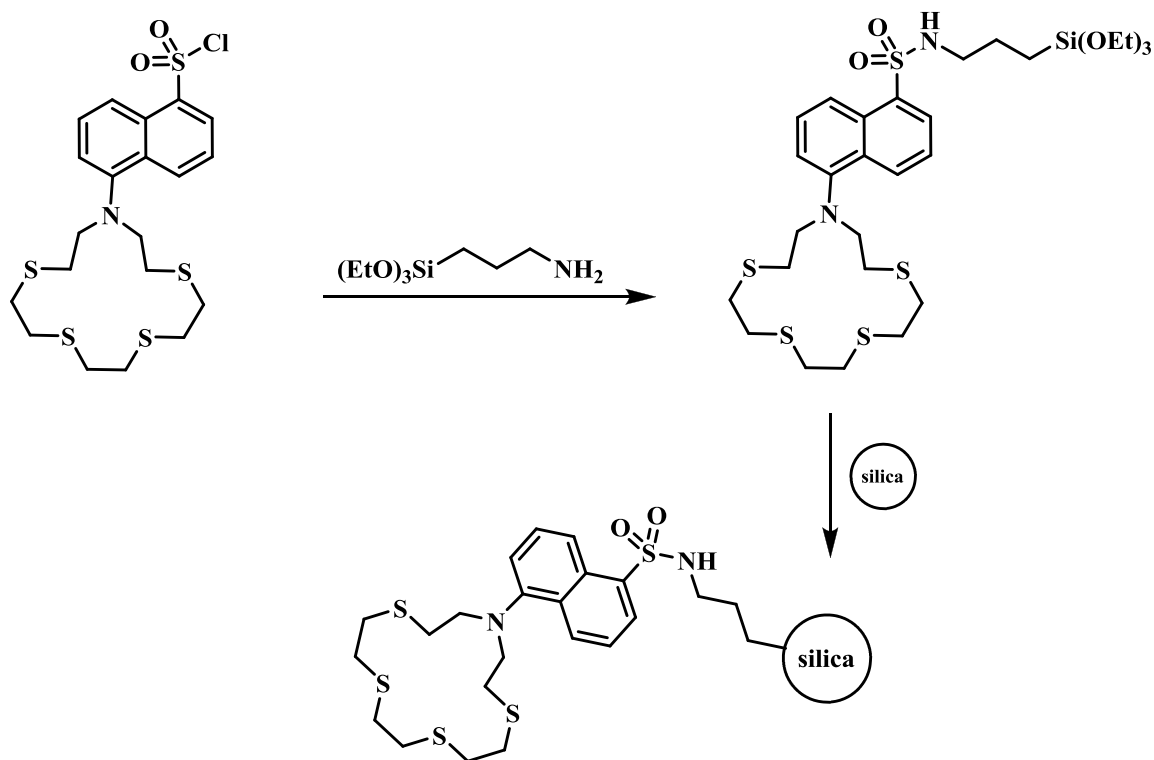
**XLII****XLIII**

Рисунок 11 – силикагель с фрагментом тиокраунэфиров

Установлено, что увеличение размера цикла приводит к возрастанию сорбционной способности по отношению к Pd(II), Ag(I), Au(III) и Hg(II), но количественная сорбция происходит только на 18-членном тиокраун-эфире для Ag(I) и Au(III) (94 - 97%).

Известен нанопористый силикагель с иммобилизованным флуорофором и фрагментом азатиакраун-эфира **XLIV** [149].

Схема 30

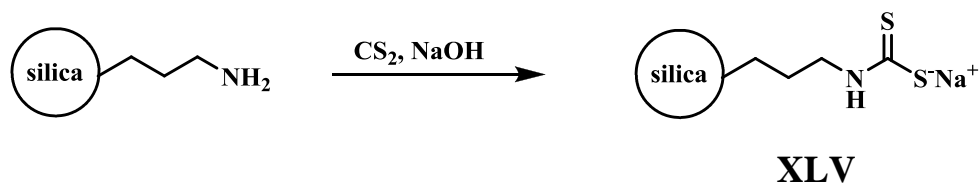
**XLIV**

Полученный хемосенсор эффективно извлекает Hg(II) в диапазоне pH 2 - 8. Присутствие щелочных, щелочно-земельных и тяжелых металлов не влияет на степень флуоресценции.

1.1.4 Силикагели с иммобилизованными дитиокарбаматными группами

Различные вещества, содержащие дитиокарбаматный фрагмент, давно и прочно вошли в практику аналитической химии как аналитические реагенты, использующиеся в гравиметрическом, спектрофотометрическом методах анализа. Это не могло не способствовать возникновению интереса к получению сорбционных материалов с дитиокарбаматным фрагментом, тем более синтез таких материалов на основе доступного 3-аминопропилированного силикагеля достаточно прост (Схема 31).

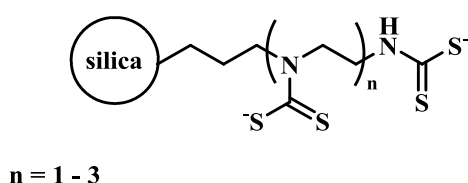
Схема 31



Материал, содержащий 0.37 ммоль/г дитиокарбаматных групп исследовался как сорбент для извлечения Hg(II) и Co(II) [150, 151]. Оказалось, что Hg(II) сорбируются в диапазоне pH 4.5 - 7, в то время как Co(II) только при pH >7, максимальная сорбционная емкость по Hg(II) составляет 0.31 ммоль/г, что свидетельствует об образовании комплексного соединения состава 1 : 1. Сильное мешающее влияние оказывают йодид-ионы из-за образования йодидного комплекса ртути, не извлекаемого в данных условиях, в отличие, например, от хлоридных комплексов.

Получен обширный ряд сорбентов на основе аморфных (К60) и мезопористых (МСМ-41, SBA-15) силикагелей, содержащих дитиокарбаматную группу [152]. Концентрация привитых групп увеличивается в ряду К60 < SBA-15 < МСМ-41. Исследованы [153] комплексообразующие свойства силикагеля МСМ-41, модифицированного дитиокарбаматом, по отношению к Hg(II).

Сорбенты с большей степенью функционализации (0.83, 1.20 и 1.85 ммоль/г) могут быть получены из аминированных силикагелей, содержащих соответственно остатки этилендиамина, диэтилентриамина и триэтилентетрамина (Рисунок 12).



XLVI

Рисунок 12 – силикагель с дитиокарбаматным фрагментом

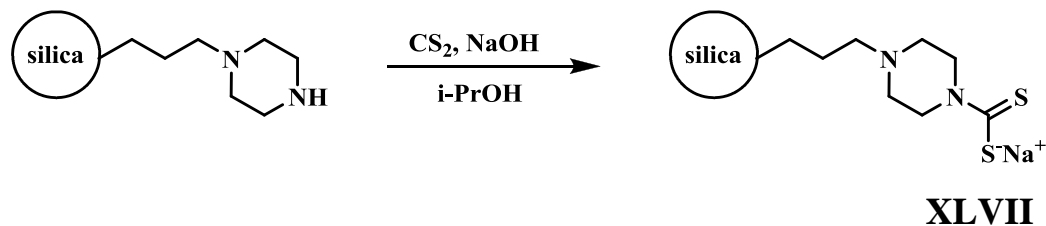
Показана возможность сорбции Pb(II), Cu(II), Fe(III), Ba(III), Cr(III), Mn(II), Zn(II), Co(II) и Cd(II), однако наибольшее сродство сорбенты проявляют по отношению к Hg(II). Эффективность сорбентов в процессе извлечения Hg(II) возрастает с увеличением степени функционализации [154].

Аналогичные материалы подробно исследовались на предмет извлечения Zn(II), Cu(II) [155], установлено, что в координации металлов задействовано все количество функциональных групп. Невозможность извлечения Hg(II) в кислых средах объясняется нестабильностью сорбентов при pH ниже 2.5, вероятно, это связано с нестабильностью материала [155-157]. Однако имеются сведения, что материал с дитиокарбаматными группами извлекает Pt(II) и Pt(IV) в диапазоне от 4M HCl до pH 5, а время установления равновесия не превышает 2 и 20 мин. соответственно [158].

Сорбция из этанольных растворов Co(II), Ni(II), Zn(II) и Cu(II) изучалась в группе С. Airoidi [159] на примере материала, полученного из N-(2-аминоэтил-3-аминопропил)силикагеля и сероуглерода.

Известен сорбент на основе N-пропилпиперазин-силикагеля **XLVII** [160].

Схема 32



Полученный материал содержит 0.25 ммоль/г функциональных групп и проявляет сродство к Fe(III) и Cr(III).

Иммобилизация макромолекулярного дитиокарбамата может быть осуществлена путем алкилирования 3-хлорпропил-силикагелем свободных амино-групп (Рисунок 13) [156].

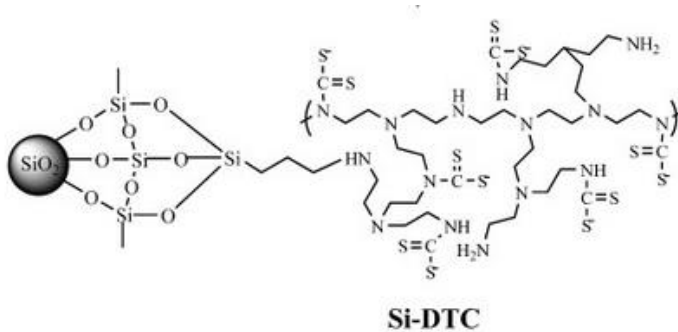
**XLVIII**

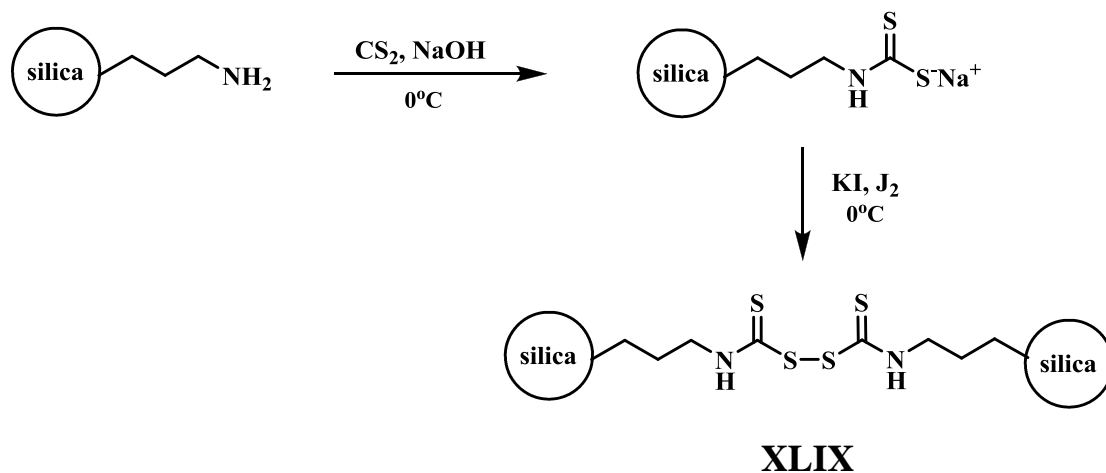
Рисунок 13 – силикагель с макромолекулярного дитиокарбамата

Степень функционализации полученного материала невысока, она составляет всего лишь 0.17 ммоль/г, однако максимальная емкость по отношению к Pb(II),

Cd(II), Cu(II) и Hg(II) выше концентрации привитых групп – 0.34, 0.36, 0.32 и 0.40 ммоль/г, что связано с особенностями координации металлов.

Окислением дитиокарбаматных групп получен сорбент с дисульфидным фрагментом (Схема 33) [161].

Схема 33



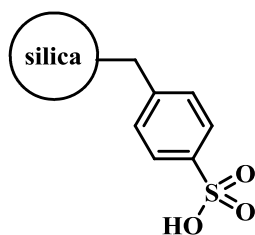
Материал эффективно сорбирует Ag(I) в диапазоне pH 3 - 8.2, но сорбционная емкость ниже, чем на 3-меркаптопропил-силикагеле. Извлечение серебра снижается до 60% в присутствии 100 мкг/мл Hg(II).

1.1.5 Силикагели, содержащие сульфогруппы

Основные известные на сегодняшний день методы получения катионообменных силикагелей, содержащих сульфогруппу, базируются на реакции окисления тиольной группы или на сульфировании ароматических фрагментов, ковалентно связанных с силикагелем.

Т.И. Тихомировой исследован силикагель с бензилсульфонатными группами **L** со степенью функционализации 0.20 ммоль/г [162], показана возможность концентрирования Th(IV), Hf(IV), Sc(III), Zr(IV), Fe(III). Селективность сорбента в

кислой среде уменьшается в ряду $Zr \sim Hf > Th > Sc > Fe$. Присутствие макрокомпонентов не влияет на количественное извлечение Hf(IV) и Zr(IV).



L

Рисунок 14 – силикагель с бензилсульфонатной группой

Этот же сорбент способен связывать осмий и рутений в виде фенантролиновых комплексов, что может использоваться при их сорбционно-люминесцентном определении [163, 164].

Окисление 3-меркаптопропил-силикагеля насыщенным раствором перманганата калия в 1М серной кислоте позволяет получать материал, содержащий 1.06 ммоль/г сульфо-групп [39], при этом емкость сорбента по отношению к Co(II), Ni(II) и Cu(II) оказалась выше по сравнению с исходным силикагелем.

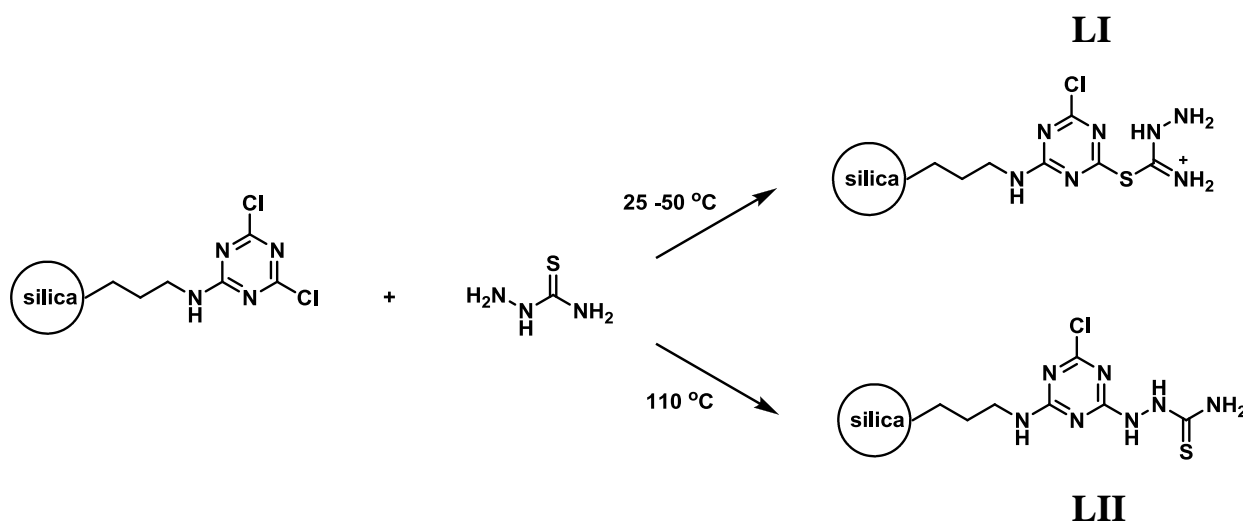
При окислении 3-меркаптопропил-силикагеля H_2O_2 в этаноле (1 : 1) концентрация привитых групп практически не изменяется (0.98 ммоль/г). Модифицированный силикагель проявляет адсорбционные свойства по отношению к Zr(IV), максимальная емкость по цирконию при pH 2.2 составляет 0.58 ммоль/г, повышение температуры до 40°C приводит к увеличению емкости в 1.5 раза. Регенерация сорбента осуществляется 1.6М азотной кислотой [165].

1.1.6 Силикагели с иммобилизованными гидразинотиокарбонильными фрагментами

Тиосемикарбазид, тиокарбогидразид и продукты конденсации их с карбонильными соединениями, а также хорошо известный дитизон зарекомендовали себя как весьма интересные лиганды, образующие прочные комплексы со многими металлами, благодаря чему они используются в аналитической химии, в особенности в спектрофотометрических, экстракционно-спектрофотометрических методиках определения. Неоднократно внимание исследователей привлекала проблема иммобилизации реагентов этого класса на различные поверхности, в том числе и силикагель.

Например, украинскими химиками предложен способ иммобилизации тиосемикарбазида, включающий стадию цианурирования 3-аминопропил-силикагеля с последующим алкилированием образовавшимся галоген производным (Схема 34) [166 - 168].

Схема 34

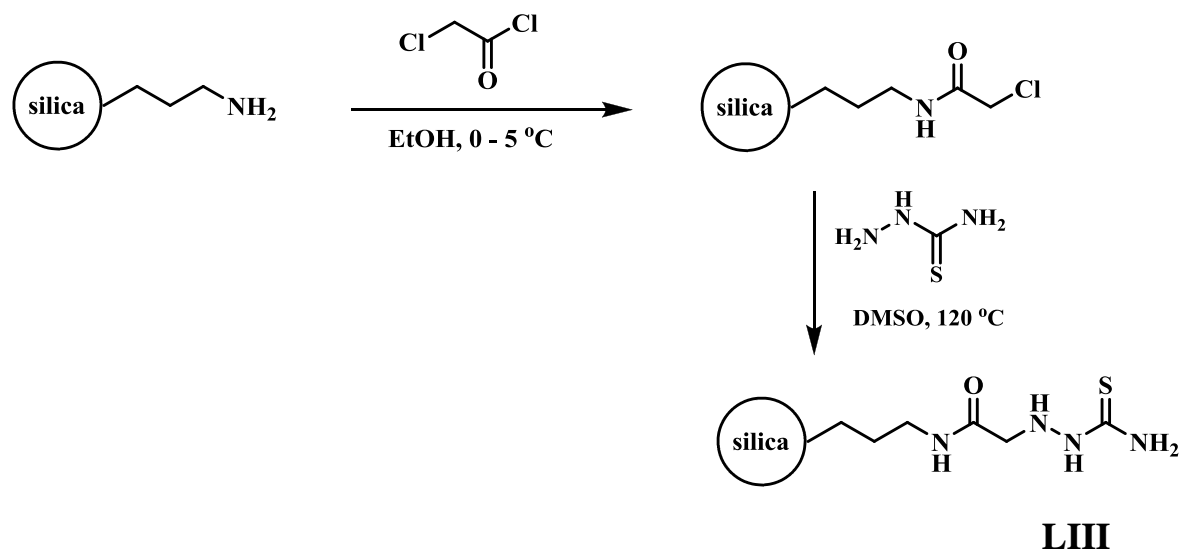


В зависимости от температуры проведения иммобилизации тиосемикарбазида полученные сорбенты характеризуются количеством иммобилизованных функциональных групп, находящемся в пределах 0.19 – 0.3 ммоль/г и могут быть использованы для концентрирования Cu(II), Ag(I), Pd(II), Hg(II) [167].

Альтернативный способ иммобилизации тиосемикарбазида, также использующий на ключевой стадии реакцию алкилирования, заключается в

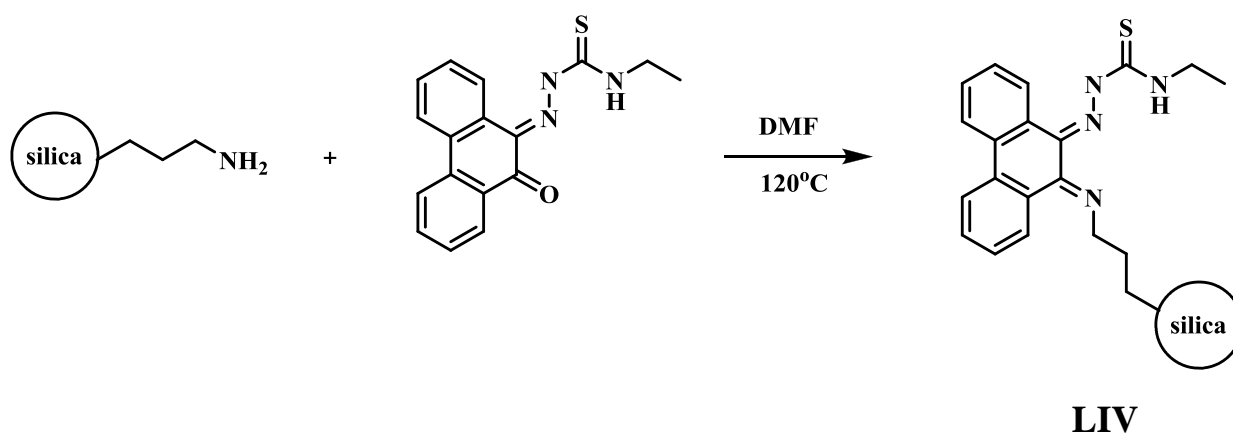
предварительном ацилировании 3-аминопропил-силикагеля хлорангидридом монохлоруксусной кислоты (Схема 35)[169].

Схема 35



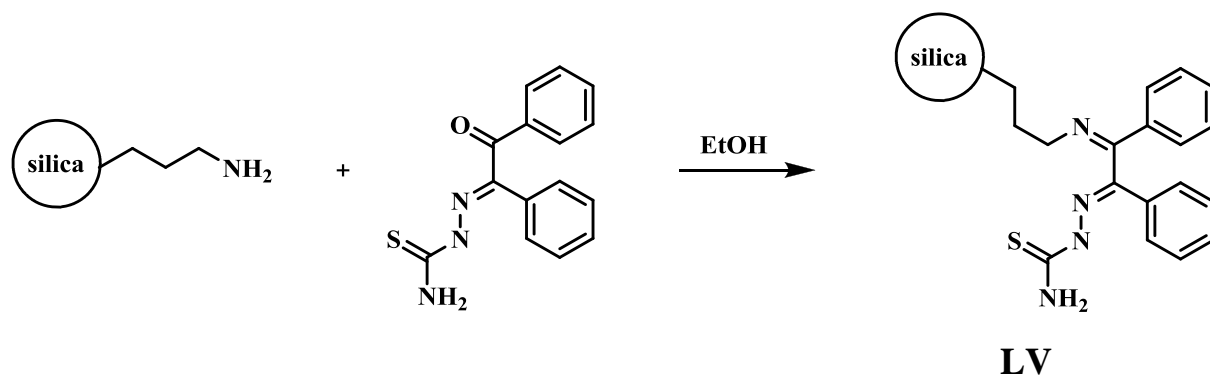
Концентрация привитого лиганда составляет 0.35 ммоль/г. Полученный материал позволяет проводить количественное извлечение ртути в присутствии посторонних ионов переходных металлов в диапазоне pH 1 – 7, при этом время установления равновесия не превышает 10 мин.

Тиосемикарбазоны α -дикарбонильных соединений могут быть иммобилизованы на 3-аминопропилированном-силикагеле посредством образования имида (Схема 36). Например, таким методом удастся получить материал с содержанием этилтиосемикарбазона 9,10-фенантренхинона 0.31 ммоль/г [170].



Функциональные группы сорбента образуют прочный комплекс с Pd(II) состава 1 : 1

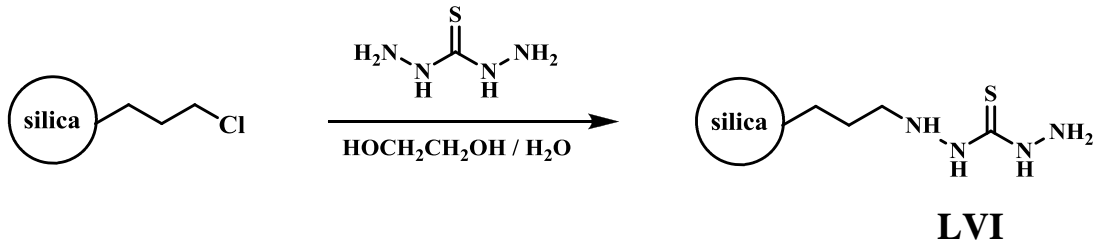
По аналогичной схеме происходит иммобилизация монотиосемикарбазона бензила (Схема 37) [171].



Содержание привитого тиосемикарбазона значительно выше (0,74 ммоль/г), чем в случае этилтиосемикарбазона 9,10-фенантренхинона, однако извлечение Pd(II) достигается только при pH 4 - 5, при pH < 3 сорбция не превышает 30 %. Максимальная сорбционная емкость сорбента соответствует содержанию лиганда на поверхности силикагеля.

Тиокарбогидразид можно ковалентно закрепить на поверхности 3-хлорпропил-силикагеля проводя алкилирование в среде водного этиленгликоля (Схема 38) [172].

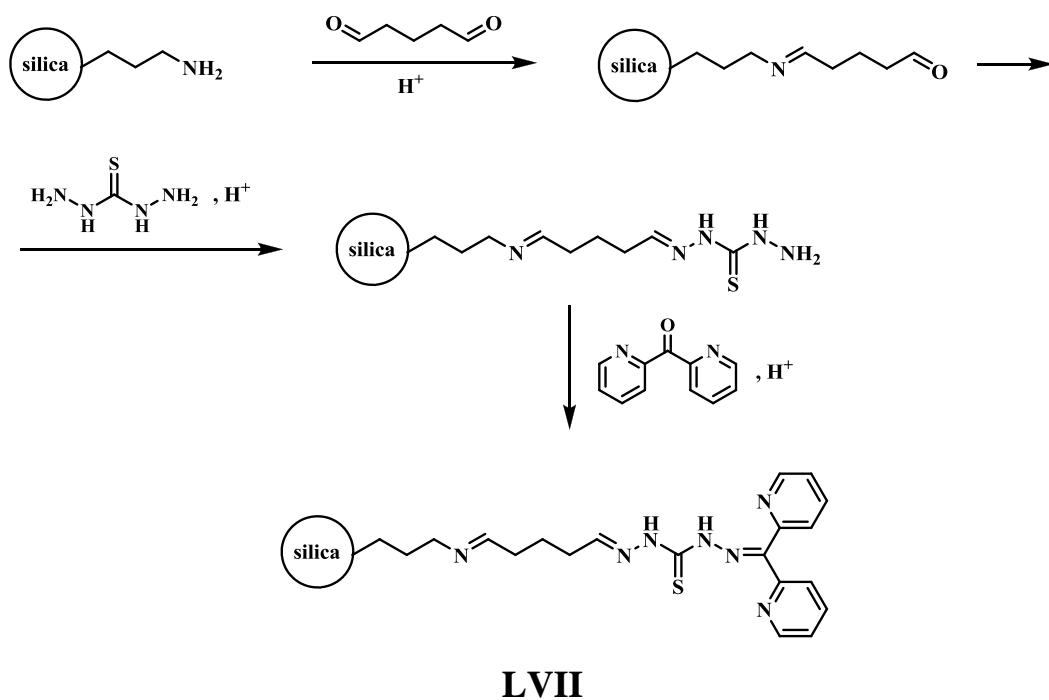
Схема 38



Не смотря на большее число закрепленных групп по сравнению с сорбентом с тиосемикарбазидом (0.48 ммоль/г), емкость материала по Hg(II) остается на том же уровне, количественная (> 98%) сорбция достигается через 5 мин.

Предложен метод поверхностной сборки 1,5-бис(ди-2-пиридил)метилентиокарбогидразида на 3-аминопропилированном силикагеле, который дополнительно функционализирован глутаровым альдегидом (Схема 39) [173].

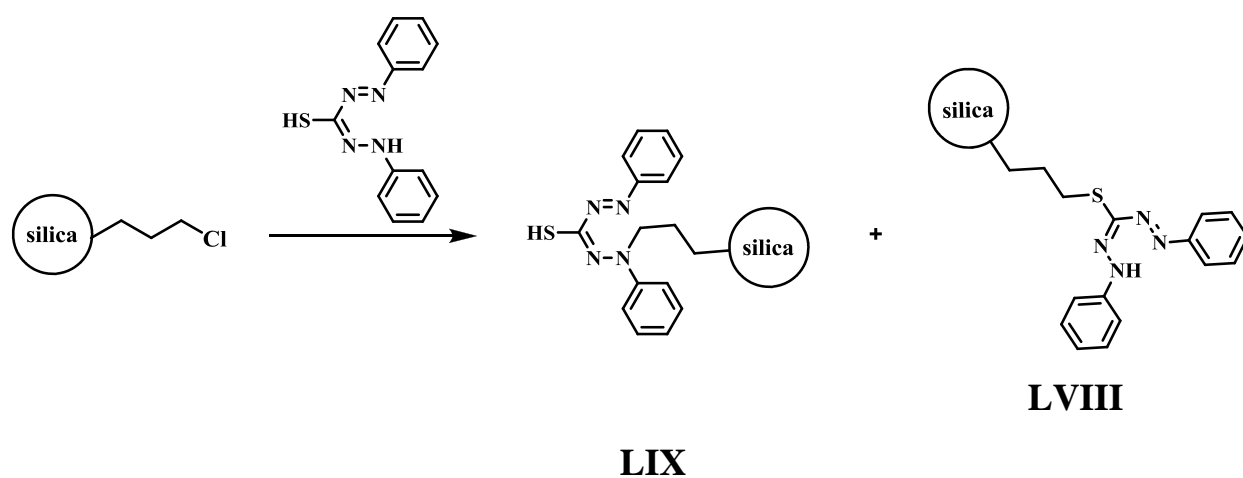
Схема 39



Предложенный сорбент количественно извлекает Hg(II), Co(II), Cr(III), Ni(II), Cd(II), Mn(II), Zn(II), Cu(II), Pb(II), Pt(IV) в динамическом режиме при оптимальном pH [173 - 176].

Реализовать иммобилизацию дитизона возможно с использованием алкилирования 3-хлорпропилсиликагелем (Схема 40) [177, 178].

Схема 40



Полученный материал содержит 0.15 ммоль/г привитых групп, но увеличение продолжительности реакции приводит к повышению концентрации закрепленного дитизона на поверхности [178]. Изучены условия сорбции 13 элементов, однако сорбент проявляет высокое сродство только по отношению к Hg(II) с коэффициентом распределения $1.2 \cdot 10^4$ при pH 6. Изотермы сорбции Hg(II) описываются уравнением Фрейндлиха, в то время как при 45 - 50°C – уравнением Ленгмюра. Кинетика сорбции Hg(II) наилучшим образом описывается моделью псевдо-первого порядка.

Использование в качестве матрицы мезопористого силикагеля SBA-15 позволяет получить материал с большей емкостью - 0.61 ммоль/г [179], причем высокое сродство материала обнаружено не только к Hg(II), но и к Cu(II), Pb(II), Ni(II) и Cd(II) при pH 5. По мнению авторов, уменьшение степени извлечения

металлов в более кислых средах происходит из-за электростатического отталкивания протонированных активных центров сорбента от положительно заряженных ионов. Динамическая обменная емкость SBA-15, модифицированного дитизоном по Cu(II), Pb(II), Ni(II) и Cd(II) составляет 1.61, 1.00, 1.55 и 1.68 ммоль/г соответственно.

Альтернативный способ иммобилизации дитизона с использованием хлорированного силикагеля описан в работе [180].

1.2 Применение модифицированных силикагелей в аналитической химии

В настоящее время разработано большое количество комбинированных методик определения металлов, сочетающих в себе сорбционное концентрирование на модифицированных силикагелях и последующее определение либо после десорбции подходящим элюентом, либо непосредственно в фазе сорбента.

Разработана экстракционно-фотометрическая методика определения общей и неорганической ртути в сточных водах после ее сорбционного выделения в оптимальных условиях на силикагеле, модифицированном N-бензоил-N'-пропилтиомочевинной [106]. Десорбцию Hg(II) проводили 10 мл раствора дитизона в хлороформе (5 - 40 мкг ртути) в статических условиях в течение 3 минут, что является весомым преимуществом методики по сравнению с вариантами, когда элюирование проводят под действием растворов минеральных кислот или тиомочевины. Определению Hg(II) не мешают 10^3 - 10^4 кратные количества щелочных, щелочноземельных и тяжелых металлов. Предел обнаружения по 3-с критерию составляет 10 мкг/л.

Предварительное концентрирование на силикагеле, химически модифицированном 2-меркаптобензотиазолом, с последующим фотометрическим определением с 2-(5-бромпиридилазо)-5-диэтиламинофенолом ($\lambda = 485$ нм) позволяет селективно определять Hg(II) в загрязненной почве (2 мкг/г), биологических материалах (9 - 18 нг/г) и природной воде (5 мкг/г). Десорбцию ртути проводят 3 мл 5% раствора тиомочевины в 1М HCl. Однако, растворы,

содержащие тиомочевину, непригодны для фотометрирования из-за образования прочных комплексов.

Предложена методика [102, 181] спектрофотометрического определения U(VI) в почве и природной воде после предварительного концентрирования на кремнеземе, функционализированном бензоилтиомочевинной и сульфасалазином. Материалы эффективно извлекают U(VI) в диапазоне pH 5 - 7. Десорбция осуществляется 2.0 - 2.5 мл 0.1М HCl. Фотометрирование проводят с арсеназо III при $\lambda = 650 - 664$ нм. Пределы обнаружения для первого и второго сорбента составляют 2.0 и 1.0 мкг/л соответственно.

Показана возможность селективного извлечения As(III) [32], Se(IV) [34] и Ge(IV) [182] на (3-меркаптопропил)-силикагеле с последующим определением пламенной ААС с генерацией гидридов. Для всех элементов в качестве элюента используется иодат калия, поскольку он не оказывает влияния на генерацию гидридов. Пределы обнаружения для As(III), Se(IV) и Ge(IV) при определении в морских водах составляют 0.3, 0.8 и 0.0008 мкг/л. Низкий предел обнаружения для Ge(IV) обусловлен возможностью концентрирования из больших объемов (до 8 л). Недостатком предложенных методик является невозможность повторного использования сорбционного материала из-за разложения меркапто групп после обработки элюентом.

Предложены методики пламенной ААС определения Pb(II) в морских водах с применением предварительного концентрирования сорбентами на основе аморфного и мезопористого кремнезема, модифицированными тиосалициловой кислотой и 5-меркапто-метилтетразолом соответственно [109, 120]. Десорбцию проводят азотной и соляной кислотами. Предел обнаружения составляет 3.7 мкг/л с относительным стандартным отклонением в 1.5 %.

Разработаны методики сорбционно-атомно-абсорбционного определения Ag(I) в природных водах с использованием силикагелей, функционализированных 2-меркаптобензотиазолом [134], дисульфидными группами [161] и N-пропил-N'-[1-(2-тиобензотиазол)-2,2',2''-трихлорэтил]мочевинной [138]. Предел обнаружения составляет 10, 10 и 5 мкг/л соответственно. В on-line методе при времени

концентрирования 1 мин предел обнаружения составляет 0.66 мкг/л [136]. Серебро эффективно элюируется 0.5 % раствором тиомочевины. Определению серебра существенно мешают Cl⁻ при концентрации выше 0.1 М.

Селективное извлечение Pd(II) на силикагеле, модифицированном моноиосемикарбазоном бензила, легло в основу on-line сорбционно-атомно-абсорбционного метода определения палладия в катализаторах [171]. Pd(II) эффективно извлекается на сорбенте при pH 4 - 5 с последующим элюированием 5 мл тиомочевинной с коэффициентом концентрирования 335.

Предложены методики селективного определения Au(III) в геологических образцах методом ААС с предварительной твердофазной экстракцией силикагелем, функционализированного тиомочевинной [103] и N-аллил-N'-пропилтиомочевинной [96]. Рассматриваемые сорбенты количественно извлекают золото в статических и динамических условиях в широком диапазоне pH. Пределы обнаружения варьируются от 1.4 до 25 мкг/л.

Силикагели, модифицированные тиомочевинной и тиокарбогидразидом предложены для on-line предварительного концентрирования Pt(IV) с последующим ААС определением [82, 175]. Предел обнаружения методом ААС в пламени составляет 60 мкг/л, а при определении Pt(IV) методом ААС с электротермической атомизацией значение снижается до 0.8 мкг/л.

Значительное количество работ посвящено определению Hg(II) в природных водах методом ААС с предварительным концентрированием на силикагелях модифицированных серусодержащими группами [154, 172, 177, 180, 183, 184].

Ввиду особенности метода атомно-абсорбционной спектроскопии, проведение мультиэлементного анализа затруднено. Тем не менее существует обширный ряд методик на основе твердофазной экстракции тяжелых металлов с последующим ААС определением. Так, в работах [113, 185-187] описано концентрирование Cd(II), Co(II), Cu(II), Fe(III), Ni(II), Pb(II) и Zn(II) на силикагеле с иммобилизованными меркапто- и серусодержащими гетероциклами с последующим элюированием 5 мл 2М HCl и определением пламенной ААС. Методика разработана для определения тяжелых металлов в топливе на уровне 5 - 0.1 мкг/л.

Сорбенты, модифицированные тиомочевинной и ее производными предложены для концентрирования благородных металлов, таких как Ag(I), Au(III) и Pd(II), в никелевых сплавах и в сертифицированных образцах [81, 87, 88]. Нижний предел обнаружения металлов для пламенного ААС метода варьируется от 0.33 до 69 мкг/л.

Представлен способ концентрирования V(V), Cr(III), Mn(II) и Pb(II) на (3-меркаптопропил)-силикагеле с последующим определением методом пламенной ААС после десорбции 25 мл 2М HCl [35]. Пределы обнаружения для элементов составляют 1.1, 1.4, 1.3 и 0.8 нг соответственно.

Высокоселективная твердофазная экстракция Hg(II) при pH 2 - 3 на силикагелях с фрагментами тиомочевинны и тиосемикарбазида изучена в работах [84, 169]. Нижний предел обнаружения методом оптической эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-ОЭС) составляет 0.023 и 0.1 мкг/л.

Силикагель с иммобилизованным 2-меркаптобензотиазолом использован для определения примесей Au(II), Pt(IV) и Pd(II) в медной и никелевой руде на уровне 2 ppb с коэффициентом концентрирования 250 [135].

Описано использование наноразмерного силикагеля с привитыми сульфониламидными группами для группового концентрирования Cr(III), Cu(II), Pb(II) и Zn(II) в продуктах питания и их ИСП-ОЭС определение при концентрациях < 1 мкг/г [188]. Все элементы количественно сорбируются в динамическом режиме при pH 4 - 7 при скорости потока 4 мл/мин.

Предложена методика определения Hg(II) методом ИСП-АЭС с предварительным on-line концентрированием на микроколонке, заполненной сорбентом на основе силикагеля с иммобилизованной тиосалициловой кислотой [76] и тиокарбогидразидом [173]. Нижняя граница определяемых концентраций составляет 1 мкг/л. Схема анализа применена для контроля морских вод с пропускной способностью до 40 образцов в час.

Найдены оптимальные условия проточного on-line ИСП-МС определения Co(II), Cr(III), Ni(II), Cd(II), Mn(II), Zn(II), Cu(II) и Pb(II) после твердофазной

экстракции на силикагеле с тиокарбондразидом. В качестве элюента используется 4% HNO_3 . Предел обнаружения составил от 0.002 до 0.260 мкг/л [174, 176].

С применением концентрирования на (3-меркаптопропил)-силикагеле разработаны ААС-ЭТА и ИСП-АЭС методики определения Zn(II) , Cd(II) , Pb(II) и Ni(II) в высокосолевых озерных водах [44]. Достижимый коэффициент концентрирования, равный 250, обеспечивает пределы обнаружения металлов 1 - 20 мкг/л.

Оптимизированы условия твердофазной экстракции Au(III) , Pd(II) , Pt(II) и Pt(IV) на силикагеле с привитым цистеином с последующим ААС-ЭТА и ИСП-ОЭС измерением [75]. Система опробована при определении благородных металлов в природных водах и геологических образцах, пределы обнаружения составляют 0.005 - 0.06 мкг/л.

Имеются примеры совместного концентрирования Zn(II) , Cu(II) , Ni(II) и Mn(II) на силикагелях, содержащих дитиокарбаматные группы, с последующим определением непосредственно в фазе сорбента рентгенофлуоресцентным методом (РФА). В динамическом режиме сорбции элементы количественно извлекаются при скорости потока до 50 мл/мин [189].

Предложены методики определения Zr(IV) , Hf(IV) , Th(IV) и Sc(III) рентгенофлуоресцентным, атомно-эмиссионным и спектрофотометрическим методами с предварительным концентрированием на силикагеле с привитыми сульфо-группами [162]. При последовательном элюировании 5 мл 1М HCl , 0.05М $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, 0.5М H_2SO_4 и оксалатом аммония достигнуто селективное извлечение компонентов. При спектрофотометрическом определении с арсеназо III для Zr(IV) , Hf(IV) , Th(IV) и с ксиленоловым оранжевым для Sc(III) , пределы обнаружения составили 0.5, 0.1, 0.1 и 0.5 мкг/л соответственно. Предел обнаружения Zr(IV) методом РФА составляет 30 мкг/г для навески материала 0.3 г. Относительное стандартное отклонение не превышает 15 %.

В работах [74, 85, 191, 190] показана возможность группового концентрирования Cd(II) , Cu(II) и Pb(II) на сорбентах, содержащих тиомочевину, цистеин, этил-2-бензотиазолилацетат и тиоацетамид из природных вод. В качестве

элюента используются HCl, HNO₃ и тиомочевина. Пределы обнаружения для Cd(II), Cu(II) и Pb(II) пламенным ААС методом находятся в диапазоне 0.38 - 22.0 мкг/л.

В группе В.Н. Лосева разработаны оригинальные методики низкотемпературного сорбционно-люминисцентного определения Au(III), Pt(II), Pt(IV) и Ag(I) в катализаторах и золотосодержащих рудах. В качестве сорбентов использованы силикагели, химически модифицированные меркаптогруппами [46], N-аллил-N'-пропилтиомочевинной [94], N-(1,3,4-тиадиазол-2-тиол)-N'-пропилмочевинной [79] и дитиокарбаматом [158]. При УФ-облучении поверхностных комплексов благородных металлов при 77 К возникает интенсивная желто-оранжевая люминисценция ($\lambda_{\max}(\text{Au})=575$ нм, $\lambda_{\max}(\text{Ag}) = 550$ нм, $\lambda_{\max}(\text{Pt}) = 620$ нм). Линейность градуировочной зависимости сохраняется до 100 мкг(Au), до 50 мкг(Ag) и до 80 мкг (Pt). Пределы обнаружения, рассчитанные по 3S-критерию, составляют 0.05 - 0.5 мкг на 0.1 г сорбента. Относительное стандартное отклонение при определении более 5 мкг металла не превышает 6%. Полученные данные коррелируют с результатами атомно-абсорбционного метода. Описанные выше методики использованы при селективном определении Cu(II) и Ag(I) в природных и техногенных водах [43,45,80] с пределами обнаружения 0.08 и 0.30 мкг на 0.1 г сорбента.

Разработаны методики экспрессного и селективного определения рутения и осмия, основанные на люминисценции *трис*-комплексов с 1,10-фенантролином, образующихся в процессе сорбции на сульфокатионообменнике на основе кремнезема. Пределы обнаружения рутения и осмия составляют $1 \cdot 10^{-5}$ и $2 \cdot 10^{-5}\%$ в фазе сорбента соответственно. Определению рутения не мешают 100-кратные избытки осмия [150, 164].

С использованием сорбента на основе (3-меркаптопропил)-силикагеле разработана комбинированная методика сорбционно-фотометрического определения Pd(II) в образцах медно-никелевой руды и медного концентрата с пределами обнаружения 0.1 мкг/0.1 г сорбента [47]. В основе метода лежит образование окрашенных сорбатов, содержащих палладий, при их обработке раствором тиокетона Михлера [53], с максимумом поглощения в спектре

диффузного отражения при 440 нм. Определению палладия мешают равные количества Au(III), Ag(I), и Cu(II), которые так же образуют интенсивно окрашенные комплексы с тиокетоном Михлера. Нижняя граница определяемых содержаний Pd(II) может быть уменьшена до 0.004 мкг/л за счет увеличения объема водной фазы до 250 мл и времени контакта фаз с силикагелем с N-пропил-N'-[1-(2-тиобензотиазол)-2,2',2''-трихлорэтил] мочевиными группами [140].

Предложена методика сорбционно-фотометрического определения Os(VIII) в газовой фазе силикагелем с меркаптогруппами в фазе сорбента спектроскопией диффузного отражения (СДО) [49]. Нижний предел обнаружения, рассчитанный по 3S-критерию – 0.5 мкг/0.2 г сорбента. Линейность соблюдается в диапазоне до 700 мкг. Относительное стандартное отклонение не превышает 6 % при определении более 15 мкг Os.

Вследствие различия сорбционных свойств Pt(IV) и Re(VII) на силикагеле, химически модифицированного N-аллил-N''-пропилтиомочевинной, предложена методика их определения в катализаторе на основе оксида алюминия [95]. Методика включает в себя последовательное выделение платины и рения из растворов сорбентом, после автоклавного вскрытия катализатора и последующее определение платины люминесцентным методом, как описано выше, а рения методом СДО непосредственно в фазе сорбента при $\lambda = 420$ нм. Определению 5 мкг платины люминесцентным методом с использованием АТМС не мешает солевой фон до 150 г/л по NaCl, Co(II), Ni(II), Al(III), Zn(II), Ru(IV), Ag(I), Ir(IV).

Из представленных литературных данных видно, несмотря на то, что более 50 лет внимание исследователей приковано к разработке новых методов функционализации силикагелей, очевидна актуальность продолжения исследований в этом направлении, обусловленная расширяющимися областями использования таких материалов в практике химического анализа. Появление новых структурных типов силикагелей, которые обладают уникальными физическими характеристиками за счет упорядоченной геометрической формы, однородного линейного размера частиц и пор открывает перспективы создания сорбентов с принципиально отличающимися свойствами.

В случае применения модифицированных силикагелей в аналитической практике с целью разделения и концентрирования металлов, можно отметить, что сорбционные характеристики для многих материалов изучены в условиях, не учитывающих взаимное конкурентное влияние элементов, а приведенные в оригинальных работах величины коэффициентов распределения, сильно зависящих от начальных концентраций аналитов, не всегда возможно сравнить.

Известные сорбционные материалы на основе силикагелей, содержащих ковалентно иммобилизованный тиосемикарбазид, проявили себя как одни из наиболее эффективных сорбентов, обладающих высокой селективностью при извлечении таких токсикантов как Hg(II) [169] из различных объектов окружающей среды. Описанные методики получения таких материалов иногда достаточно сложны и многостадийны, и в некоторых случаях предусматривают применение токсичных реагентов [169]. Все это подтверждает необходимость проведения обоснования и выбора оптимальной схемы получения аналогичных сорбционных материалов на основе силикагеля с ковалентно иммобилизованными тиосемикарбазидом и близкородственными тиосемикарбазонами и гуанилгидразонами и изучения процессов сорбционного извлечения металлов из водных сред с их применением.

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

2.1 Материалы, реактивы и использованное оборудование

В работе использовано следующее оборудование и реактивы:

- CHNS-анализатор Vario Micro Cube, «Elementar GmbH», Германия;
- фурье-спектрометр IR Prestige-21, «Shimadzu», Япония;
- сорбтометр М, ЗАО «КАТАКОН», г. Новосибирск;
- спектрофотометр LEKI SS2107UV, «Mediora OY», Финляндия;
- энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный спектрометр EDX-800HS, «Shimadzu», Япония;
- атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно связанной плазмой iCAP 6000, «Thermo scientific», США;
- атомно-абсорбционный спектрометр AA-6800, «Shimadzu», Япония;
- перистальтический насос Лаб-НП-1-20М, ЗАО «ЛЮиП», г. Санкт-Петербург;
- микроволновая лабораторная система ETHOS 1, «Milestone», США;
- гидравлический ручной пресс ПГР400 и пресс-форма ПФ-13, ООО «Мониторинг», г. Санкт-Петербург;
- шейкер-инкубатор KS4000i control, «IKA», Германия;
- иономер «Эксперт-001», Россия;
- электроплитка бытовая по ГОСТ 14919-83;
- весы аналитические лабораторные, ГОСТ 24104-80, класс точности 1, 2 WA-34 (Польша);

- сушильный шкаф «Mettert», Германия;
- воронка делительная грушевидная ВД-3-50 производство «SIMAX», ГОСТ 25336;
- колбы мерные 2-25-2, 2-50-2, 2-100-2, 2-250-2, 2-500-2, 2-1000-2, ГОСТ 1770-74;
- пипетки 1-1-2-1, 1-2-2-1, 1-2-2-5, 1-2-2-10, 2-2-2-5, 2-2-2-10, 2-2-2-25, 3-1-2-1, 3-1-2-2, 3-2-2-5, 3-2-2-20, ГОСТ 29227-91
- воронка стеклянная типа В, ГОСТ 25336;
- кюветы кварцевые с толщиной поглощающего слоя 10.0 мм;
- фильтры беззольные синяя лента, ТУ 6-09-1678-95
- кислота соляная о.с.ч., ГОСТ 14261-77;
- кислота азотная о.с.ч., ГОСТ 11125-84;
- этанол перегнанный, ГОСТ 18300-72;
- натрия хлорид х.ч., ГОСТ 4233-77;
- калия хлорид х.ч., ГОСТ 4234-77;
- калия гидроокись х.ч., ГОСТ 24363-80;
- кальций хлористый х.ч., ГОСТ 450-77;
- калий углекислый кислый х.ч., ГОСТ 4143-78;
- натрия гидроокись х.ч., ГОСТ 4328-77;
- натрий углекислый кислый х.ч., ГОСТ 4201-79;
- магний(II) сернокислый 7-водный х.ч., ГОСТ 4523-77;
- кислота уксусная х.ч., ГОСТ 61-75;

- ЭДТА х.ч., ГОСТ 10652-73;
- борная кислота х.ч., ГОСТ 18704-78;
- натрия ацетат х.ч., ГОСТ 2080-76;
- натрия тиосульфат 5-водный, ГОСТ 244-76;
- 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;
- хлороформ, о.с.ч., ТУ 6-09-20-30-78;
- углерод четыреххлористый, ГОСТ 20288-74;
- толуол перегнанный, ГОСТ 5789-78;
- триэтиламин перегнанный, ГОСТ 9966-88;
- 1,4-диоксан перегнанный, ГОСТ 10455-80;
- N,N-диметилформамид перегнанный, ГОСТ 20289-74;
- хлорид меди(II), «Fluka», purum > 98%;
- кобальт(II) сернокислый 7-водный х.ч. ГОСТ 4462-78;
- никеля(II) ацетат 4-водный х.ч. ТУ 6-09-02-516-91;
- кадмий(II) сернокислый 8/3-водный х.ч., ТУ 6-09-02-272-88;
- цинк(II) сернокислый 7-водный х.ч., ГОСТ 4174-77;
- свинца(II) ацетат трехводный х.ч., ГОСТ 1027-67;
- железа(III) хлорид, «Merck», purum > 99%;

- тиомочевина х.ч., ГОСТ 6344-73
- тиосемикарбазид солянокислый ч., ТУ 6-09-05-642-77;
- ртути(II) хлорид, «VK Labor und Feinchemikalien», purum > 99,5%;
- 3-гидроксибензальдегид, «SIGMA-ALDRICH», purum > 97%;
- 4-гидроксибензальдегид, «SIGMA-ALDRICH», purum > 98%;
- аминогуанидин бикарбонат, «Acros», purum > 98.5%;
- 4-(2-пиридилазо)-резорцин моносодиевая соль ч., ТУ 6-09-2882-72;
- 1-(2-пиридилазо-нафтол-2, «Merck»;
- (3-глицидилоксипропил)триметоксисилан, «ABCR», purum > 98%;
- силикагель Kiesegel 60, 0.040-0.063 мм, Macherey-Nagel, Германия.

2.2 Общие сведения о проведении физико-химических экспериментов

Элементный анализ модифицированных материалов выполнен на CHNS-анализаторе Vario Micro Cube.

ИК-спектры полученных реагентов и модифицированных силикагелей в виде таблетированных образцов с бромидом калия зарегистрированы на инфракрасном Фурье-спектрометре IR Prestige-21 в области 3600-400 см⁻¹.

Измерение площади поверхности и удельного объема пор силикагелей проводили на анализаторе удельной поверхности Сорботметр М.

Значения рН всех рабочих буферных растворов контролировали на иономере «Эксперт-001» с помощью откалиброванного комбинированного стеклянного электрода ЭСК-10601/7.

В статическом варианте сорбции растворы перемешивали при помощи шейкер-инкубатора KS4000i control IKA. Прокачивание растворов через патрон (диаметром 4 мм) осуществляли посредством перистальтического насоса Лаб-НП-1-20М.

Оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометре LEKI SS2107UV при длине оптического пути 10.0 мм.

Определения концентрации металлов в водных растворах после проведения сорбции в случае совместного присутствия всех исследуемых элементов проводили на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС) iCAP 6000 (Thermo scientific, США) методом градуировочного графика. Аналитические линии, применяемые для регистрации элементов представлены в Таблице 1.

Таблица 1 - Аналитические линии, используемые для определения концентрации элементов в растворе методом АЭС-ИСП

Элемент	Co	Ni	Cu	Zn	Cd
Аналитическая линия, нм	228.616 238.892	231.604	324.754	213.856	226.502

Остаточную концентрацию ртути в растворе определяли на атомно-абсорбционном спектрометре (ААС) Shimadzu AA-6800 (лампа с полым катодом на ртуть, дейтериевая лампа с полым катодом для коррекции фонового излучения, проточная ртуть-гидридная приставка Shimadzu РМС-1 с кварцевой проточной ячейкой (10·100 мм), длина волны 253.7 нм).

Для проведения исследований методами ИСП-АЭС и ААС использовали государственные стандартные образцы Co(II), Cd(II), Cu(II), Ni(II), Zn(II) и Hg(II) с концентрацией 1.0 мг/мл.

Определение элементов в фазе сорбента осуществляли с помощью энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра EDX-800HS, оснащенного рентгеновской трубкой с Rh-анодом (напряжение на трубке 50 кВ, анодный ток 100 мкА) с диаметром облучаемой зоны 10.0 мм. Для определения тяжелых металлов в фазе сорбента методом РФА силикагель после сорбции высушивали, смешивали с 100 мг H_3BO_3 и с помощью пресс-формы и гидравлического ручного пресса ПГР-400 получали твердые, гомогенные, имеющие гладкую поверхность диски диаметром 12 мм.

Кислотную минерализацию образцов рыбы проводили на микроволновой лабораторной системе для контролируемого разложения, сушки и выпаривания ETHOS 1 по схеме, приведенной в Таблице 2.

Таблица 2 - Программа СВЧ-минерализации продуктов с белковой матрицей

Этап	Время	Температура	Мощность
1	5 мин	80°C	До 350 Вт
2	5 мин 30 сек	160°C	До 800 Вт
3	4 мин 30 сек	195°C	До 1000 Вт
4	14 мин	195°C	До 800 Вт

2.3 Приготовление рабочих растворов

Исходные растворы металлов 1.0 г/л готовили растворением точных навесок CuCl_2 , HgCl_2 , $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, FeCl_3 , $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ в бидистиллированной воде с добавлением 1 мл концентрированной

HCl. Рабочие растворы с концентрацией 0.01 г/л готовили непосредственно в день анализа путем разбавления исходного раствора бидистиллированной водой.

Для создания модельных смесей речных и морских вод [192] использовали CaCl₂, NaCl, KHCO₃, MgSO₄, NaHCO₃ квалификации х.ч., которые растворяли в бидистиллированной воде.

0.1 % раствор 4-(2-пиридилазо)резорцина (ПАР) готовили растворением навески моноватриевой соли реагента квалификации «ч» в 100 мл бидистиллированной воды.

1·10⁻³ % раствор дитизона готовили растворением реагента квалификации «ч» в четыреххлористом углероде. 7·10⁻⁴ % раствор дитизона получали разбавлением 0.001 % раствора в день эксперимента.

Растворы 1М HCl и 0.1 М Na₂S₂O₃ готовили из фиксанала.

Приготовление буферных растворов (500 мл) осуществляли по методике [193]:

pH 3 готовили добавлением к 51,9 мл CH₃COOHлед 1,36 г CH₃COONa;

pH 4 готовили добавлением к 4,73 мл CH₃COOHлед 2,45 г CH₃COONa;

pH 5 готовили добавлением к 1,73 мл CH₃COOHлед 9,53 г CH₃COONa;

pH 6 готовили добавлением к 0,5 мл CH₃COOHлед 12,38 г CH₃COONa;

pH 8 готовили добавлением к 9,85 мл 1М HCl 2,38 г Na₂B₄O₇·10H₂O;

pH 9 готовили растворением точной навески 9,55 г Na₂B₄O₇·10H₂O; растворы доводили до 500 мл бидистиллированной водой;

2.4 Методики фотометрического определения металлов

Содержание ионов металлов в элюате после сорбции контролировали по методике с ПАР [194], для чего предварительно были построены градуировочные зависимости. В мерные колбы емкостью 25 мл вносили 2.5 - 25 мкг Co(II), Cd(II), Cu(II), Ni(II) и Zn(II) и 5 - 50 мкг Hg(II), прибавляли 5 мл буферного раствора с pH 9 и 0.5 мл 0.1 % раствора ПАР. Выдерживали в течение 30 мин и измеряли оптическую плотность относительно раствора сравнения при длине оптического пути 1.0 см. Длина волны для определения Co(II) и Cu(II) составляет 510 нм, Cd(II) и Ni(II) – 495 нм, Zn(II) – 490 нм и Hg(II) – 500 нм.

Для спектрофотометрического определения Hg(II) после десорбции применяли метод, описанный в работе [195]. К анализируемому раствору водной фазы объемом, не превышающим 10 мл, прибавляли 1 мл 1М HCl и дважды экстрагировали 1 мл $7 \cdot 10^{-4}$ % раствором дитизона в CCl₄ в течение 2 минут. После разделения фаз экстракты объединяли в кювете с длиной оптического пути 1.0 см и измеряли оптическую плотность при $\lambda = 485$ нм относительно раствора CCl₄. Уравнения регрессии получали с помощью обработки данных методом наименьших квадратов.

2.5 Синтез реагентов

2.5.1 Методика получения тиосемикарбазида

Тиосемикарбазид солянокислый растворяли в деионизованной воде и вносили эквимольное количество NaOH для перевода тиосемикарбазида в основную форму. При охлаждении раствора до 4°C выпадали бесцветные кристаллы, которые отделяли на воронке Бюхнера и перекристаллизовывали из воды с добавлением активированного угля.

2.5.2 Общая методика получения тиосемикарбазонов

Тиосемикарбазид (0.055 моль) растворяли в смеси метанол : вода (1 : 1) и вносили ароматический альдегид в эквимольном количестве. Реакционную массу кипятили в течение 2 часов, после чего добавляли 3.3 мл 2М HCl. Выпавший осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из этанола.

Тиосемикарбазон 3-гидроксибензальдегида. Выход 72 %. Тпл 161 - 162°C.

Тиосемикарбазон 4-гидроксибензальдегида. Выход 77 %. Тпл 207 - 209°C

2.5.3 Общая методика получения гуанилгидразонов

Навеску аминогуанидина бикарбоната (3.34 г) растворяли в 20 % HCl, после прекращения выделения газа прибавляли раствор ароматического альдегида (0.025 моль) в смеси метанол : вода (1 : 1) и нагревали до кипения. После охлаждения вносили 3.5 мл 40 % раствора KOH и кипятили еще пять минут. При охлаждении выпадал осадок, который перекристаллизовывали из этанола.

Гуанилгидразон 3-гидроксибензальдегида. Выход 63 %. Тпл 77 - 78°C.

Гуанилгидразон 4-гидроксибензальдегида. Выход 67 %. Тпл 189 - 192°C.

2.6 Получение сорбентов

2.6.1 Подготовка силикагеля

В колбу Эрленмейера емкостью 1000 мл вносили 100 г силикагеля Kiesegel 60 (частицы диаметром 0.040 - 0.063 мм), 300 мл дистиллированной воды, 100 мл концентрированной соляной кислоты и встряхивали в течение 24 часов. Затем силикагель отфильтровывали, промывали водой до полного отсутствия хлорид-ионов в фильтрате (контроль по реакции с раствором нитрата серебра), высушивали 24 часа при 120°C. Непосредственно перед модификацией силикагель сушили при 120°C в вакууме 1 мм.рт.ст. в течение 6 часов.

2.6.2 Получение (3-глицидилоксипропил)-силикагеля

40 г силикагеля, предварительно активированного соляной кислотой, заливали 300 мл перегнанного толуола и вносили 240 ммоль (3-глицидилоксипропил)триметоксисилана и 1 мл свежеперегнанного триэтиламина в качестве катализатора. Реакцию проводили при 95°C в течение 6 часов. Затем последовательно промывали 100 мл толуола, метанола и ацетона для удаления непрореагировавшего силана [196]. Отмытый силикагель высушивали до постоянной массы в вакууме.

Для определения количества эпокси групп [196] в полученном силикагеле в колбу Эрленмейера на 100 мл вносили навеску сорбента массой 0.2 г, заливали 10 мл 0.01М Na₂S₂O₃ и перемешивали в течение 24 часов при помощи шейкер инкубатора. Далее оттитровывали 0.01 М раствором HCl в присутствии фенолфталеина в качестве индикатора до исчезновения розовой окраски. Количество закрепленных эпокси-групп (ммоль/г) вычисляли по формуле:

$$X = \frac{C_{HCl} \cdot V_{HCl}}{m} \cdot 1000, \quad (1)$$

где C_{HCl} – концентрация соляной кислоты, пошедшей на титрование, моль/л; V_{HCl} – объем соляной кислоты, пошедшей на титрование, л; m – масса навески силикагеля, г.

2.6.3 Получение силикагеля с иммобилизованным ПАН

В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой и магнитным перемешивающим элементом, вносили 300 мл 1,4-диоксана, 7.8 г ПАН и 40 г 3-глицидилоксипропил-силикагеля. Реакционную массу термостатировали при 80°C и вносили в качестве катализатора 0.15 мл трифторметансульфоновой кислоты. Перемешивание продолжали при указанной температуре 8 часов. Затем силикагель отфильтровывали на фильтре Шотта, промывали 1,4-диоксаном и этанолом, переносили в гильзу аппарата Сокслета и непрореагировавший ПАН непрерывно экстрагировали этанолом в течение 24 ч. После этого полученный силикагель высушивали до постоянной массы при 65°C.

2.6.4 Получение силикагелей с иммобилизованными тиосемикарбазонами 3- и 4-гидроксибензальдегида

В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой и магнитным перемешивающим элементом, вносили 300 мл абсолютного 1,4-диоксана, 6.25 г тиосемикарбазона 3- или 4-гидроксибензальдегида и 40 г (3-глицидилоксипропил)-силикагеля. Реакционную массу термостатировали при 80°C и после этого вносили в качестве катализатора 0.15 мл трифторметансульфоновой кислоты. Перемешивание продолжали при

указанной температуре 8 часов. Затем силикагель отфильтровывали на фильтре Шотта, промывали 1,4-диоксаном и этанолом, переносили в гильзу аппарата Сокслета и непрореагировавший тиосемикарбазон непрерывно экстрагировали этанолом в течение 24 ч. После этого полученный силикагель высушивали до постоянной массы при 65°C.

2.6.5 Получение силикагелей с иммобилизованными гуанилгидразами 3- и 4-гидроксибензальдегида

В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой и магнитным перемешивающим элементом, вносили 300 мл диметилформаида, 5.70 г гуанилгидразона 3- или 4-гидроксибензальдегида и 40 г (3-глицидилоксипропил)-силикагеля. Реакционную массу перемешивали при термостатировании (140 °C) в течение 8 часов. Затем силикагель отфильтровывали на фильтре Шотта, промывали диметилформамидом и этанолом, переносили в гильзу аппарата Сокслета и непрореагировавший гуанилгидразон непрерывно экстрагировали этанолом в течение 24 ч. После этого полученный силикагель высушивали до постоянной массы при 65°C.

2.6.6 Получение силикагеля с иммобилизованным тиосемикарбазидом

В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой и магнитным перемешивающим элементом, вносили 300 мл метанола, 2.92 г тиосемикарбазида и 40 г (3-глицидилоксипропил)-силикагеля. В качестве катализатора добавляли 0.15 мл концентрированной хлорной кислоты. Реакционную массу перемешивали в течение 8 часов при кипении

растворителя. Затем силикагель отфильтровывали на фильтре Шотта, промывали этанолом, переносили в гильзу аппарата Сокслета и непрореагировавший тиосемикарбазид непрерывно экстрагировали этанолом в течение 24 ч. После этого полученный силикагель высушивали до постоянной массы при 65°C.

2.7 Определение некоторых сорбционных характеристик полученных материалов

2.7.1 Изучение рН среды на сорбционную способность модифицированных силикагелей

Влияние рН среды на степень извлечения Co(II), Cd(II), Cu(II), Ni(II), Zn(II) и Hg(II) изучали в статических условиях. К 20 мл буферного раствора с заданным значением рН вносили 20 мкг металла, 0.05 г сорбента и перемешивали в течение 4 часов. Остаточную концентрацию металлов в фильтрате после отделения сорбента фильтрованием определяли фотометрически по методике с ПАР.

Степень извлечения (R, %) металлов рассчитывали по формуле:

$$R, \% = \frac{C}{C_0} \cdot 100, \quad (2)$$

где C -равновесная масса сорбата в сорбенте, C_0 -масса сорбата в исходном растворе.

Значение величины коэффициента распределения (Kd) металла рассчитывали по формуле:

$$D = \frac{(C_0 - C_p) \cdot V}{C_p \cdot m}, \quad (3)$$

где C_p -равновесная масса сорбата в сорбенте, C_0 -масса сорбата в исходном растворе, V – объем раствора, m – масса навески сорбента.

Для количественной оценки способности модифицированных силикагелей к разделению металлов определены коэффициенты селективности:

$$\beta_{M_1/M_2} = \frac{D_{M_1}}{D_{M_2}}, \quad (4)$$

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

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

Содержание металлов после сорбции непосредственно в фазе сорбента определяли рентгенофлуоресцентным методом, для чего предварительно были построены зависимости аналитического сигнала элементов от их содержания в фазе сорбента при индивидуальном и совместном присутствии извлекаемых катионов. Для этого в колбы вносили 20 мл буферного раствора с рН 8, приливали 5 - 25 мкг Co(II), Cd(II) и Ni(II), 5 - 50 мкг Cu(II) и Zn(II), 50 мг сорбента и встряхивали 4 часа. После чего силикагель отфильтровывали на фильтре «синяя лента», высушивали и прессовали таблетки. Полученные зависимости интенсивности характеристического излучения $CoK\alpha$, $CdK\alpha$, $CuK\alpha$, $NiK\alpha$ и $ZnK\alpha$ от массы соответствующего металла в таблетке обрабатывали методом наименьших квадратов.

2.7.3 Определение зависимости степени извлечения от объема раствора

Исследование влияния объема раствора на степень извлечения металлов проводили в статических условиях. Для этого готовили растворы объемом от 50 до 500 мл с заданным значением рН и содержанием каждого металла (Co(II), Cd(II),

Cu(II), Ni(II) и Zn(II)) 20 мкг. В приготовленный раствор вносили 0,05 г сорбента и встряхивали в течение 4 часов. Количество сорбата оценивали непосредственно в фазе сорбента методом РФА по предварительно построенным градуированным зависимостям. Степень извлечения металлов рассчитывали по пункту 2.7.2.

2.7.4 Определение статической обменной емкости модифицированных силикагелей

Для получения изотерм сорбции Ni(II), Cd(II) и Co(II) модифицированными силикагелями в колбах Эрленмейера готовили серии растворов с pH 8 и содержанием металлов в диапазоне 0.02 - 10.0 мг, вносили 0.05 г сорбционного материала и выдерживали систему сорбент - сорбат в течение 3 суток. Остаточную концентрацию металлов в растворе определяли фотометрически по методике с ПАР.

При построении изотерм сорбции Hg(II) на модифицированных сорбентах в диапазоне концентраций 0.02 - 12.0 мг 0.05 г силикагеля добавляли к 20 мл раствора с pH 2, при этом время контакта фаз составляло 72 часа. Концентрацию ртути в растворе определяли с помощью фотометрической методики с ПАР.

Сорбционную емкость материалов по каждому компоненту оценивали по формуле:

$$A = \frac{(c_0 - c_p) \cdot V}{m}, \quad (5)$$

где C_0 , исходная концентрация сорбата (ммоль/л), C_p - равновесная концентрация сорбата (ммоль/л), V - объем раствора (л), m - масса сорбента (г).

2.7.5 Изучение кинетических параметров сорбции

Кинетику сорбции тяжелых металлов модифицированными силикагелями изучали методом ограниченного объема в статическом варианте сорбции при индивидуальном и совместном присутствии при 25°C [178]. Для этого в колбы на 100 мл помещали 20 мл буферного раствора, 50, 150 или 300 мкг металла и выдерживали с 50 мг силикагеля в течение фиксированного промежутка времени при постоянном перемешивании. После чего отбирали аликвоту водной фазы в фиксированный момент времени и определяли концентрацию металла по фотометрической методике с ПАР, а в случае совместного присутствия металлов – методом ИСП-АЭС.

Сорбционную емкость сорбентов A_t оценивали по формуле:

$$A_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m}, \quad (6)$$

где C_0 , – исходная концентрация сорбата (ммоль/л), C_t – равновесная концентрация сорбата в фиксированный момент времени (ммоль/л), V – объем раствора (л), m - масса сорбента (г).

2.7.6 Выбор оптимального элюента для количественной десорбции Co(II), Cd(II), Cu(II), Ni(II) и Zn(II)

Для установления возможности десорбции определяемых компонентов навеску сорбционного материала 0.05 г, на которой в оптимальных условиях проведена сорбция Co(II), Cd(II), Cu(II), Ni(II) или Zn(II) помещали на фильтр и промывали раствором 5 мл уксусной (1,3 М), соляной (2,3 и 6 М), азотной (1, 2, 3 и 6 М) и серной (1, 2 и 3 М) кислот, а также 1 М раствором ЭДТА и 1 - 2 М раствором тиомочевины в 1М HCl. Остаточную концентрацию металла в фазе сорбента контролировали методом РФА.

Изучение десорбции Hg(II) проводили с использованием микро колонки – 0.2 г сорбционного материала помещали в микроколонку диаметром 4 мм и прокачивали десорбирующий раствор объемом 5 мл через слой сорбента с помощью перистальтического насоса со скоростью 1 мл/мин.

2.7.7 Оценка мешающего влияния макрокомпонентов, характерных для речных и морских вод, на сорбционное концентрирование Co(II), Cd(II), Cu(II), Ni(II) и Zn(II)

Приготовление модельных растворов речных и морских вод, содержащих основные характерные макрокомпоненты, проводили исходя из данных [192]. В коническую колбу емкостью 100 мл вносили 20 мл буферного раствора с оптимальным для сорбции значением pH, 20 мл модельного раствора речной или морской воды и 5 - 20 мкг Cu(II), Ni(II), Cd(II), Co(II) и Zn(II). После внесения 0.05 г навески сорбента смесь встряхивали в течение 4 часов, отфильтровывали и фильтрат анализировали методом ИСП-АЭС.

2.8 Методика сорбционно-спектроскопического определения ртути в образцах рыбы

Кислотную минерализацию образцов рыбы ($m = 1.5$ г) проводили, используя систему микроволновой пробоподготовки ETHOS 1. В качестве окислителя использовали смесь $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O}$ (7 : 2). Полученный минерализат обрабатывали 30%-ным раствором (по массе) H_2O_2 при нагревании с целью удаления образовавшихся нитро- и нитрозосоединений. Подготовленные таким образом образцы доводили до pH 2 и встряхивали с 50 мг сорбента в течение 30 минут. После сорбции силикагель отделяли фильтрованием на фильтре «синяя лента»,

Hg(II) элюировали 5 мл 6М HCl, а полученный концентрат анализировали экстракционно-фотометрическим методом по пункту 2.4.

2.9 Методика сорбционно-спектроскопического определения ртути в морской воде

Пробоподготовку морской воды акватории Черного моря осуществляли согласно [197], для чего к пробе морской воды объемом 500 мл приливали 15 мл 5 % раствора KMnO_4 . Через 15 минут добавляли 15 мл 4 % раствора персульфата калия, накрывали часовым стеклом и нагревали 2 часа при слабом кипении. После охлаждения раствора приливали 1.5 % раствор гидрохлорида гидроксиламина до обесцвечивания и полного растворения осадка. Раствор доводили до pH 2 и пропускали через патрон, содержащий 0.2 г сорбента, со скоростью 6 мл/мин. Высушенный сорбент промывали 5 мл 6М HCl при скорости пропускания 1 мл/мин и определяли содержание ртути в элюате фотометрически по методике с дитизоном.

2.10 Сорбционно-рентгенофлуоресцентное определение Co(II), Cd(II), Cu(II), Ni(II) и Zn(II) в сточной воде

К 500 мл отфильтрованной сточной воды прибавляли 30 мл концентрированной HNO_3 упаривали на элеткроплитке не допуская разбрызгивания, до влажных солей [198]. В стакан с влажным остатком добавляли 20 см³ бидистиллированной воды, доводили до pH 8 и пропускали через патрон, содержащий 50 мг сорбента, со скоростью 2.5 мл/мин. Силикагель извлекали из патрона, высушивали, перемешивали с 0.1 г H_3BO_3 и таблетировали. Содержание металлов в фазе сорбента определяли на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре по предварительно построенным сорбционным градуировочным зависимостям по пункту 2.7.2.

2.11 Получение модифицированных силикагелей

На сегодняшний день существует два основных приема, позволяющих проводить ковалентную модификацию силикагелей. Первый, который в литературе называют «гетерогенным» методом, заключается в конструировании на поверхности требуемой функционально-аналитической группы путем проведения нескольких последовательных стадий непосредственно на поверхности силикагеля (Рисунок 15). Метод прост в реализации, когда используемые реакции протекают однозначно, не сопровождаются побочными процессами, а используемые реагенты могут быть легко удалены с поверхности экстракцией. Но даже в этом случае сложно получить материал с однородной структурой из-за того, что на поверхности силикагеля реакции идут не с количественным выходом и всегда остаются не прореагировавшие группы, которые могут влиять на характеристики конечного материала.

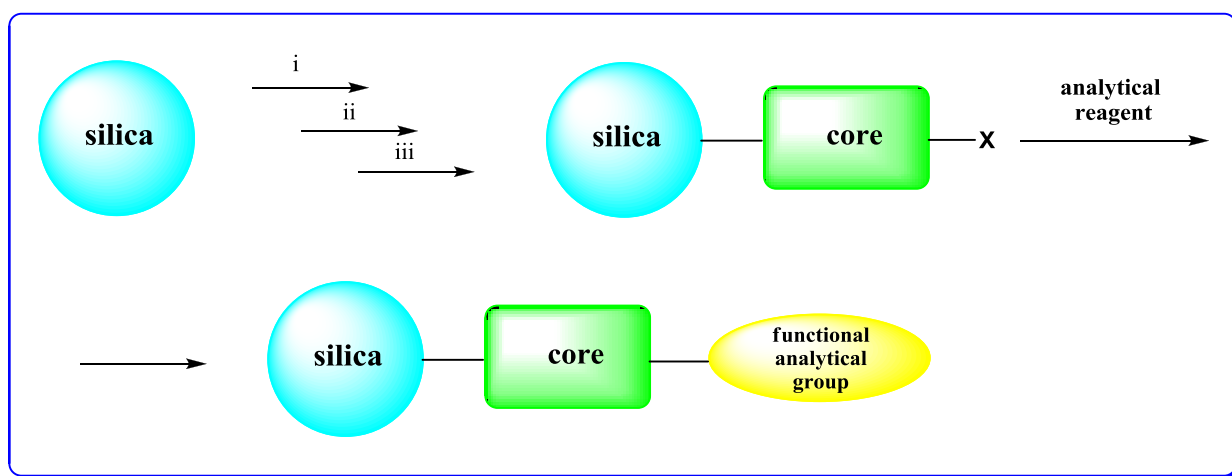


Рисунок 15 – Ковалентная модификация силикагелей «гетерогенным» методом

Другой прием, который в литературе иногда именуют «гомогенным» методом, подразумевает предварительное конструирование аналитического реагента, имеющего в молекуле фрагмент, обуславливающий возможность его одностадийного ковалентного закрепления на поверхности активированного силикагеля (Рисунок 16). Как правило, в роли такого фрагмента выступает

триалкоксисилильная группа, которая весьма реакционноспособна по отношению к силанольным группам силикагеля, а образуемая при этом силоксановая связь обеспечивает достаточную химическую устойчивость. Этот прием является более «чистым», гарантирует однородность функционально-аналитических групп в полученном материале, однако не всегда прост в реализации. Это объясняется относительной сложностью синтеза и очистки карбофункциональных триалкоксисиланов.

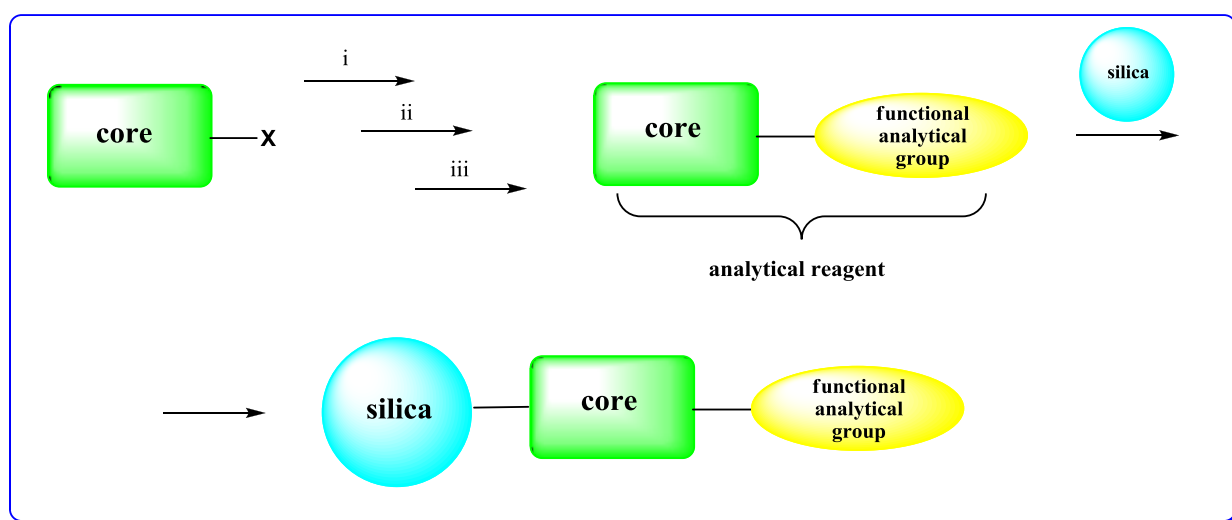


Рисунок 16 - Ковалентная модификация силикагелей «гомогенным» методом

Поэтому на практике чаще реализуется прием ковалентной иммобилизации, представляющий собой комбинацию наиболее выигрышных преимуществ каждого вышеописанного метода. Он заключается в том, что силикагель предварительно функционализируют какой-либо высокорекционноспособной группой, например с использованием хорошо отработанных методик вводят 3-хлорпропильный, 3-аминопропильный фрагмент, а затем в одну стадию проводят иммобилизацию заранее сконструированного лиганда. Зачастую в качестве такого лиганда используются хорошо изученные и внедренные в практику аналитические реагенты – 8-оксихинолин, ПАР, дитизон и др., поэтому получаемые на их основе материалы уже гарантированно будут обладать, по крайней мере, частью «полезных» свойств, используемых в аналитической химии. Однако, весьма значимую теоретическую и

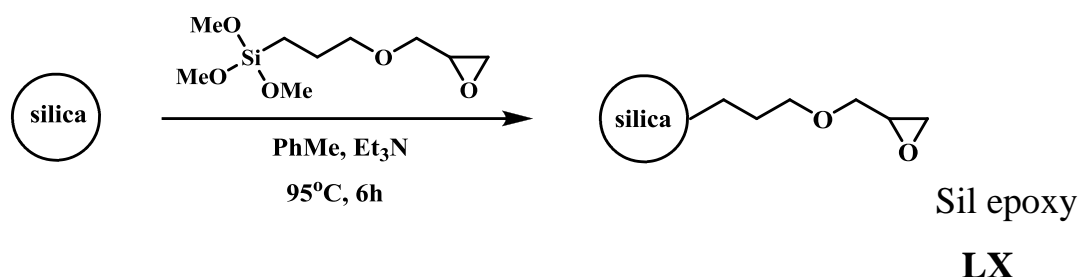
практическую ценность имеет изучение особенностей, которые отличают поведение аналитического реагента в индивидуальном виде в растворе и в виде иммобилизованной на поверхность носителя молекулы, что и обуславливает актуальность подобного рода исследований.

Проведя анализ имеющихся литературных источников, в которых описывается получение модифицированных силикагелей, мы отметили, что в подавляющем количестве работ для первичной функционализации используется 3-аминопропилирование или 3-хлорпропилирование силикагеля, а последующее ковалентное привитие лиганда протекает чаще как реакция алкилирования. В тоже время доступными являются силикагели, содержащие в качестве высокорекреационноспособного фрагмента глицидильную группу, методики получения их с использованием доступного (3-глицидилоксипропил)триметоксисилана подробно описаны и достаточно воспроизводимы [84], а нуклеофильное раскрытие оксиранового цикла под действием различных реагентов применяется для получения ряда аналитических сорбентов [142]. Нами была предпринята попытка отработать методику получения (3-глицидилоксипропил)-силикагеля и получить на его основе ряд сорбентов с функционально-аналитическими группировками, активными по отношению к тяжелым металлам.

Вначале необходимо отметить важность проведения предварительной подготовки и активирования исходного силикагеля, которая проводится промывкой 10% (мас.) раствором HCl. При этом, прежде всего, достигается удаление микропримесей соединений железа и марганца, содержание которых доходит до 0.54 мкг/г силикагеля, а также активирование поверхностных силанольных групп. Еще одной не менее значимой стадией является сушка силикагеля, позволяющая удалить сорбированную воду, которая может негативным образом сказаться на степени функционализации. В литературе имеются различные сведения об осуществлении стадии глицидирования поверхности, нами для осуществления данной процедуры была выбрана методика [196], поскольку она обеспечивала высокую степень функционализации. Реакция осуществлялась в среде толуола, в

присутствии каталитического количества триэтиламина при нагревании в течение 6 ч (Схема 41).

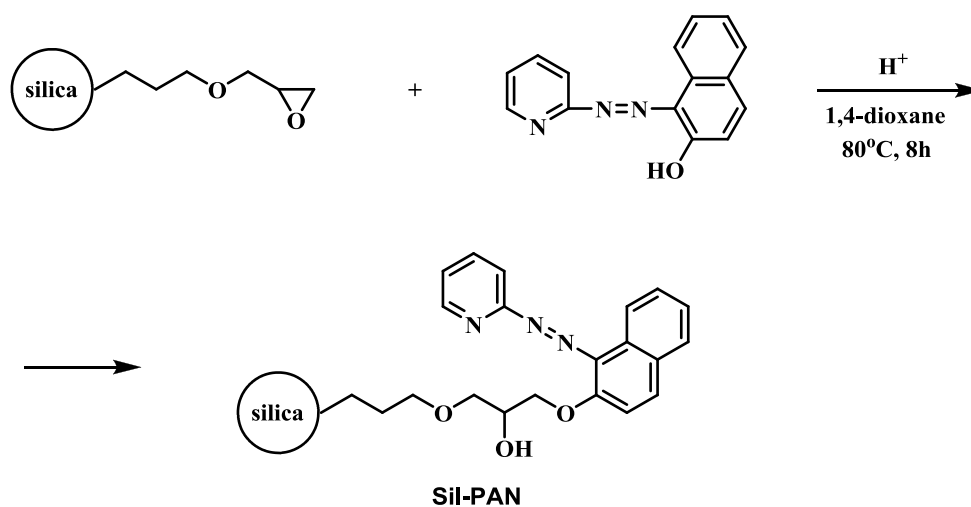
Схема 41



Содержание эпокси-групп в полученном модифицированном силикагеле контролировали по методике [199].

Возможность иммобилизации нуклеофильных реагентов на (3-глицидилоксипропил)-силикагель изучали, выбрав в качестве модели 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол (ПАН). Выбор данного реагента был обусловлен многочисленными сообщениями об использовании его в качестве модификатора различных поверхностей, таких как оксид алюминия [200], ксерогель [201], сополимер стирола и дивинилбензола, целлюлоза [202], пенополиуретан [203, 204], анионо- и катионообменники [205]. Однако в случае ковалентного закрепления на поверхности кремнезема описан только один пример одностадийной модификации с использованием реакции Манниха [206].

Нами ковалентное закрепление 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола на (3-глицидилоксипропил)-силикагеле проводилось в среде абсолютного 1,4-диоксана при катализе трифторметансульфоновой кислотой (Схема 42).

**LXI**

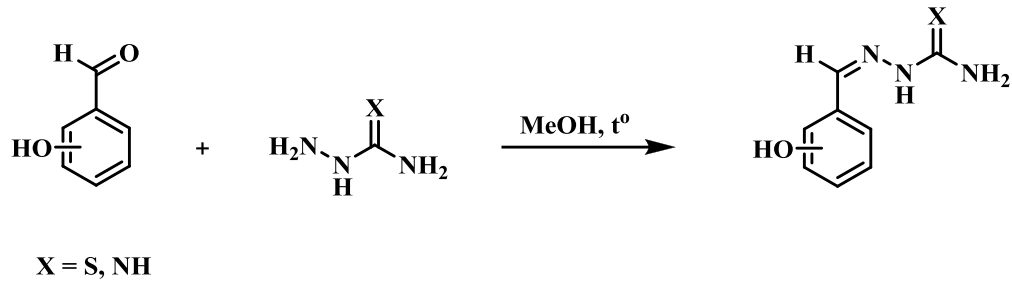
Известно, что вещества, содержащие тиосемикарбазонную и гуанилгидразонную группу, обладают ярко выраженными комплексообразующими свойствами и способны образовывать устойчивые пятичленные хелаты с ионами металлов в растворе [207, 208]. Простота их получения, разнообразие функциональных заместителей, дополнительных донорных атомов и групп с различными гидрофобно-гидрофильными свойствами в структуре молекулы, способность прочно хелатировать тяжелые металлы с образованием соединений, обладающих хромофорными свойствами, сделало тиосемикарбазоны и гуанилгидразоны реагентами, на основе которых разработаны чувствительные спектрофотометрические [209, 210], флуориметрические [211, 212], хроматографические [213] и электрохимические [214, 215] методики определения тяжелых металлов.

Для нас представляло интерес провести иммобилизацию тиосемикарбазида, тиосемикарбазонов и гуанилгидразонов ароматических гидроксиальдегидов в продолжение ранее выполненных в нашей исследовательской группе работ, в ходе которых были продемонстрированы преимущества соединений такого рода в

качестве основы для создания материалов, применяющихся в сорбционно-спектроскопических методах определения тяжелых металлов [216-219].

Для этой цели нами были синтезированы тиосемикарбазоны и гуанилгидразоны 3- и 4-гидроксибензальдегидов по известным методикам (Схема 43) [220, 234].

Схема 43

**LXII**

Иммобилизацию на (3-глицидилоксипропил)-силикагеле полученных соединений и тиосемикарбазида осуществляли в условиях аналогичных реакции с ПАН (Схема 44, 45).

Схема 44

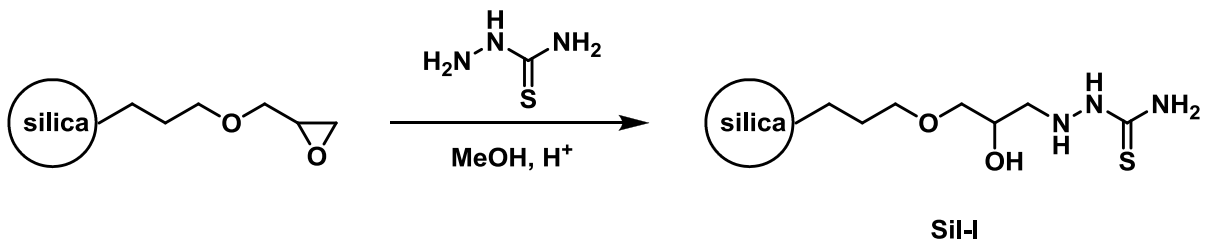
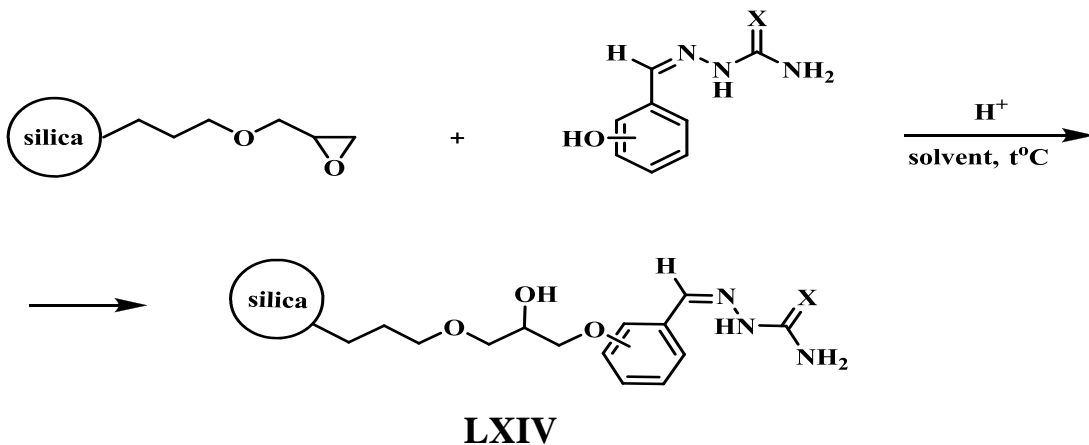
**LXIII**

Схема 45



X = S, заместители в положении 1,3 ароматического кольца – **Sil-II**

X = S, заместители в положении 1,4 ароматического кольца – **Sil-III**

X = NH, заместители в положении 1,3 ароматического кольца – **Sil-IV**

X = NH, заместители в положении 1,4 ароматического кольца – **Sil-V**

2.12 Некоторые структурно-адсорбционные и спектральные характеристики модифицированных силикагелей

Практически все неорганические оксиды представляют собой пористые системы, пронизанные каналами между открытыми, связанными с внешней поверхностью пораами, которые составляют большую часть суммарной поверхности и изменяют как физические так и химические характеристики кремнеземов. Так, например, имеются экспериментальные данные о том, что при модифицировании мезопористых кремнеземов плотность прививки алкоксисиланов падает с уменьшением размера пор носителя [23]. Поэтому при работе с силикагелями необходимо проводить определение их удельной поверхности и пористости. Несмотря на то, что используемые в работе образцы силикагеля представлены частицами неправильной формы, оценку удельной поверхности проводили, используя метод низкотемпературной сорбции-десорбции паров азота, описывая полученную закономерность уравнением Брунауэра–Эммета–Теллера, применимость которого описана для аналогичных объектов (Таблица 3) [24].

Таблица 3 – Структурно-адсорбционные характеристики силикагеля

Сорбент	$S_{уд}$, м ² /г	Удельный объем пор, см ³ /г	Средний размер пор, нм
Исходный активированный силикагель	327.8	0.095	1,77

Из приведенных данных видно, что используемый для дальнейшей модификации силикагель является микропористым (в соответствии с классификацией ИЮПАК).

Полученные материалы на основе силикагеля с иммобилизованными тиосемикарбазонами и гуанилгидразонами 3- и 4-гидроксибензальдегидов охарактеризованы данными элементного анализа и ИК-спектроскопии в соответствии с [230] (Таблица 4, Рисунок 17-19). Анализ ИК-спектров образцов модифицированных силикагелей не прост вследствие того, что концентрация модифицирующих агентов небольшая и сама матрица имеет собственные интенсивные полосы поглощения (ν (Si-O) 830-1100 cm^{-1} , ν (OH) 3200-3550). Выделение характеристичных полос поглощения для каждого силикагеля проводили, последовательно анализируя ИК-спектры исходных взаимодействующих субстратов: немодифицированный силикагель, (3-глицидилоксипропил)силикагель и соответствующие тиосемикарбазоны и гуанилгидразоны 3- и 4-гидроксибензальдегидов.

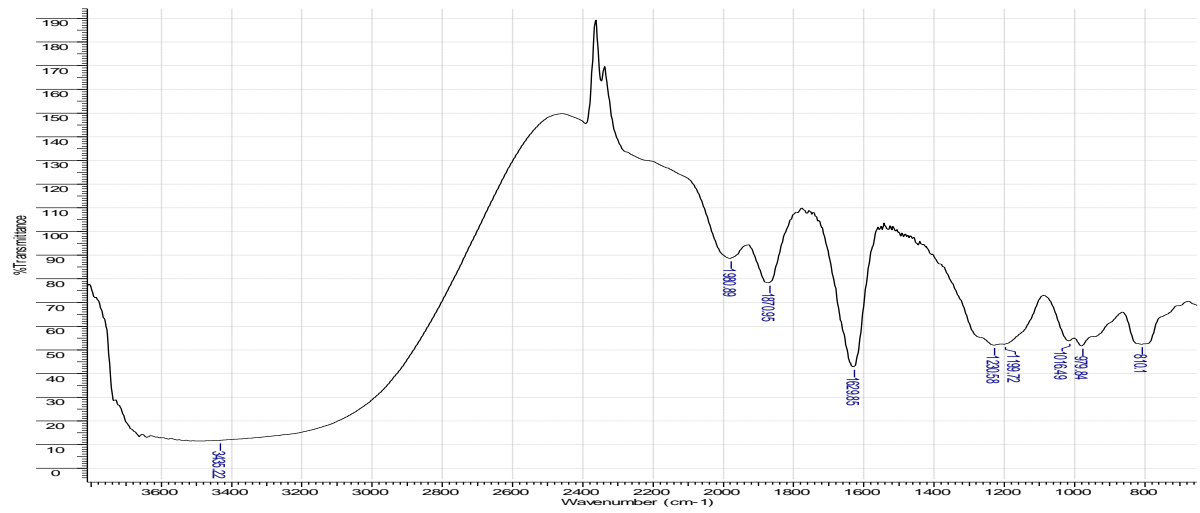


Рисунок 17 – ИК-спектр немодифицированного силикагеля

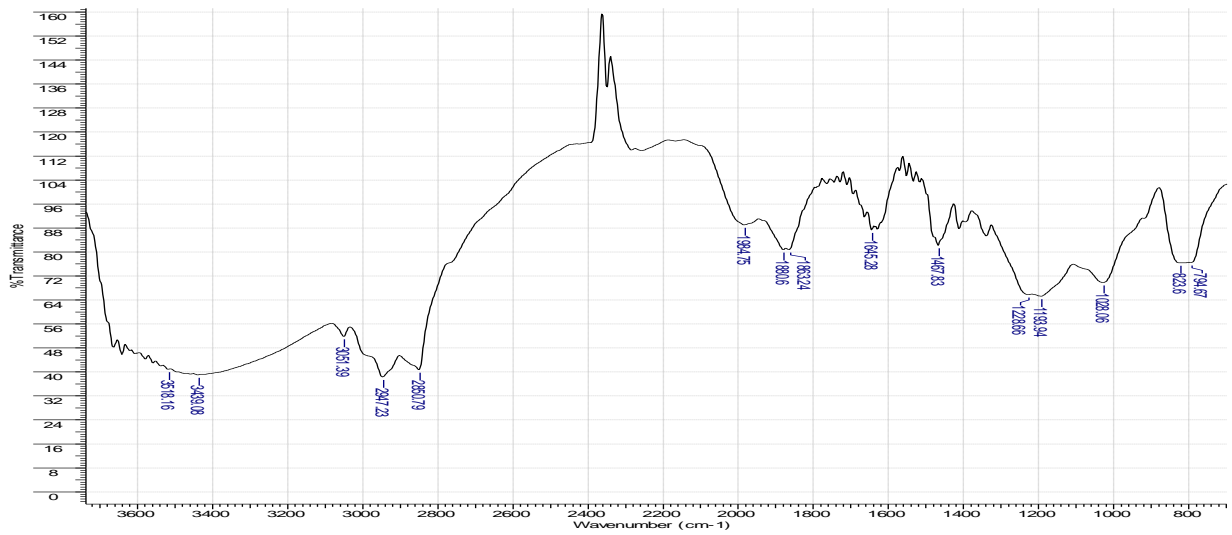


Рисунок 18 – ИК-спектр (3-глицилоксипропил)триметоксисиликагеля

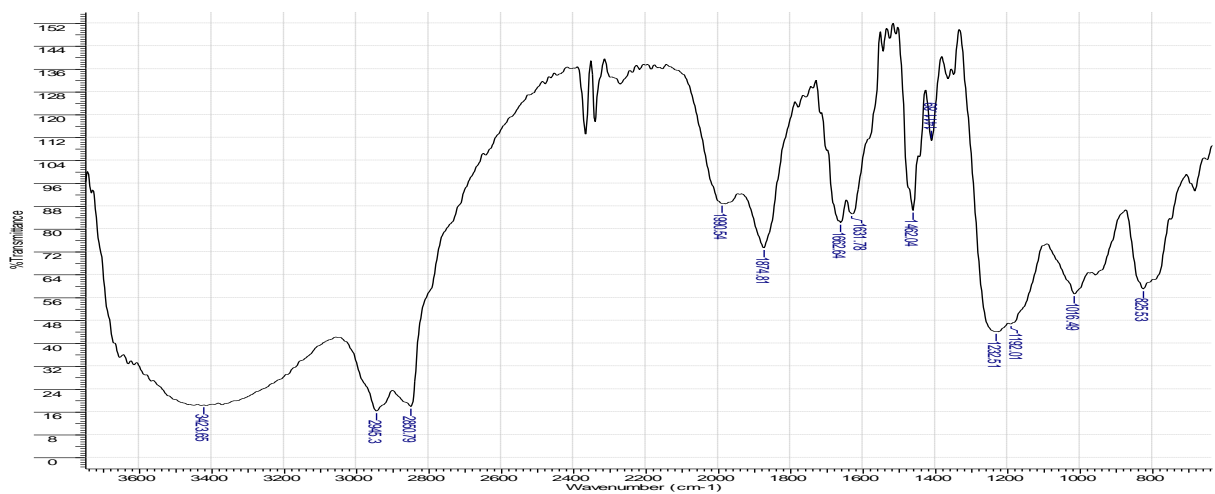


Рисунок 19 – ИК-спектр силикагеля с ковалентно иммобилизованным тиосемикарбазидом

Таблица 4 – Данные элементного анализа и ИК-спектров модифицированных силикагелей

Модифицированный силикагель	C, %	N, %	S, %	ИК- спектр, см-1
Sil эпоху	8.7±0.3	-	-	δ (Csp ³ -H) 1469 ν (Csp ³ -H) 2850 ν (Csp ³ -H) 2947
Sil I	9.51±0.05	0.42±0.02	1.57±0.03	δ (Csp ³ -H) 1462 ν (Csp ³ -H) 2850 ν (Csp ³ -H) 2945 δ (N-H)1631
Sil II	10.32±0.06	0.43±0.02	1.41±0.04	δ (Csp ³ -H) 1454 ν (Csp ² -Csp ²)1595 ν (Csp ³ -H) 2872 ν (Csp ³ -H) 2945
Sil III	10.52±0.08	0.48±0.03	1.57±0.03	δ (Csp ³ -H) 1454 ν (Csp ³ -H) 2872 ν (Csp ³ -H) 2945 ν (Csp ² -Csp ²)1608
Sil IV	10.21±0.07	0.74±0.03	-	δ (Csp ³ -H) 1454 ν (Csp ³ -H) 2873 ν (Csp ³ -H) 2939 ν(C=N) 1661
Sil V	10.71±0.08	0.68±0.02	-	δ (Csp ³ -H) 1465 ν (Csp ³ -H) 2858 ν (Csp ³ -H) 2943 ν (C=N) 1664

2.12.1 Некоторые сорбционные характеристики материала на основе силикагеля с иммобилизованным ПАН

Сорбционные свойства материала определяются его физико-химическими свойствами, а емкость сорбента, помимо количества и доступности функциональных групп – условиями проведения сорбции. В литературе имеются данные о влиянии природы буферного раствора [221] на извлечение аналитов не только из многокомпонентных растворов, но и для растворов, содержащих индивидуальные ионы металлов, поэтому для поддержания рН среды при изучении влияния этого параметра на сорбционную активность выбирали буферные растворы, в состав которых входили вещества, как можно менее склонные к конкурентным реакциям комплексообразования – HCl , CH_3COOH , CH_3COONa , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$. Зависимости коэффициентов распределения элементов в фазе сорбента от рН среды приведены на Рисунке 20.

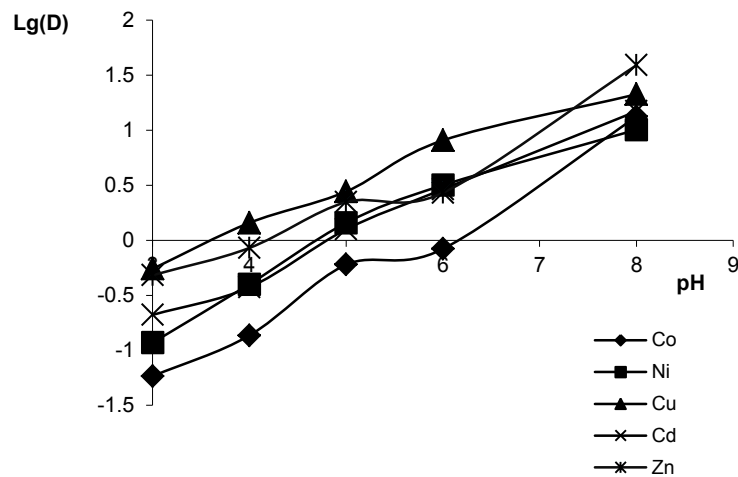


Рисунок 20– Зависимости коэффициентов распределения Zn(II) , Co(II) , Cd(II) , Ni(II) , Cu(II) в фазе силикагеля, с ковалентно иммобилизованным 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом, от рН среды

Сравнение некоторых свойств полученного материала с иммобилизованным ПАН с известным аналогом [206] затруднено, вследствие того, что не все характеристики представлены в оригинальной работе, а некоторые (например, количество функциональных групп) рассчитаны на основании данных спектрофотометрии. Содержание азота в полученном материале Sil-PAN, согласно данным элементного анализа, составило 0.21 ± 0.03 % мас. Сорбционная активность полученного материала при извлечении Zn(II), Co(II), Cd(II), Ni(II), Cu(II) наблюдается при pH среды (7 - 8), что хорошо коррелирует с данными описанными в работе [206], несмотря на то, что мы предполагаем закрепление данного реагента за счет фенольного гидроксоксила, что в свою очередь снижает координационную активность этой функциональной группы.

С целью оценки возможности применения полученного материала для извлечения Zn(II), Co(II), Cd(II) и Ni(II) были рассчитаны значения максимальной сорбционной емкости для каждого металла при pH = 8, которые составили 0.27, 0.52, 0.59, 0.72 и соответственно (Рисунок 21, 22). Из представленных изотерм сорбции и рассчитанных значений максимальной емкости модифицированного силикагеля по отношению к выбранным металлам видно, что минимальным значением данного параметра характеризуется сорбция Zn(II). Опираясь только на эту характеристику невозможно сделать вывод о применимости полученного материала в анализе, так как высокая емкость сорбционных материалов является принципиальным фактором, когда они применяются для отделения матричных элементов [222], а в том случае, когда необходимо избирательное извлечение микрокомпонентов, специально прибегают к материалам с низким значением емкости, как благоприятствующему фактору для их селективного извлечения [223].

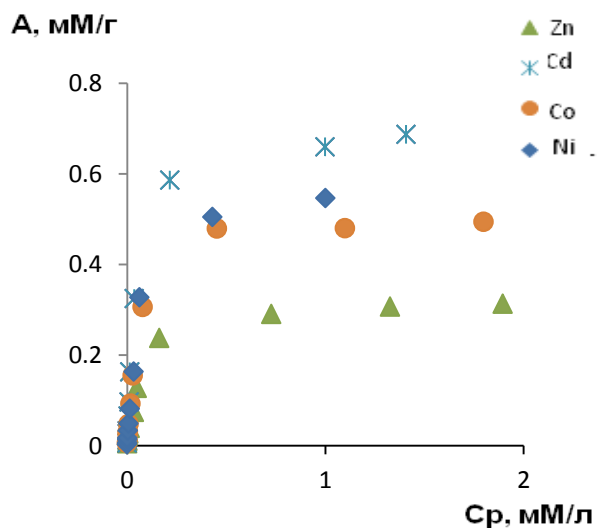


Рисунок 21 – Зависимости равновесной концентрации Co(II), Ni(II), Zn (II), Cd (II) от содержания их в фазе сорбента (рН = 8, m (сорбента) = 0.05г)

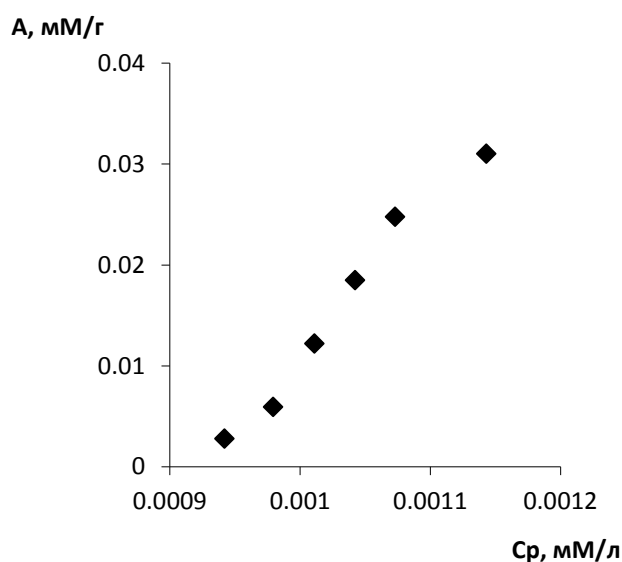


Рисунок 22 – Зависимости равновесной концентрации Cu(II) от ее содержания в фазе сорбента (рН = 8, m (сорбента) = 0.05г)

2.12.1.1 Оценка селективных свойств силикагеля с ковалентно-иммобилизованным 1-(2-пиридилазо)нафтолом

Изучение сорбционных характеристик полученного материала проводили не только для растворов, содержащих индивидуальные ионы металлов, как описано в

работе [206], но и моделируя их эквимольные двухкомпонентные, пятикомпонентные смеси, так как поведение двухфазной системы «аналитический реагент, иммобилизованный на поверхности матрицы – определяемые вещества» в условиях конкурентной сорбции не всегда можно прогнозировать, экстраполируя ее свойства, полученные для индивидуальных растворов. Начальные концентрации аналитов выбирали из интервала, в котором зависимости концентраций металлов в фазе сорбента от их равновесной концентрации в растворе представлены областью Генри ($C_0 = 0.7 \cdot 10^{-5}$ и $1.3 \cdot 10^{-5}$ М). Для систем, содержащих попарно два конкурирующих иона металла рассчитаны коэффициенты селективности (Таблица 5).

Таблица 5 – Значения коэффициентов селективности силикагеля с ковалентно иммобилизованным 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом (рН = 8, m (сорбента) = 0.05 г)

Коэффициент селективности									
$\beta_{Zn/Cu}$	$\beta_{Zn/Co}$	$\beta_{Ni/Cd}$	$\beta_{Zn/Ni}$	$\beta_{Co/Ni}$	$\beta_{Cu/Cd}$	$\beta_{Cu/Co}$	$\beta_{Co/Cd}$	$\beta_{Zn/Cd}$	$\beta_{Cu/Ni}$
2.2	147.5	1.1	94.2	0.6	30.6	80.2	0.8	58.7	38.7

Для конкурирующих пар ионов, в составе которых присутствуют Zn(II) и Cu(II), коэффициент селективности ≥ 30 , что говорит о возможности их количественного разделения в выбранных условиях [229], однако разделение самой пары Zn(II) и Cu(II) весьма затруднительно. В случае присутствия всех пяти конкурирующих ионов в растворе изменения в соотношениях коэффициентов распределения не происходит. Селективность сорбционного процесса можно изменить, варьируя, например, значение рН среды, однако в случае силикагеля с ковалентно иммобилизованным ПАН, варьирование данного параметра в диапазоне от 7 до 8 (в котором наблюдается сорбционная активность для Zn(II), Co(II), Cd(II), Ni(II), Cu(II)) не вносит заметного вклада. Поэтому для пары Zn(II) и Cu(II) в условиях конкурентной сорбции были рассчитаны значения коэффициентов селективности (Таблица 6) в случае присутствия в растворе солевого фона (общая

минерализация = 0.084 и 35 г/л), которые иллюстрируют увеличение селективности материала по отношению к Zn(II), а следовательно и возможность достижения количественного разделения данной пары ионов в водных образцах с общей минерализацией 35 г/л.

Таблица 6 – Значения коэффициентов селективности силикагеля с ковалентно-иммобилизованным ПАН (рН = 8, m (сорбента) = 0.05 г)

Коэффициент селективности, $\beta_{Zn/Cu}$ (общая минерализация)			
0.084 г/л*		35 г/л**	
$C_o = 0.7 \cdot 10^{-5}$ моль/л	$C_o = 1.3 \cdot 10^{-5}$ моль/л	$C_o = 0.7 \cdot 10^{-5}$ моль/л	$C_o = 1.3 \cdot 10^{-5}$ моль/л
3.1	4.2	32.4	30.1

* С Na(I) - 5.8 мг/л, С К(I) - 3.4 мг/л, С Mg(II) - 20.0 мг/л, С Ca(II) - 2.1 мг/л, С Cl- - 5.7 мг/л, С SO42- - 12.0 мг/л, С HCO3- - 35.0 мг/л.

** С Na(I) = 10.6 г/л, С Mg(II) = 2.5 г/л, С Ca(II) = 0.4 г/л, С К(I) = 0.4 г/л, С Cl- = 18 г/л, С SO42- = 2.7 г/л, С HCO32- = 0.15 г/л.

2.12.1.2 Сорбционно-рентгенофлуоресцентное определение Zn (II) с применением силикагеля с ковалентно иммобилизованным 1-(2-пиридилазо)нафтолом

С учетом полученных данных была оценена возможность сорбционно-рентгенофлуоресцентного определения Zn (II) в фазе сорбента после извлечения его из раствора в статическом режиме при совместном присутствии всех исследуемых металлов в равных мольных содержаниях ($C_o = 0.7 \cdot 10^{-5}$ и $1.3 \cdot 10^{-5}$ М) и солевого фона с общей минерализацией 35 г/л (рН = 8). Для чего были получены образцы

сравнения – концентраты-излучатели из модифицированного силикагеля, высушенного и спрессованного в виде таблеток, после проведения сорбции цинка в выбранных условиях. Варьирование объема модельного раствора от 20 до 500 мл не влияет на степень извлечения Zn(II). Зависимость интенсивности рентгенофлуоресцентного излучения цинка от его содержания в фазе сорбента (Рисунок 23) линейна в диапазоне 5 - 50 мкг/ (на 50 мг сорбента), ($m(\text{сорбента}) = 50 \text{ мг}$, $V_{\text{max}} = 500 \text{ мл}$), предел обнаружения, рассчитанный по 3S-критерию, равен 1.0 мкг/(на 50 мг сорбента) (Таблица 7).

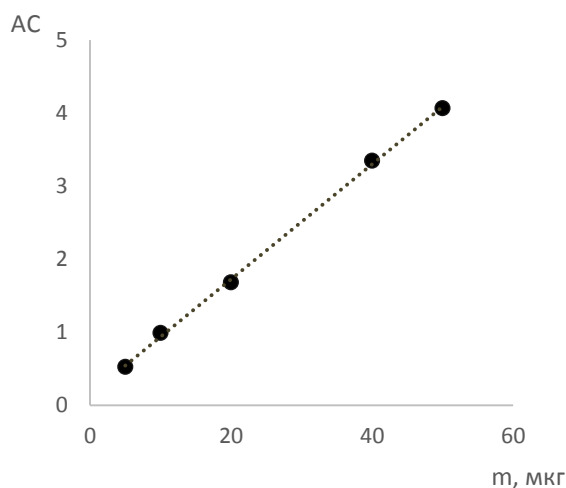


Рисунок 23 – Зависимость аналитического сигнала Zn(II) от содержания его в фазе сорбента ($m(\text{сорбента}) = 50 \text{ мг}$, $V = 500 \text{ мл}$, $\text{pH} = 8$)

Таблица 7 – Результаты определения Zn(II) в модельной смеси

($V = 50 \text{ мл}$, $n = 5$, $P = 0.95$)*

Определяемый элемент	Метод определения	введено, мкг/мл	найдено, $x \pm ts / \sqrt{n}$ мкг/мл	S_r
Zn	РФА	0.48	0.44 ± 0.06	0.09
		0.91	0.84 ± 0.06	0.07

2.13 Изучение равновесно-кинетических характеристик систем «Hg(II)-силикагели с иммобилизованными тиосемикарбазонами и гуанилгидразонами 3- и 4-гидроксibenзальдегидов»

Анализ литературных данных показывает, что тиосемикарбазоны ароматических и гетероароматических альдегидов, кетонов, а так же сам тиосемикарбазид обладают координационной способностью по отношению к ионам Hg(II), Cd(II), Pd(II), Zn(II), образуя устойчивые пятичленные комплексные соединения в растворе [227]. На сегодняшний день можно наблюдать тенденцию к гетерогенизации данных реагентов на различных поверхностях с целью создания селективных сорбционных материалов [12].

В продолжение работ нашей группы исследование сорбционной способности полученных силикагелей проводили по отношению к Hg(II), являющейся приоритетным токсикантом. Наличие в сорбционном материале комплексообразующих функциональных групп обуславливает взаимодействие сорбата с сорбционным материалом по механизму хемосорбции. С учетом того, что реакции комплексообразования чувствительны как к форме существования металла в растворе, так и форме существования функциональной группы, на начальном этапе исследования изучено влияние кислотности среды на сорбционный процесс. Зависимость коэффициента распределения ртути в фазе сорбента от pH среды позволяет выбрать рабочие значения кислотности для проведения концентрирования (Рисунок 24). С целью адекватной оценки сорбционной способности модифицированной поверхности по отношению к ртути была получена такая зависимость и на немодифицированной поверхности, которая иллюстрирует плавное увеличение значения коэффициента распределения с ростом pH среды, что, видимо, связано с изменением формы нахождения ртути в растворе (Рисунок 25). Дальнейшие исследования проводили, поддерживая pH = 2 при использовании всех модифицированных силикагелей.

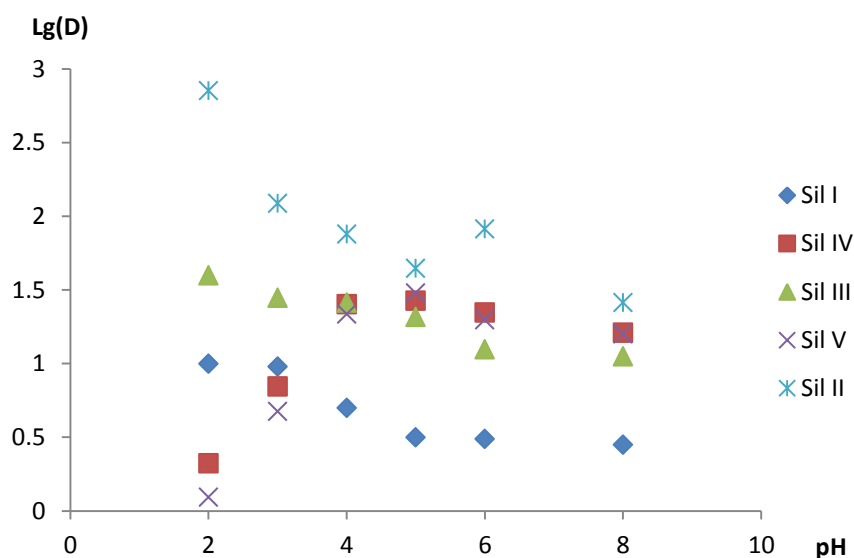


Рисунок 24 - Зависимость коэффициентов распределения Hg(II) в фазе силикагелей с ковалентно иммобилизованными тиосемикарбазонами и гуанилгидразонами 3- и 4-гидроксibenзальдегидов от pH среды

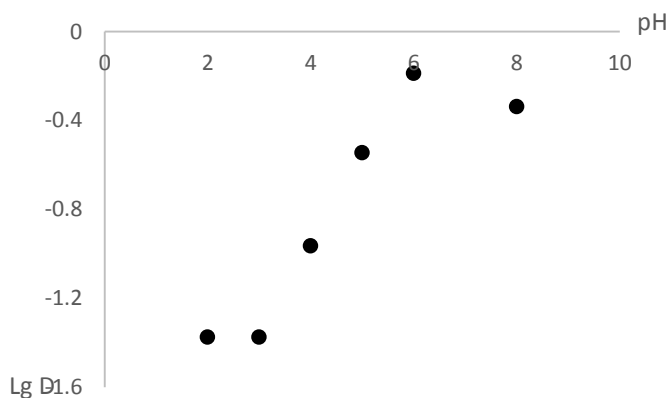


Рисунок 25 - Зависимость коэффициента распределения Hg(II) в фазе немодифицированного силикагеля от pH среды

Влияние концентрации аналита на сорбционную активность полученных материалов описывали изотермами сорбции, представляющими собой зависимость количества сорбированного иона металла на грамм сорбента от равновесной концентрации его в растворе. Изотермы сорбции ртути на модифицированных

силикагелях получены методом ограниченного объема при периодическом перемешивании в течение 3-х суток, сами изотермы построены по убыли концентрации аналита в растворе над сорбентом, остаточную концентрацию контролировали спектрофотометрически [194].

Изотермы сорбции обычно подвергают математической обработке, используя различные математические модели. В настоящей работе применяли модели, уравнения которых представлены в Таблице 8.

Таблица 8 – Модели изотермы сорбции

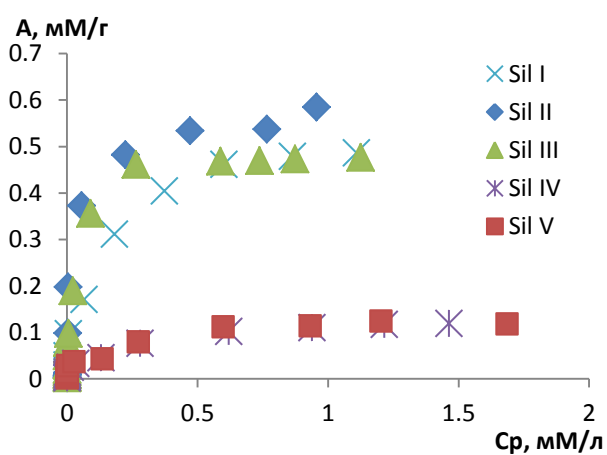
Модель	Линейная форма уравнения *	Ссылка
Ленгмюра	$\frac{C_p}{A_p} = \frac{1}{K_L \cdot A_{max}} (I) \frac{C_p}{A_{max}}$	[226]
Фрейндлиха	$\ln(A_p) = \ln(K_f)(I) \frac{1}{n} \ln(C_p)$	[226]
Дубинина-Радушкевича	$\ln(A_p) = \ln(A_m) - k\varepsilon^2$ $\varepsilon = RT \ln(1(I) \frac{1}{C_p})$	[226]

* C_p – равновесная концентрация адсорбата (ммоль/л); A_p – количество сорбированного металла на единицу массы сорбента в состоянии равновесия (ммоль/г); A_{max} – максимальная сорбционная емкость сорбента (ммоль/г); K_L – константа изотермы Ленгмюра (л/ммоль); K_f – константа изотермы Фрейндлиха (ммоль/г); n – интенсивность адсорбции; k – константа, связанная с энергией адсорбции (моль²/кДж²); ε – потенциал Поляни (кДж/моль).

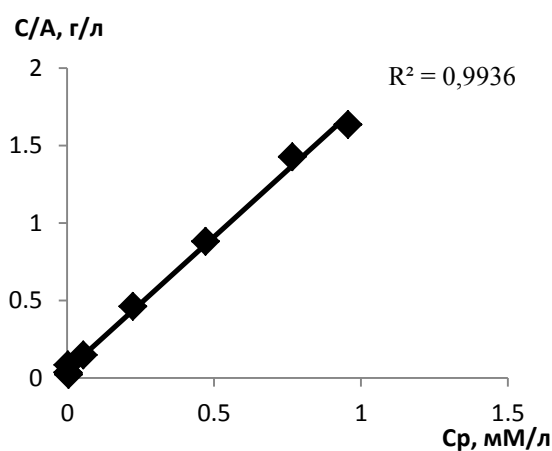
Модель Ленгмюра основана на предположении о том, что все сорбционные центры обладают одинаковой энергией, а все сорбированные ионы не взаимодействуют друг с другом, и на поверхности сорбента возможно образование только мономолекулярного слоя адсорбата [225].

Эмпирическое уравнение модели Фрейндлиха описывает обратимую сорбцию на гетерогенных поверхностях. В системе наблюдается непрерывное изменение энергии сорбции, так как заполнение поверхности протекает непрерывно, начиная с адсорбционных центров с минимальной энергией.

Уравнение Дубинина - Радускевича, описывающее теорию объемного заполнения микропор, классически используемую для описания сорбции на пористых материалах, коими и являются исследуемые образцы силикагеля. Однако в случае микропористых материалов отмечают малую доступность функциональных групп поверхности, находящихся в порах для проведения функционализации [24], что в свою очередь сказывается на количестве координационно-активных центров и емкости сорбционного материала. Интегральные зависимости количества сорбированного иона металла на грамм сорбента от равновесной концентрации его в растворе представлены на Рисунке 26.



а)



б)

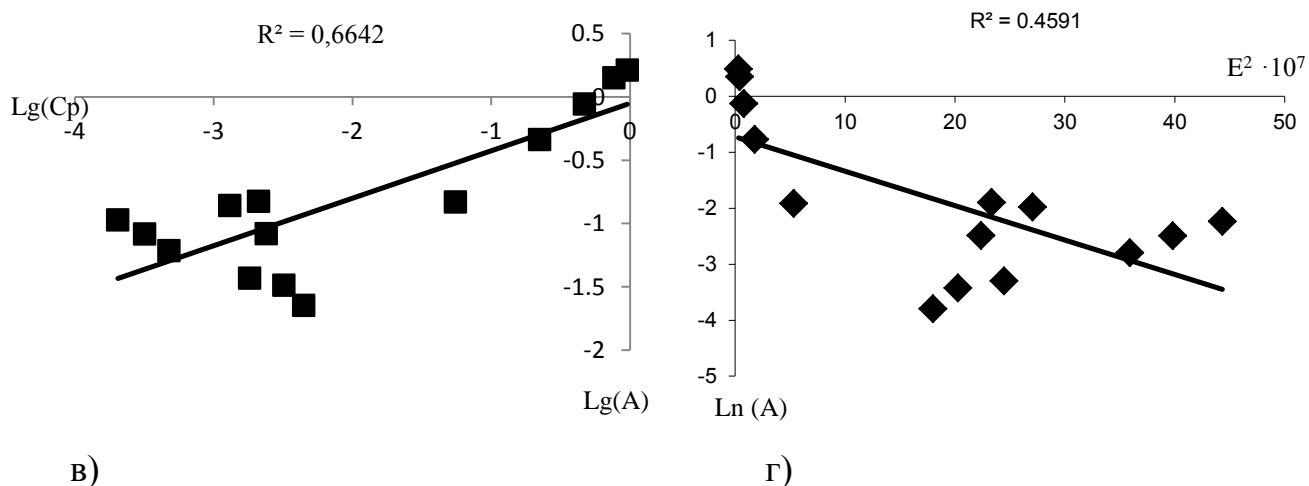


Рисунок 26 – изотермы сорбции Hg(II) на модифицированных силикагелях а) – интегральные зависимости, б) аппроксимация изотермы сорбции в линейных координатах уравнения Ленгмюра (на примере Sil (II)), в) аппроксимация изотермы сорбции в линейных координатах уравнения Фрейндлиха (на примере Sil (II)), г) аппроксимация изотермы сорбции в линейных координатах уравнения Дубинина-Радушкевича (на примере Sil (II))

Адекватность применения данных уравнений в линейных координатах 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 [226]. При описании экспериментальных зависимостей с помощью уравнения Ленгмюра в линейных координатах $F_{\text{эксп}} < F_{\text{теор}}$, что может косвенно говорить об однородности сорбционных центров в получаемых материалах.

Коэффициент распределения ртути в диапазоне начальных концентраций 0.00164 - 0.0013 мМ/л для всех модифицированных силикагелей лежит в диапазоне $0.3 \cdot 10^4 - 1 \cdot 10^4$ см³/г.

2.13.1 Изучение кинетики сорбции Hg(II) на модифицированных силикагелях

Исследование кинетических характеристик сорбентов по отношению к анализам позволяет не только сравнить их параметры с известными материалами, но и выбрать условия проведения сорбции. Для устранения вклада диффузионной составляющей в скорость сорбции ртути на модифицированной поверхности осуществлялось перемешивание системы «сорбент - жидкая фаза». Поскольку полученные сорбционные материалы имеют насыщение – максимальную сорбционную емкость по ртути – можно предположить, что по мере накопления сорбата на активных центрах градиент его концентрации на границе сорбент-раствор, как и скорость сорбции, будет снижаться. Поэтому начальные концентрации ртути выбирали максимально большими, превышающими более чем в 10^3 раз ее ПДК в хозяйственно-питьевом и культурном водопользовании [231], а так же в морских водах [232], которые составили соответственно – 0.0125, 0.0375 и 0.075 мМ/л. Для описания кинетических параметров сорбционных материалов в литературе имеются рекомендации [228], указывающие на необходимость получения интегральных кинетических кривых при нескольких значениях начальных концентраций, для которых при построения изотермы сорбции наблюдается область Генри. Интегральные кривые чаще всего линеаризуют в координатах уравнений псевдо-первого, псевдо-второго порядков и уравнения Еловича (Таблица 9), оценивая адекватность их применения, и проверяя гипотезу линейности для выбранной функциональной зависимости (Рисунок 27).

Таблица 9 - Уравнения моделей химической кинетики

Модель	Линейная форма уравнения *	Ссылка
Псевдо-первого порядка	$\ln(A_p - A_t) = \ln(A_p) - k_1 \cdot t$	[224]
Псевдо-второго порядка	$\frac{t}{A_t} = \frac{1}{k_2 \cdot A_p^2} (I) \frac{t}{A_p}$	[225]
Еловича	$A_t = \beta \ln(\alpha \cdot \beta) (I) \ln(t)$	[226]

* - A_p и A_t – количество сорбированного металла на единицу массы сорбента в состоянии равновесия и в момент времени t , соответственно (ммоль/г); k_1 – константа сорбции модели псевдо-первого порядка (мин⁻¹); k_2 – константа сорбции модели псевдо-второго порядка (г·(ммоль·мин)⁻¹); α – начальная скорость сорбционного процесса (г·(ммоль·мин)⁻¹); β – константа уравнения Еловича (г·ммоль⁻¹).

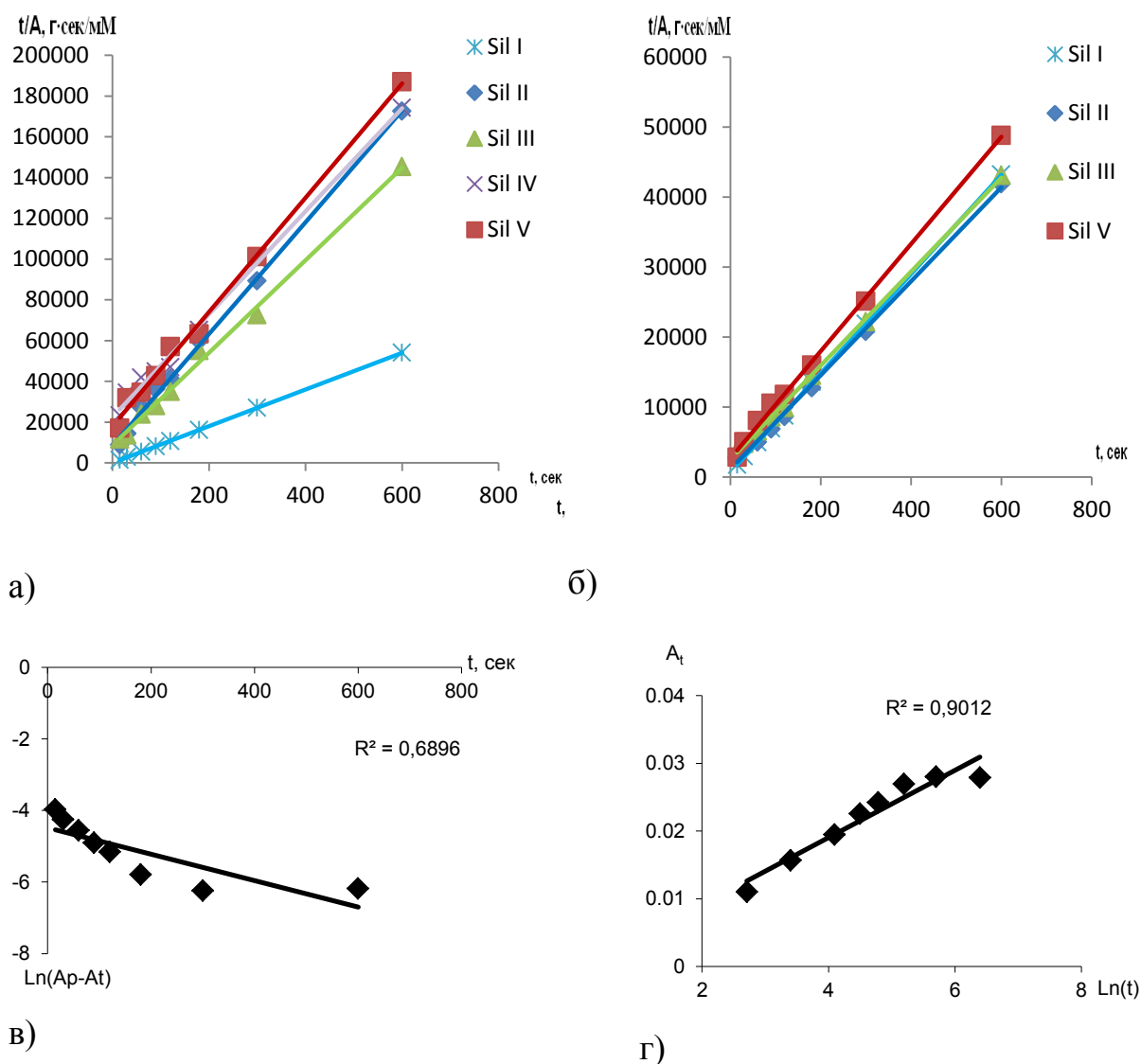


Рисунок 27 – кинетика сорбции Hg(II) на модифицированных силикагелях а) – линейные зависимости модели псевдо-второго порядка ($C_0 = 2$ мкг/мл), б) линейные зависимости модели псевдо-второго порядка ($C_0 = 7$ мкг/мл) в) кинетика сорбции в

линейных координатах модели псевдо-первого порядка (на примере Sil (I)), г)
кинетика сорбции в линейных координатах модели Еловича (на примере Sil (I))

Для всех выбранных уровней концентраций кинетику сорбции ртути на модифицированных силикагелях описывали, выбрав уравнение псевдвторого порядка ($F_{\text{теор}} > F_{\text{эсп}}$), из которого рассчитывали псевдо-константы скорости, составившие 86.3, 8.9, 6.1, 3.1 и 4.4 г/мм·с для Sil I, Sil II, Sil III, Sil IV и Sil V соответственно. В случае силикагеля, содержащего ковалентно-иммобилизованный тиосемикарбазид данный параметр максимальный, и для всех выбранных уровней начальных концентраций металла через 10 мин можно наблюдать практически количественную ($\geq 95\%$) сорбцию ртути из раствора, поэтому на примере этого материала нами была рассмотрена возможность проведения как статического, так и динамического варианта сорбции, предусматривающего создание мини-концентрирующего патрона, заполненного модифицированным силикагелем (m (сорбента) = 200 мг, внутренний диаметр концентрирующего патрона 4 мм). Влияние скорости (от 0.5 до 6 мл/мин) пропускания раствора на степень извлечения ртути, как и увеличение объема пропускаемого раствора от 50 до 2000 мл, для выбранных уровней концентраций не наблюдалось. В случае проведения сорбции в статических условиях, варьирование объема пробы от 10 до 500 мл не приводит к снижению степени извлечения.

2.14 Оценка возможности десорбции Hg(II) с поверхности силикагеля с ковалентно иммобилизованным тиосемикарбазидом и регенерации сорбента

При поиске элюента для проведения десорбции необходимо учитывать важный эксплуатационный фактор – возможность проведения одновременной регенерации, полнота протекания которой во многом зависит от прочности комплексных соединений, образующихся на поверхности, от природы самой матрицы, а также возможных необратимых деструктивных процессов в фазе сорбента. На начальном

этапе поиск десорбента способного разрушить образующиеся комплексы ртути на поверхности силикагеля и количественно десорбировать ее при использовании минимального объема как в динамическом, так и в статическом варианте проводили (не учитывая возможного проведения одновременной регенерации сорбционного материала) среди растворов сильных минеральных кислот H_2SO_4 (1, 2 и 3М), HNO_3 (1, 2 и 3М), HCl (2, 3 и 6М) и органических реагентов ЭДТА – (1 и 2 М), а также 1 и 2 М раствор $CS(NH_2)_2$ в 1М HCl (Рисунок 28).

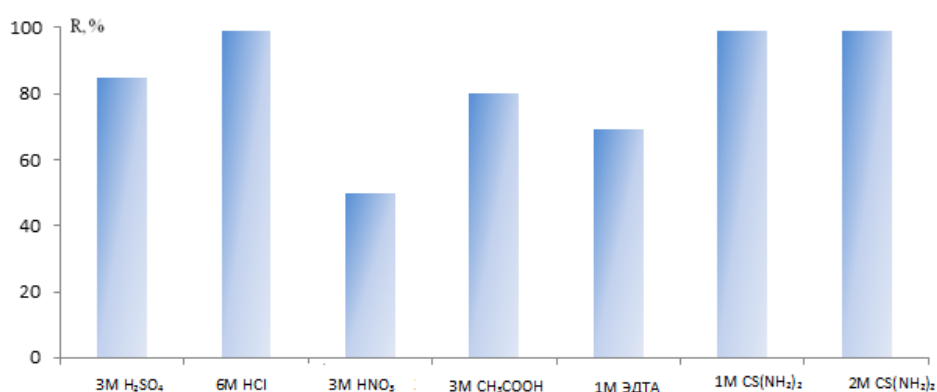


Рисунок 28 – Влияние природы и концентрации десорбента на степень десорбции $Hg(II)$ с поверхности силикагеля ($m(\text{сорбента}) = 200$ мг, $m(Hg(II)) = 0.1 - 300$ мкг)

Полученные экспериментальные данные показали (Рисунок 29), что применение 6 М HCl (объем $V = 5$ мл) как десорбента в динамическом и в статическом режимах является эффективным и позволяет достигать ≥ 97 % десорбции ($m(\text{сорбента}) = 200$ мг, $m(Hg(II)) = 0.1 - 300$ мкг) .

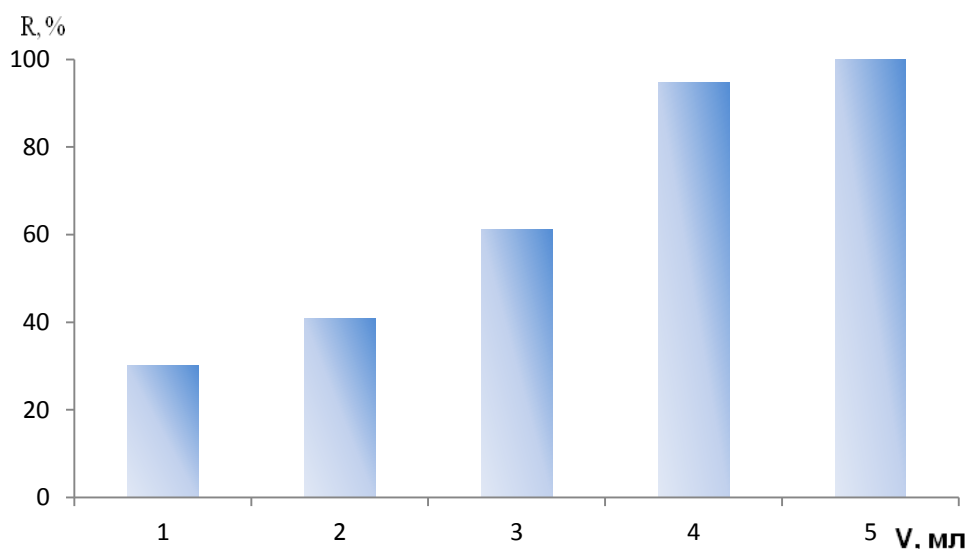


Рисунок 29 – Зависимость степени десорбции Hg(II) с поверхности силикагеля (Si) от объема 6М HCl (динамические условия, $V = 1$ мл/мин), ($m(\text{сорбента}) = 200$ мг, $m(\text{Hg(II)}) = 0.1 - 300$ мкг)

После проведения полного цикла сорбционного эксперимента, включающего стадии сорбции Hg(II) на примере модифицированного силикагеля с тиосемикарбазидными группами и десорбции 6 М HCl, количество серы в сорбенте по данным элементного анализа составило 1.57 ± 0.03 % по мас., и, следовательно, можно предположить, что количество функциональных групп осталось неизменным. Для подтверждения факта возможной регенерации сорбента при элюировании Hg(II) 6 М HCl с его поверхности, был заново проведен цикл сорбционно-десорбционных экспериментов на полученном образце, в результате которого не наблюдалась потеря эффективности в его работе.

2.15 Примеры определения Hg(II) с использованием силикагеля с ковалентно иммобилизованным тиосемикарбазидом

Выбор основных параметров (таких как скорость пропускания раствора, максимально возможный объем пропускаемого раствора, объем десорбента) для сорбции и десорбции ртути на модифицированном силикагеле был осуществлен на

достаточно больших ее концентрациях, поэтому представлялось необходимым проверить их работоспособность для концентраций ртути на уровне ПДК для хозяйственно-питьевого и культурного водопользования [231], а также морских вод [232] (0.5 и 0.1 мкг/л). Для учета влияния солевого фона, характерного для реальных объектов, модельные растворы готовили в соответствии с рекомендациями [192]. Определение ртути после сорбции и десорбции на модифицированном силикагеле в модельных водных образцах, содержащих помимо аналита Na(I), Mg(II), K(I), Ca(II), Fe(III), Zn(II), Cu(II), Pb(II), Co(II), Ni(II) и Cd(II), проводили с использованием метода атомно-абсорбционной спектроскопии холодного пара, результаты представлены в Таблице 10.

Таблица 10 – Результаты определения Hg(II) в модельной смеси*

($n = 5, P = 0.95$)

Условия сорбции	Введено, мкг	Найдено, мкг $\bar{x} \pm ts / \sqrt{n}$	S_r	R, %
Статические (V = 500 мл)	0.050	0.048±0.001	0.02	98±3
	0.100	0.101±0.008	0.04	97±2
	0.300	0.30±0.01	0.03	100±2
Динамические (V = 1000 мл)	0.100	0.105±0.007	0.07	100±2
	0.300	0.31±0.02	0.04	102±3

Примечание: * - состав модельного раствора: C Na(I) = 10.6 г/л, C Mg(II) = 2.5 г/л, C Ca(II) = 0.4 г/л, C K(I) = 0.4 г/л, C Cl⁻ = 18 г/л, C SO₄²⁻ = 2.7 г/л, C HCO₃²⁻ = 0.15 г/л, C Fe (III) = 10 мкг/л, C Zn (II) = 10 мкг/л, C Cu (II) = 5 мкг/л, C Ni(II) = 1 мкг/л, C Cd(II) = 1 мкг/л, C Co(II) = 1 мкг/л, C Pb (II) = 1 мкг/л.

Высокая селективность полученного материала к ртути в присутствии других элементов и возможность количественной десорбции ее с поверхности силикагеля минимальным объемом десорбента позволила оценить возможность сорбционно-

спектроскопического определения ртути с дитизоном после десорбции ее с концентрирующего патрона. Метрологические характеристики определения представлены в Таблице 11.

Таблица 11– метрологические характеристики сорбционно-спектроскопического определения ртути с дитизоном ($n = 6$, $P = 0.95$)

Зависимость аналитического сигнала от концентрации, $C_{\text{Hg(II)}}$, мкг/л $A = (a \pm \Delta a) \times C + (b \pm \Delta b)$	Диапазон определяемых концентраций, мкг/л	r^2	C_{min} , мкг/л	K_d
$A = (0.0988 \pm 0.0007) \times C(I) (0.007 \pm 0.002)$	0.1 – 5.0	0.998	0.07	5×10^2

Как видно из Таблицы 11, диапазон определяемых концентраций ртути экстракционно-спектроскопическим методом с предварительным концентрированием на модифицированном силикагеле совпадает с диапазоном линейности, описанным в работе [233].

Природные воды являются многокомпонентными системами, в которых ртуть содержится в различных неорганических и органических формах, поэтому одним из важных этапов при ее инструментальном определении является проведение подготовки пробы к анализу, предусматривающей применение сильных окислителей, переводящих ртуть при минерализации анализируемой пробы воды в двухвалентное состояние. При этом необходимо учитывать, что присутствие в системе окислителей может лишить сорбционной активности сам материал из-за деструкции функционального слоя силикагеля.

Проведена проверка сохранения сорбционной активности модифицированного силикагеля по отношению к ртути при извлечении ее из образцов морской воды после минерализации их сильными окислителями [233], путем сравнения результатов, полученных прямым определением аналита методом атомно-абсорбционной спектроскопии и сорбционно-спектроскопическим (Таблица 12).

Таблица 12 – Результаты определения ртути в образце морской воды (Черное Море г. Новороссийск)

Метод определения	Режим сорбции	Введено, мкг/л	Найдено, мкг/л $x \pm ts / \sqrt{n}$	S_r
Сорбционно-спектроscopicкий	Статика	-	0.59±0.02	0.02
		0.600	1.18±0.03	0.02
	Динамика	-	0.61±0.02	0.04
		0.600	1.29±0.03	0.03
ААС	-	-	0.60±0.01	0.01
		0.600	1.15±0.06	0.04

Сорбционно-спектроscopicкое определение ртути с дитизоном возможно не только из водных образцов, но и из минерализата, полученного после СВЧ-автоклавной пробоподготовки образца рыбы (трески). Правильность предложенного определения ртути также подтверждена сравнением с результатами определения ее методом атомно-абсорбционной спектроскопии холодного пара (Таблица 13).

Таблица 13 – Результаты определения Hg(II) в образце, полученном после кислотной автоклавной минерализации рыбы ($m = 1.5$ г, $n = 4$, $P = 0.95$)

Метод определения	Найдено, мкг/л $x \pm ts / \sqrt{n}$	S_r
Сорбционно-спектроscopicкий	87 ± 4	0.04
ААС	90 ± 3	0.03

2.16 Изучение некоторых сорбционных характеристик модифицированных силикагелей по отношению к Zn(II), Ni(II), Co(II), Cd(II), Cu(II)

Изменение pH среды при проведении сорбционного эксперимента от 2, при котором возможно селективное извлечение Hg(II), до 8 (боратный буферный раствор) приводит к увеличению сорбционной активности всех модифицированных силикагелей по отношению к Zn(II), Ni(II), Co(II), Cd(II), Cu(II) как в случае растворов индивидуальных компонентов, так и при их совместном присутствии.

Значения максимальной емкости рассчитанные из изотерм сорбции, полученных в статическом режиме при pH 8 (время контакта фаз трое суток, диапазон начальных концентраций металлов 0.23 - 2.8 мМ/л), представлены в Таблице 14 Вклад сорбционной емкости немодифицированной поверхности в условиях конкурентной сорбции составляет для всех элементов 3 - 10 % от их максимальной емкости на модифицированных поверхностях. В оптимальных условиях содержание сорбированных на поверхности материала металлов (при их начальных концентрациях) по отношению к их суммарному количеству в условиях равновесия можно представить следующим образом:

Zn(38.9%)>Cu(36.7%)>Co(10.8%)> Ni(7.2%)> Cd(6.1%) (Sil II)

Zn(45.8%)>Cu(36.7%)>Co(7.2%)> Ni(5.8%)> Cd(4.4%) (Sil V)

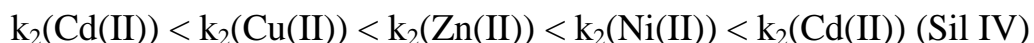
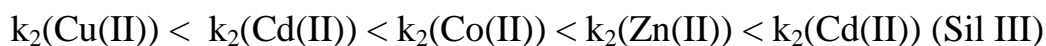
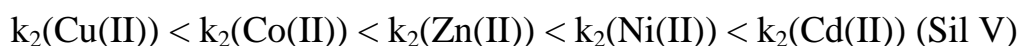
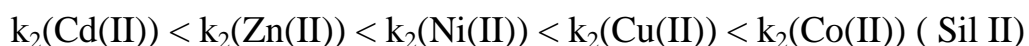
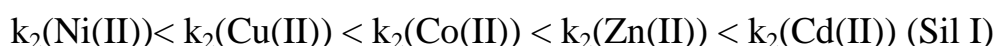
Zn(38.8%)>Cu(35.5%)>Cd(9.5%)> Co(9.2%)> Ni(6.7%) (Sil III)

Zn(46.9%)>Cu(34.0%)>Co(7.5%)> Ni(6.8%)> Cd(4.7%) (Sil IV)

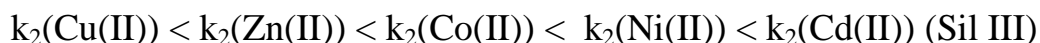
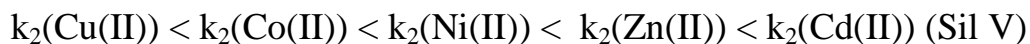
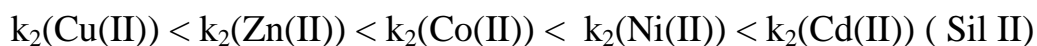
Ni(60.1%)> Cu (12.2%)> Zn (11.7%)> Co(8.6%)> Cd(7.3%) (Sil I)

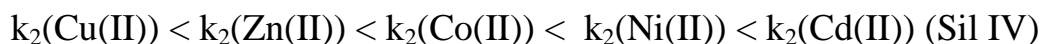
Характер избирательности поверхности к выбранному ряду металлов практически не изменяется в случае Zn(II) и Cu(II) для силикагелей II, III, IV, V.

Было сделано предположение, что селективность полученных материалов можно повысить за счет разделения компонентов смеси в потоке. Для изучения данной гипотезы нами был проведен эксперимент кинетической сорбции как в случае растворов, содержащих индивидуальные ионы металлов, так и при их совместном присутствии, линеаризуя интегральные кривые в координатах уравнений псевдо-первого, псевдо-второго порядков и уравнения Еловича, и оценивая их адекватность. Рассчитанные значения псевдо констант скорости (k_2 , г/ммоль·сек (применяя уравнения псевдо-второго порядка в линейной форме, для которых $F_{\text{теор}} > F_{\text{экс}}$) сорбции каждого металла для индивидуальных растворов и содержащих все исследуемые элементы не только значительно различаются, но и иногда происходит изменение порядка в ряду для одного и того же модифицированного силикагеля, построенном по принципу уменьшения данного параметра:



(растворы, содержащие индивидуальные ионы металлов $C_0 = 3.4 \cdot 10^{-5} \text{M}$)





(растворы, содержащие все исследуемые элементы в эквимольном количестве, $C_0 = 3.4 \cdot 10^{-5} \text{M}$)

Полученные кинетические зависимости учитывали при реализации динамического варианта сорбции с использованием мини-концентрирующего патрона, ($m(\text{сорбента}) = 200 \text{ мг}$, внутренний диаметр концентрирующего патрона 0.4 см). Увеличение скорости (от 2.5 до 6 мл/мин) пропускания раствора в случае использования патрона, заполненного, например, силикагелем с ковалентно-иммобилизованным тиосемикарбазидом, снижало степень извлечения всех исследуемых элементов (на $\geq 40 \%$), кроме Cd(II), а уменьшение данного параметра (в диапазоне от 2.5 до 0.5 мл/мин) приводило к равномерному количественному извлечению всех металлов.

Значения сорбционной емкости, рассчитанные из линеаризованных изотерм в координатах Ленгмюра и псевдо-констант скорости представлены в Таблице 14, 15.

Таблица 14 – Сорбционные характеристики

	Металл	Sil I	Sil II	Sil III	Sil IV	Sil V
A_{max} , ммоль/г	Co	0.35	0.44	0.38	0.14	0.12
	Cd	0.94	0.62	0.50	0.83	0.54
	Ni	0.78	0.67	1.29	0.53	0.47
K_L	Co	5.8	13.0	3.3	38.7	5.3
	Cd	39.0	7.5	26.5	16.6	6.1
	Ni	3.7	1.6	3.2	1.6	3.1

Таблица 15 – Кинетические параметры сорбции

	Металл	Sil I	Sil II	Sil III	Sil IV	Sil V
Уравнение скорости псевдо-второго порядка	Cu	$y = 72.624x + 2588.5$ $R^2 = 0.9959$	$y = 94.053x + 1232.8$ $R^2 = 0.9992$	$y = 77.308x + 4036.6$ $R^2 = 0.9861$	$y = 77.31x + 2537.2$ $R^2 = 0.9863$	$y = 96.948x + 3923.7$ $R^2 = 0.992$
	Co	$y = 117.95x + 5172.5$ $R^2 = 0.999$	$y = 502.69x + 23574$ $R^2 = 0.9969$	$y = 318.84x + 30333$ $R^2 = 0.9955$	$y = 272.94x + 38848$ $R^2 = 0.9909$	$y = 307.1x + 46289$ $R^2 = 0.9741$
	Cd	$y = 128.74x + 1022.7$ $R^2 = 0.9963$	$y = 166.56x + 6454.3$ $R^2 = 0.9957$	$y = 145.5x + 7706.9$ $R^2 = 0.9927$	$y = 304.86x + 13693$ $R^2 = 0.9937$	$y = 491.91x + 16292$ $R^2 = 0.9965$
	Ni	$y = 78.527x + 9799.5$ $R^2 = 0.991$	$y = 273.65x + 12460$ $R^2 = 0.9774$	$y = 286.75x + 21215$ $R^2 = 0.9988$	$y = 300.76x + 17695$ $R^2 = 0.9915$	$y = 478.64x + 24493$ $R^2 = 0.9953$
	Zn	$y = 69.053x + 1264.1$ $R^2 = 0.9987$	$y = 68.642x + 889.35$ $R^2 = 0.9987$	$y = 75.189x + 744.2$ $R^2 = 0.9998$	$y = 70.303x + 1121.1$ $R^2 = 0.9988$	$y = 70.518x + 1161.9$ $R^2 = 0.9989$
	Hg	$y = 89.872x + 93.593$ $R^2 = 1$	$y = 274.23x + 8441.1$ $R^2 = 0.998$	$y = 226.99x + 8622.4$ $R^2 = 0.996$	$y = 252.64x + 22356$ $R^2 = 0.9946$	$y = 280.48x + 17968$ $R^2 = 0.9946$
A_{\max} (совместное присутствие в растворе всех металлов), мМ/г	Cu	0.0169	0.0132	0.0115	0.0100	0.0101
	Co	0.0119	0.0039	0.0030	0.0022	0.0020
	Cd	0.0102	0.0022	0.0031	0.0014	0.0012
	Ni	0.083	0.0026	0.0022	0.0020	0.0016
	Zn	0.0163	0.0140	0.0126	0.0138	0.0126

Продолжение Таблицы 15– Кинетические параметры сорбции

	Металл	Sil I	Sil II	Sil III	Sil IV	Sil V
к скорости псевдо-второго порядка, г/мМ·с (индивидуальное присутствие металлов в растворе)	Cu	2.0	7.2	1.5	2.4	2.4
	Co	2.7	10.7	3.4	1.9	2.0
	Cd	16.2	4.3	2.8	6.8	14.9
	Ni	0.6	6.0	3.9	5.1	9.4
	Zn	3.7	5.3	7.6	4.4	4.3
	Hg	86.3	8.9	5.9	2.9	4.4
к скорости псевдо-второго порядка, г/мМ·с (совместное присутствие металлов в растворе)	Cu	0.8	0.8	1.0	2.1	2.2
	Co	2.3	8.2	11.8	5.1	5.0
	Cd	14.9	12.4	8.2	19.2	15.3
	Ni	3.4	9.9	10.4	6.4	6.8
	Zn	1.1	5.8	2.0	4.2	8.8

2.17 Оценка возможности сорбционно-рентгенофлуоресцентного определения Zn(II), Ni(II), Co(II), Cd(II), Cu(II) с использованием модифицированных силикагелей

Значения динамической обменной емкости при одновременном присутствии ионов металлов в растворе рассчитывали при $C_0(\text{Me}) = (1 \div 2) \cdot 10^{-6}$ моль/л, $\text{pH} = 8$, $m(\text{сорбента}) = 0.05$ г, скорость пропускания раствора 2.5 мл/мин, которые составили 7.1, 5.3, 10.2, 17.2 и 17.5 мкг/г для Co(II), Cd(II), Ni(II), Zn(II) и Cu(II) соответственно. В случае проведения концентрирования в статических условиях увеличение объема до 200 мл (для Sil II, Sil III, Sil IV и Sil V) и до 300 для Sil I не влияет на степень извлечения аналитов. Остаточную концентрацию металлов в элюате контролировали с помощью атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой, а содержание в фазе сорбента – рентгенофлуоресцентной спектроскопией, для чего 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, $V = 200$ мл, $m(\text{сорбента}) = 0.05$ г), со связующим веществом (H_3BO_3), диапазоны линейности составили для Co(II) – 2.5 – 10 мкг/(на 50 мг сорбента), Cd(II), Ni(II) – 5 – 25 мкг/(на 50 мг сорбента), Zn(II), Cu(II) – 5-50 мкг/(на 50 мг сорбента), пределы обнаружения, рассчитанные по 3S-критерию равны 2.1, 1.2, 3.7, 1.0 и 2.1 мкг/(на 50 мг сорбента) для Ni(II), Cu(II), Cd(II), Zn(II), Co(II) соответственно. Коэффициенты чувствительности, полученные на основе уравнений регрессии, связывающих значения аналитических сигналов металлов с их содержанием в фазе сорбента после проведения сорбции в статическом и динамическом режимах представлены в Таблице 16.

Таблица 16 – Значения коэффициентов чувствительности, полученные на основе уравнений $y = (a \pm \Delta a) \cdot m(\text{Me}) + (b \pm \Delta b)$ (в условиях совместной сорбции, $m(\text{сорбента, Sil I}) = 0.05$ г, $\text{pH} = 8$, $V = 500$ мл (динамический режим)*, $V = 200$ мл (статический режим)** , $n = 6$, $P = 0.95$)

Определяемый элемент	$a \pm \Delta a^*$	$a \pm \Delta a^{**}$
Co	22 ± 3	23 ± 6
Cd	14 ± 1	14 ± 2
Ni	41 ± 2	40 ± 4
Cu	45 ± 2	43 ± 5
Zn	69 ± 3	68 ± 1

Представленные в Таблице 16 данные показывают, что статистически значимых различий в значениях коэффициентов чувствительности не наблюдается.

Поиск десорбента, позволяющего количественно элюировать все исследуемые элементы с поверхности сорбента был осуществлен среди концентрированных растворов сильных минеральных кислот - H_2SO_4 (3 М), HNO_3 (3 М), HCl (6 М) и органических реагентов (ЭДТА – 1 и 2 М) и 1 и 2 М раствор тиомочевины в 1М HCl . Как видно, в случае применения раствора 6М HCl ($V=5$ мл) можно добиться количественной десорбции для Co(II) , Ni(II) , Cd(II) , Zn(II) , а использование раствора тиомочевины в 1М HCl ($V=5$ мл) позволяет количественно десорбировать все исследуемые металлы (Рисунок 30).

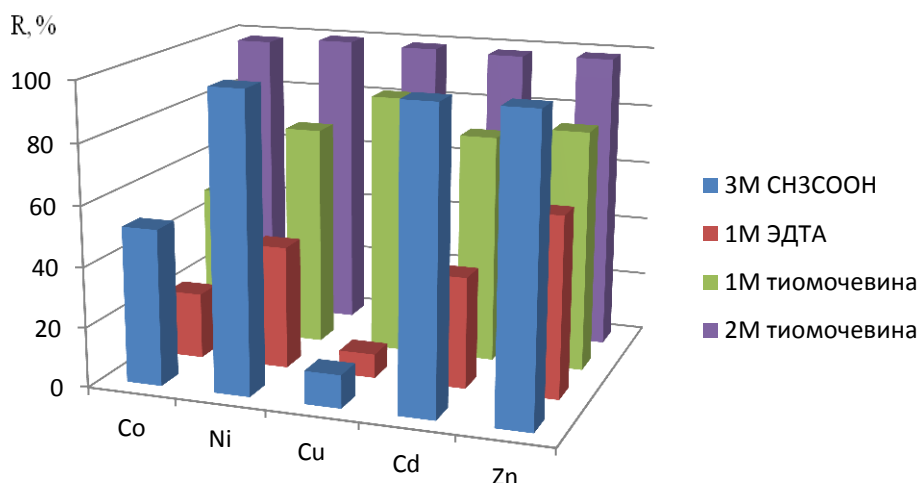
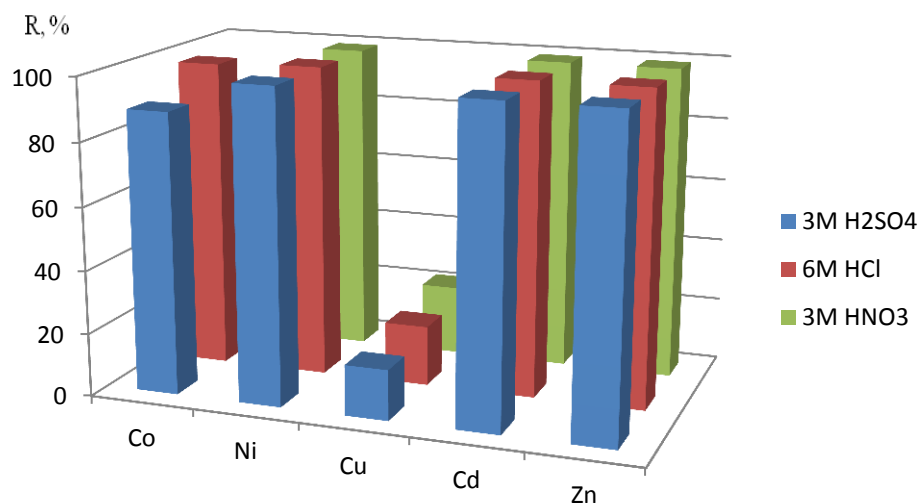


Рисунок 30 – Влияние природы и концентрации элюента на степень десорбции

Несмотря на то, что удалось подобрать элюент, позволяющий количественно десорбировать ионы металлов, нами была рассмотрена возможность детектирования элементов в фазе сорбента.

Оценка возможности определения всех исследуемых металлов в выбранных условиях методом РФА на силикагеле, содержащего ковалентно иммобилизованный тиосемикарбазид, (после осуществления подготовки пробы к анализу согласно [198]) проведена методом добавки и сравнением результатов, полученных прямым определением аналитов в исходных образцах методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (Таблица 17).

Таблица 17 – Результаты определения Cu(II), Co(II), Cd(II), Zn(II), Ni(II) в сточной воде г. Краснодар

(n = 4, P= 0.95)

Определяемый элемент	Введено, мкг	Найдено РФА, мкг/л $\bar{x} \pm ts/\sqrt{n}$	S_r	R, %	Найдено ИСП-АЭС, мкг/л $\bar{x} \pm ts/\sqrt{n}$	S_r
Ni	0	4.7 ± 0.3	0.03	100 ± 6	4.6 ± 0.2	0.02
	3	7.8 ± 0.3	0.01	101 ± 3	–	–
Cu	0	5.8 ± 0.3	0.03	99 ± 5	5.8 ± 0.9	0.09
	6	11.8 ± 0.9	0.03	100 ± 6	–	–
Cd	0	< п.о	–	–	< п.о	–
	5	4.8 ± 0.3	0.03	95 ± 6	–	–
Zn	0	23.5 ± 0.8	0.02	104 ± 3	22.2 ± 0.9	0.02
	23	46 ± 1	0.01	99 ± 2	–	–
Co	0	< п.о	–	–	0.27 ± 0.09	0.09
	5	5.1 ± 0.4	0.04	102 ± 8	–	–

ВЫВОДЫ

1. Получены новые сорбционные материалы для концентрирования и определения металлов в водах на основе силикагеля с ковалентно-иммобилизованными функционально-аналитическими группами путем взаимодействия (3-глицидилоксипропил)-силикагеля с соответствующими нуклеофильными реагентами. Установлены состав, свойства и структурно-адсорбционные характеристики полученных материалов.

2. Наличие и количество функционально-аналитических групп в полученных материалах на основе силикагеля с ковалентно иммобилизованными тиосемикарбазидом, тиосемикарбазонами и гуанилгидразонами 3- и 4-гидроксибензальдегидами, 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом установлено методом элементного анализа и составило 0.48 ± 0.04 , 0.41 ± 0.05 , 0.49 ± 0.04 , 0.12 ± 0.02 , 0.13 ± 0.04 и 0.05 ± 0.01 мМ/г соответственно.

3. Изучена конкурентная сорбция Co(II) , Cd(II) , Ni(II) , Zn(II) и Cu(II) на силикагелях с ковалентно иммобилизованными тиосемикарбазонами и гуанилгидразонами 3- и 4-гидроксибензальдегидов, проведено исследование кинетики сорбции на полученных материалах в случаях индивидуального и их совместного присутствия металлов с целью оценки повышения разделения компонентов смеси в потоке. На примере силикагеля, содержащего ковалентно иммобилизованный тиосемикарбазид, показана возможность использования полученных материалов для группового извлечения Ni(II) , Cu(II) , Cd(II) , Zn(II) , Co(II) в динамическом и статическом режимах из сточной воды и последующего их рентгенофлуоресцентного детектирования в фазе сорбента. Пределы обнаружения металлов, рассчитанные по $3S$ -критерию, равны 2.1, 1.2, 3.7, 1.0 и 2.1 мкг (на 50 мг сорбента) для Ni(II) , Cu(II) , Cd(II) , Zn(II) , Co(II) соответственно.

4. Рассчитаны значения максимальной емкости созданных материалов по отношению к Hg(II) , определены оптимальные условия ее концентрирования в статическом и динамическом вариантах. Оценена селективность извлечения

Hg(II) по отношению к Na(I), Mg(II), K(I), Ca(II), Fe(III), Zn(II), Cu(II), Pb(II), Co(II), Ni(II) и Cd(II). Найден десорбент (6М HCl), применение которого является эффективным и позволяет достигать ≥ 97 % десорбции ($m_{\text{сорбента}} = 200$ мг, $V(\text{HCl}) = 5$ мл, $m_{\text{Hg(II)}} = 0.1 - 300$ мкг). Показана возможность сорбционно-спектроскопического определения ртути с дитизоном после элюирования ее с концентрирующего патрона; диапазон определяемых концентраций Hg(II) составил 0.1 - 5 мкг/л, предел обнаружения – 0.07 мкг/л.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Fabio Augusto. New materials and trends in sorbents for solid-phase extraction / Fabio Augusto, Leandro W. Hantao, Noroska G.S. Mogollon, Soraia C.G.N. Braga // Trends in Analytical Chemistry. – 2013. – V.43. – P.14-23
- 2 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
- 3 Запорожец О.А. Имобилизация аналитических реагентов на поверхности носителей / О.А. Запорожец, О.М. Гавер, В.В. Сухан // Успехи химии. – 1997. – Т.66. – №7. – С.702-712
- 4 Garg B.S. Chelating resins and their application in the analysis of trace metal ions / B.S. Garg, R.K. Sharma, N. Bhojak, S. Mittal // Microchemical journal. – 1999. – V.61. – P.94-114
- 5 Островская В.М. Хромогенные аналитические реагенты, закрепленные на носителях // ЖАХ. – 1977. – Т.32. – С.1820-1834
- 6 Моходоева О.Б. Сорбционное концентрирование в комбинированных методах определения благородных металлов / О.Б. Моходоева, Г.В. Мясоедова, И.В. Кубракова // ЖАХ. – 2007. – Т.62. – С.679-695
- 7 Margui E. Preconcentration methods for the analysis of liquid samples by x-ray fluorescence techniques / E. Margui, R. Van Grieken, C. Fontas, M. Hidalgo, I. Queralt // Applied Spectroscopy reviews. – 2010. – V.45. – P.179-205
- 8 Terada, Kikuo. Preconcentration of trace elements by sorption // Analytical Science. – 1991. – V.7. – P.187-198
- 9 Саладзе К.М. Комплексообразующие иониты / К.М. Саладзе, В.Д. Копылова-Валова. – М.: Химия, 1980. – 336 с.

- 10 Лейкин Ю.А. Физико-химические основы синтеза полимерных сорбентов. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2011. – 413 с.
- 11 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
- 12 Moors, M. Analyte isolation by solide 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
- 13 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
- 14 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
- 15 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
- 16 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
- 17 Isabel Sierra. 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
- 18 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

- 19 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
- 20 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
- 21 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
- 22 Тертых В.А. Химические реакции с участием поверхности кремнезема / В.А. Тертых, Л.А. Белякова. – К.: Наукова думка, 1991. – 261 с.
- 23 Лисичкин Г.В. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии / Г.В. Лисичкин, Г.В. Кудрявцев, А.А. Сердан, С.М. Староверов, А.Я. Юффа. – М.: Химия. – 1986. – 247 с.
- 24 Лисичкин Г.В. Химия привитых поверхностных соединений / Г.В. Лисичкин, А.Ю. Фадеев, А.А. Сердан, П.Н. Нестеренко, П.Г. Мингалев, Д.Б. Фурман. – М.:Физматлит. – 592 с.
- 25 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
- 26 Коншина Дж.Н. Функционализация поверхности целлюлозы тиосемикарбазидными группами с целью создания сорбента для концентрирования и определения тяжелых металлов в водах / Дж.Н. Коншина, З.А. Темердашев, В.В. Коншин, Е.И. Бышкина // *Аналитика и контроль*. – 2013. – Т.17. – С.393-400

- 27 Темердашев З.А. Сорбционные свойства целлюлозных фильтров с ковалентно иммобилизованным тиосемикарбазидом / З.А. Темердашев, Дж.Н. Коншина, Е.Ю. Логачева, В.В. Коншин // ЖАХ. – 2011. – Т.66. – С.1048-1054
- 28 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.
- 29 Sigma-aldrich. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog>
- 30 silicycle. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.silicycle.com/>
- 31 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, Bryon J. Tarbet, Jerald S. Bradshaw, P. Konieczka, Reed M. Izatt // Separation and Purification Reviews. – 1994. – V.23. – P.77–348
- 32 Howard, A.G. Selective pre-concentration of arsenite on mercapto-modified silica gel / A.G. Howard, M. Volkan, D.Y. Ataman // Analyst. – 1987. – V.112. – P.159–162
- 33 Volkan, M. Pre-concentration of some trace metals from sea water on a mercapto-modified silica gel / M. Volkan, O.Y. Ataman, A.G. Howard // Analyst. – 1987. – V.112. – P.1409–1412
- 34 Sahin, F. Selective pre-concentration of selenite from aqueous samples using mercapto-silica / F. Sahin, M. Volkan, A.G. Howard, O.Y. Ataman // Talanta. – 2003. – V.60. – P.1003–1009
- 35 Dogan, C.E. Sorption and preconcentration of vanadium, chromium, manganese and lead on silica gel modified with (3-mercaptopropyl) trimetoxysilane /

C.E. Dogan, Ü. Köklü // *Instrumentation Science and Technology*. – 2006. – V.34. – P.359–366

36 Akman, S. 3-(trimethoxysilyl)-1-propanethiol supported on silica gel for the separation and preconcentration of copper and cadmium in water / S. Akman, H. Ince, Ü. Köklü // *Analytical sciences*. – 1991. – V.7. – P.799–802

37 Köklü, Ü. Separation and preconcentration of cobalt and nickel with 3-(trimethoxysilyl)-1-propanethiol loaded on silica gel / Ü. Köklü, S.Akman, Ö. Göçer, G. Döner // *Analytical letters*. – 1995. – V.28. – №2. – P.357–368

38 Akman, S. Determination of some trace elements in sea-water by atomic absorption spectrometry after concentration with modified silicas / S. Akman, H. Ince, Ü. Köklü // *Journal of analytical atomic spectrometry*. – 1992. – V.7. – P.187–189

39 Cestari, A.R. Thiol-anchored silica and its oxidized form – some divalent cations chemisorbed in aqueous and non-aqueous solvents / A.R. Cestari, C. Airoidi // *Journal of the Brazilian Chemical Society*. – 1995. – V.6. – №3. – P.291–296

40 Cestari, A.R. A new elemental analysis method based on thermogravimetric data and applied to alkoxy silane immobilized on silicas / A.R. Cestari, C. Airoidi // *Journal of Thermal Analysis*. – 1995. – V.44. – P.79–87

41 Vieira, E.F.S. Interaction of cations with SH-modified silica gel: thermochemical study through calorimetric titration and direct extent of reaction determination / E.F.S. Vieira, J. de A. Simoni, C. Airoidi // *Journal of Materials Chemistry*. – 1977. – V.7. – №2. – P.2249–2252

42 Vieira, E.F.S. Use of calorimetric titration to determine thermochemical data for interaction of cations with mercapto-modified silica gel / E.F.S. Vieira, A.R. Cestari, J. de A. Simoni, C. Airoidi // *Thermochimica Acta*. – 1999. – V.328. – P.247–252

43 Лосев, В.Н. Низкотемпературное сорбционно-люминесцентное определение меди в природных водах с использованием силикагеля, химически модифицированного меркаптогруппами / В.Н. Лосев, Ю.В. Аленникова, Е.В. Елсуфьев, А.К. Трофимчук // Журнал аналитической химии. – 2002. – Т.57. – №7. – С.72–725

44 Лосев, В.Н. Сорбционно-атомно-абсорбционное и сорбционно-атомно-эмисионное (с индуктивно связанной плазмой) определение металлов в природных водах с использованием силикагеля, химически модифицированного меркаптопропильными группами / В.Н. Лосев, Н.В. Мазняк, Е.В. Буйко, А.К. Трофимчук // Аналитика и контроль. – 2005. – Т.9. – №1. – С.81–85

45 Лосев, В.Н. Низкотемпературное сорбционно-люминесцентное определение серебра с использованием силикагеля, химически модифицированного меркаптопропильными группами / В.Н. Лосев, Е.В. Елсуфьев, А.К. Трофимчук // Аналитика и контроль. – 2005. – Т.60. – №4. – С.390–393

46 Лосев, В.Н. Низкотемпературное сорбционно-люминесцентное определение золота с использованием силикагеля, химически модифицированного меркаптогруппами / В.Н. Лосев, Е.В. Елсуфьев, Ю.В. Аленникова, А.К. Трофимчук // Журнал аналитической химии. – 2003. – Т.58. – №3. – С.269–272

47 Лосев, В.Н. Применение силикагеля, химически модифицированного меркаптогруппами для выделения, концентрирования и определения палладия спектроскопическими методами / В.Н. Лосев, Ю.В. Кудрина, Н.В. Мазняк, А.К. Трофимчук // Журнал аналитической химии. – 2003. – Т.58. – №2. – С.146–150

48 Лосев, В.Н. Сорбция рутения(III) и рутения(IV) силикагелями, химически модифицированными меркапто- и дисульфидными группами / В.Н.

Лосев, Ю.В. Кудрина, А.К. Трофимчук, П.Н. Комозин // Журнал аналитической химии. – 2005. – Т.50. – №4. – С.640–644

49 Лосев, В.Н. Сорбционно-фотометрическое определение осмия после его выделения из газовой фазы силикагелем, химически модифицированным меркаптогруппами / В.Н. Лосев, И.П.Бахвалова, Ю.В. Кудрина, А.К. Трофимчук // Журнал аналитической химии. – 2004. – Т.59. – №8. – С.796–799

50 Mercier, L. Heavy metal ion adsorbents formed by the grafting of a thiol functionality to mesoporous silica molecular sieves: factors affecting Hg(II) uptake / L. Mercier, T.J. Pinnavaia // Environmental Science & Technology. – 1998. – V.32. – P.2749–2754

51 Walcarius, A. Mercury(II) binding to thiol-functionalized mesoporous silicas: critical effect of pH and sorbent properties on capacity and selectivity / A. Walcarius, C. Delacôte // Analytica Chimica Acta. – 2005. – V.547. – P.3–13

52 Abdel-Fattah, T.M. Heavy metal ions extraction from aqueous media using nanoporous silica / T.M. Abdel-Fattah, S.M.S. Haggag, M.E. Mahmoud // Chemical Engineering Journal. – 2011. – V.175. – P.117–123

53 Лосев, В.Н. Сорбционно-фотометрическое определение ртути (I,II) с использованием силикагеля, химически модифицированного меркаптопропильными или дипропилдисульфидными группами, и тиокетона Михлера / В.Н. Лосев, Е.В. Бородина, О.В. Буйко, А.К. Трофимчук // Вестник. Естественные и сельскохозяйственные науки. – 2013. – №2. – С.117–123

54 Трофимчук А.К. Сорбция благородных металлов на силикагеле с ковалентно связанными с поверхностью дипропилдисульфидными группами / А.К. Трофимчук, Н.А. Дьяченко, А.В. Легенчук, В.Н. Лосев // Укр. хим. журн. – 2004. – Т.70. – С.34-37

55 Лосев В.Н. Закономерности образования смешаннолигандных комплексов меди (I) с меркаптопропильными или дипропилдисульфидными

группами, ковалентно закрепленными на поверхности кремнезема, и тиокетоном Михлера / В.Н. Лосев, Е.В. Буйко, О.В. Буйко, А.К. Трофимчук, Е.А. Циганович // Журнал неорганической химии. – 2009. – Т.54. – С.82-86

56 Losev ,V.N. Formation of copper(I) mixed-ligand complexes with mercaptopropyl or dipropyl disulfide groups covalently bonded to the silica surface and Michler's Thioketone / V.N. Losev , E.V. Buiko, O.V. Buiko, A.K.Trofimchuk, E.A. Tsiganovich // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2009. – V.54. – №1. – P.81–85

57 Лосев, В.Н. Сорбция серебра(I) силикагелями, химически модифицированными меркаптопропильными и дипропилдисульфидными группами / В.Н. Лосев, Е.В. Буйко, Е.В. Елсуфьев, Н.В. Мазняк, А.К. Трофимчук // Журнал неорганической химии. – 2006. – Т.51. – №4. – С.617–620

58 Losev ,V.N. Interaction between gold(III) and mercapto and disulfide groups covalently bound to a silica gel surface / V.N. Losev , E.V. Elzuf'ev, E.V. Buiko, A.K.Trofimchuk, E.V. Andrianova // Mendeleev Community. – 2004. – V.14. – №1. – P.24–25

59 Losev ,V.N. Sorption-spectrometric determination of palladium and gold using silica chemically modified with dipropyl disulfide groups / V.N. Losev , E.V. Borodina, O.V. Buiko, N.V. Maznyak, A.K.Trofimchuk // Journal of Analytical Chemistry. – 2014. – V.69. – №5. – P.413–419

60 Лосев, В.Н. Сорбция рутения(III) и рутения(IV) силикагелями, химически модифицированными меркапто- и дисульфидными группами / В.Н. Лосев, Ю.В. Кудрина, А.К. Трофимчук, П.Н. Комозин // Журнал аналитической химии. – 2005. – Т.50. – №4. – С.640–644

61 Losev ,V.N. Reactions of osmium in various oxidation states with mercaptopropyl and aminopropyl groups simultaneously attached to a silica gel surface

/ V.N. Losev , E.V. Buiko, A.K.Trofimchuk, N.G. Maksimov // Mendeleev Community. – 2013. – V.23. – P.90–91

62 Трофимчук, А.К. Особенности взаимодействия Cu(II) на поверхности силикагеля, активированной одновременно амино- и меркаптопропильными группами / А.К. Трофимчук, В.А. Кузовенко, Н.В. Козак, В.Н. Лосев // Журнал неорганической химии. – 2005. – Т.50. – № 3. – С.424–430

63 Trokhimchuk, A.K. Interaction peculiarities of gold(III) with silica gels containing both aminopropyl and mercaptopropyl surface groups / A.K. Trokhimchuk, E.B. Andrianova, V.N. Losev // Adsorption Science & Technology. – 2004. – V.22. – № 10. – P.837–848

64 Arakaki, L.N.H. Ethylenimine in the synthetic routes of a new silylating agent: chelating ability of nitrogen and sulfur donor atoms after anchoring onto the surface of silica gel / L.N.H. Arakaki, C. Airoidi // Polyhedron. – 2000. – V.19. – P.367–373

65 Arakaki, L.N.H. Ethylenimine anchored on thiol-modified silica gel surface – adsorption of divalent cations and calorimetric data / L.N.H. Arakaki, L.M. Nunes, J.A. Simoni, C. Airoidi // Journal of Colloid and Interface Science. – 2000. – V.228. – P.46–51

66 Prado, A.G.S. Adsorption and separation of cations on silica gel chemically modified by homogeneous and heterogeneous routes with the ethylenimine anchored on thiol modified silica gel / A.G.S. Prado, L.N.H. Arakaki, C. Airoidi // Green Chemistry. – 2002. – V.4. – P.42–46

67 Qu, R. Mercury adsorption by sulfur- and amidoxime-containing bifunctional silica gel based hybrid materials / R. Qu, Y. Zhang, W. Qu, C. Sun, J. Chen, Y. Ping, H. Chen // Chemical engineering Journal. – 2013. – V.219. – P.51–61

68 Augusto Filha, V.L.S. Thermodynamic properties of divalent cations complexed by ethylenesulfide immobilized on silica gel / V.L.S. Augusto Filha, A.F.

Wanderley, K.S. Sousa, J.G.P. Espínola, M.G. Fonseca, T. Arakaki, L.N.H. Arakaki // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*. – 2006. – V.279. – P.64–68

69 Machado, R.S.A. Silica gel containing sulfur, nitrogen and oxygen as adsorbent centers on surface for removing copper from aqueous/ethanolic solutions / R.S.A. Machado, M.G. Fonseca, L.N.H. Arakaki, J.G.P. Espínola, S.F. Oliveira // *Talanta*. – 2004. – V.63. – P.317–322

70 Arakaki, L.N.H. thioglycolic acid grafted onto silica gel and its properties in relation to extracting cations from ethanolic solution determined by calorimetric technique / L.N.H. Arakaki, J.G.P. Espínola, M.G. Fonseca, S.F. Oliveira, A.N. Sousa, T. Arakaki, C. Airoidi // *Colloid and Interface Science*. – 2004. – V.273. – P.211–217

71 Silva, A.L.P. A new organofunctionalized silica containing thioglycolic acid incorporated for divalent cations removal – A thermodynamic cation/basic center interaction / A.L.P. Silva, K.S. Sousa, A.F.S. Germano, V.V. Oliveira, J.G.P. Espínola, M.G. Fonseca, C. Airoidi, T. Arakaki, L.N.H. Arakaki // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*. – 2006. – V.332. – P.144–149

72 Qing Li. Preparation, characterization, and highly effective mercury adsorption of L-cysteine-functionalized mesoporous silica / Qing Li, Zheng Wang, Dong-Mei Fang, Hai-yun Qu, Yan Zhy, Hui-jun Zou, Yi-rui Chen, Yi-Ping Du, Hui-lian Hu // *New J. Chem.* – 2014. – V.38. – P.248-254

73 Abu-Daabes, M.A. Synthesis and characterization of a nano-structured sorbent for the direct removal of mercury vapor from flue gases by chelation / M.A. Abu-Daabes, N.G. Pinto // *Chemical Engineering Science*. – 2005. – V.60. – P.1901–1910

74 Dakova, I. Cysteine modified silica submicrospheres as a new sorbent for preconcentration of Cd (II) and Pb (II) / I. Dakova, P. Vasileva, I. Karadjova // *Bulgarian Chemical Communications*. – 2011. – V.43. – №2. – P.210–216

75 Mladenova, E. Column solid phase extraction and determination of ultra-trace Au, Pd and Pt in environmental and geological samples / E. Mladenova, I. Dakova, I. Karadjova, M. Karadjov // *Microchemical Journal*. – 2012. – V.101. – P.59–64

76 Rudner, P.C. Use of flow injection cold vapor generation and preconcentration on silica functionalized with methylthiosalicylate for the determination of mercury in biological samples and sea-water by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry / P.C. Rudner, J.M.C. Pavón, F.S. Rojas, A.C. Torres // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. – 1998. – V.13. – P.1167–1171

77 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, W. Chen, S.Y. Tong // *Analytica Chimica Acta*. – 2000. – V.416. – P.191–196

78 Трохимчук, А.К. Комплексоутворення Pd(II) на поверхності силикагелю, активованого N-(5-меркапто-1,3,4-тіодіазол)-N-пропілсечовинними групами / А.К. Трохимчук, І.М. Бойченко, В.М. Лещенко // *Український хімічний журнал*. – 2007. – Т.73. – №7. – С.9–14

79 Лосев, В.Н. Сорбционно-люминесцентное определение золота, серебра и платины с использованием силикагеля, химически модифицированного N-(1,3,4-тиодиазол-2-тиол)-N'-пропилмочевинными группами / В.Н. Лосев, С.И. Метелица, Е.В. Елсуфьев, А.К. Трофимчук // *Журнал аналитической химии*. – 2009. – Т.64. – №9. – С.926–932

80 Лосев, В.Н. Сорбционно-люминесцентное определение меди с использованием силикагеля, химически модифицированного N-(1,3,4-тиодиазол-2-тиол)-N'-пропилмочевинными группами / В.Н. Лосев, Е.В. Елсуфьев, С.И. Метелица, А.К. Трофимчук, И.Н. Бойченко // *Журнал аналитической химии*. – 2009. – Т.64. – №4. – С.360–364

- 81 Liu, P. Synthesis of silica gel immobilized thiourea and its application to the on-line preconcentration and separation of silver, gold and palladium / P. Liu, Q. Pu, Z. Su // *Analyst.* – 2000. – V.125. – P.147–150
- 82 Liu, P. On-line preconcentration and separation of platinum using thiourea modified silica gel with microwave assisted desorption for FAAS determination / P. Liu, Q. Pu, Z. Hu, Z. Su // *Analyst.* – 2000. – V.125. – P.1205–1209
- 83 Oliveira, F. J.V.E. modified coupling agents based on thiourea, immobilized onto silica. Thermodynamics of copper adsorption / F.J.V.E. Oliveira, E.C.S. Filho, M.A. Melo, C. Airoidi // *Surface Science.* – 2009. – V.603. – P.2200–2206
- 84 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, Z. Hu, X. Chang // *Microchimica Acta.* – 2012. – V.178. – P.421–428
- 85 Mendil, D. Determination of Cd (II), Cu (II), and Pb (II) in some foods by FAAAS after preconcentration on modified silica gels with thiourea / D. Mendil // *Journal of Food Science.* – 2012. – V.00. – №0. – P.T1–T6
- 86 Carreño, A.G. Adsorption essays of palladium in modified silica gel with thiuronium groups: experimental and theoretical studies / A.G. Carreño, E.V. Schott, X.B. Zárate, P. Arratia-Perez, J.C.K. Vega, M.L. Mardones, J.M.M. Manríquez, I.M. Chávez // *Journal of the Chilean Chemical Society.* – 2011. – V.56. – №2. – P.692–696
- 87 Zhang, S. Synthesis of amidinothioureido-silica gel and its application to flame atomic absorption spectrometric determination of silver, gold and palladium with on-line preconcentration and separation / S. Zhang, Q. Pu, P. Liu, Q. Sun, Z. Su // *Analytica Chimica Acta.* – 2002. – V.452. – P.223–230
- 88 Liu, P. Application of isodiphenylthiourea silica gel to flow injection on-line microcolumn preconcentration and separation coupled with flame atomic absorption spectrometry for interference-free determination of trace silver, gold,

palladium and platinum in geological and metallurgical samples / P. Liu, Z. Su, X. Wu, Q. Pu // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. – 2002. – V.17. – P.125–130

89 Zhang, L. Removal of aqueous toxic Hg(II) by functionalized mesoporous silica materials / *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. – 2012

90 Лосев, В.Н. Особенности взаимодействия оловохлоридных комплексов палладия и платины с N-(2,6-диметил-4-метилентрифенилфосфонийхлорид)фенил-N'-пропилтиомочевинными группами, ковалентно закрепленными на поверхности кремнезема / В.Н. Лосев, Ю.В. Кудрина, А.К. Трофимчук // *Журнал неорганической химии*. – 2003. – Т.48. – №6. – С.923–930

91 Лосев, В.Н. Особенности взаимодействия хлоридных и оловохлоридных комплексов родия и иридия с N-(2,6-диметил-4-метилентрифенилфосфонийхлорид)фенил-N'-пропилтиомочевинными группами, ковалентно закрепленными на поверхности кремнезема / В.Н. Лосев, Ю.В. Кудрина, А.К. Трофимчук // *Журнал неорганической химии*. – 2005. – Т.50. – №6. – С.961–966

92 Лосев, В.Н. Сорбция осмия и рутения в различных степенях окисления кремнеземом, химически модифицированным N-(2,6-диметил-4-метилентрифенилфосфонийхлорид)фенил-N'-пропилтиомочевинными группами / В.Н. Лосев, М.П. Бахтина, Ю.В. Кудрина, А.К. Трофимчук, П.Н. Комозин // *Журнал неорганической химии*. – 2005. – Т.50. – №5. – С.779–785

93 Losev, V.N. Complexation of palladium and platinum on silica gel with grafted N-(2,6-dimethyl-4-methyltriphenylphosphonium chloride)-phenyl-N'-propylthiourea groups / V.N. Losev, A.K.Trofimchuk, V.M. Bartsev, Y.V. Kudrina // *Theoretical and Experimental Chemistry*. – 2000. – V.36. – №3. – P.173–177

94 Лосев, В.Н. Низкотемпературное сорбционно-люминесцентное определение платины с применением кремнеземов, химически

модифицированных N-аллил-N'-пропилтиомочевиной и N-фенил-N'-пропилтиомочевиной / В.Н. Лосев, В.Н. Барцев, И.А. Кравцов, А.К. Трофимчук // Журнал аналитической химии. – 2001. – Т.56. – №5. – С.491–495

95 Лосев, В.Н. Определение платины и рения в катализаторе на основе оксида алюминия с использованием кремнезема, химически модифицированного N-аллил-N'-пропилтиомочевиной / В.Н. Лосев, Е.В. Буйко, Е.В. Елсуфьев, О.В. Белоусов, А.К. Трофимчук // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2005. – Т.71. – №2. – С.17–19

96 Лосев, В.Н. Сорбционно-атомно-абсорбционное определение золота с использованием силикагеля с привитой N-аллил-N'-пропилтиомочевиной / В.Н. Лосев, А.К. Трофимчук, С.В. Кузенко // Журнал аналитической химии. – 1997. – Т.52. – №1. – С.11–16

97 Скопенко, В.В. Концентрирование палладия (II) и отделение его от ионов цветных и платиновых металлов с помощью силикагелей, модифицированных производными тиомочевины / В.В. Скопенко, А.К. Трофимчук, Э.С. Яновская // Украинский химический журнал. – 1993. – Т.59. – №5. – С.549–553

98 Trofimchuk, A.K. Complexes of bismuth(III) on the surface of silica gels, chemically modified with mercaptopropyl and N-allyl-N-propylthiourea groups / A.K. Trofimchuk, E.A. Tsyganovich, V.N. Losev, E.V. Buyko // Polish Journal of Chemistry. – 2008. – V.82. – P.461–468

99 Алимарин, А.П. Молекулярные сорбционно-спектроскопические методы анализа. Определение серебра с применением кремнеземов, химически модифицированных азот-серосодержащими реагентами, и дитизона / И.П. Алимарин, Л.Н. Жукова, В.К. Рунов, Е.Ф. Симонов, И.Е. Талуть, А.К. Трофимчук // Журнал аналитической химии. – 1991. – Т.46. – Вып.4. – С.695–700

100 Лосев, В.Н. Закономерности сорбционного выделения осмия в различных степенях окисления (VIII, VI, IV) кремнеземами, химически модифицированными производными тиомочевина / В.Н. Лосев, М.П. Бахтина, И.П. Бахвалова, А.К. Трофимчук, В.К. Рунов // Журнал аналитической химии. – 2001. – Т.56. – №4. – С.386–393

101 Antochsuk, V. 1-allyl-3-propylthiourea modified mesoporous silica for mercury removal / V. Antochsuk, M. Jaroniec // Chemical Community. – 2002. – P.258–259

102 Merdivan, M. Use of benzoylthiourea immobilized on silica gel for separation and preconcentration of uranium(VI) / M. Merdivan, S. Seyhan, C. Gok // Mikrochimica Acta. – 2006. – V.154. – P.109–114

103 Bozkurt, S.S. Solid phase extraction of gold(III) on silica gel modified with benzoylthiourea prior to its determination by flame atomic absorption spectrometry / S.S. Bozkurt, M. Merdivan // Environmental Monitoring and Assessment. – 2009. – V.158. – P.15–21

104 Olkhovyk, O. Benzoylthiourea-modified MCM-48 mesoporous silica for mercury(II) adsorption from aqueous solutions / O. Olkhovyk, V. Antochshuk, M. Jaroniec // Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects. – 2004. – V.236. – P.69–72

105 Antochshuk, V. Benzoylthiourea-modified mesoporous silica for mercury(II) removal / O. Olkhovyk, V. Antochshuk, M. Jaroniec // Langmuir. – 2003. – V.19. – P.3031–3034

106 Симонова, Л.Н. Сорбционно-фотометрическое определение различных форм ртути с помощью силикагеля с привитой N-бензоил-N'-пропилтиомочевинной / Л.Н. Симонова, И.М. Брускина, А.К. Трофимчук, А.С. Тряшин // Журнал аналитической химии. – 1989. – Т.XLIV. – Вып.4. – С.661–665

- 107 Pesco, C. Preconcentration of transition metal ions from ethanol solution on N-acyl-N'-benzoylthiourea – modified silica gel / C. Pesco, E.A. Campos, C.M.M. Costa // *Mikrochimica Acta.* – 1997. – V.127. – P.229–232
- 108 Mureseanu, M. Mesoporous silica functionalized with 1-furoyl thiourea urea for Hg(II) adsorption from aqueous media / M. Mureseanu, A. Resis, N. Cioatera, I. Trandafir, V. Hulea // *Journal of Hazardous Materials.* – 2010. – V.182. – P.197–203
- 109 Dogan, C.E. Solid phase extraction and determination of lead in water samples using silica gel homogeneously modified by thiosalicylic acid / C.E. Dogan, G. Aksin // *Analytical Letters.* – 2007. – V.40. – P.2524–2543
- 110 Peng, Y. Solid phase extractors derived by functionalizing sub-micro silica gel with chelating agents and their pH-tunable adsorbing capability towards Pb(II) and Ag(I) / Y. Peng, Z. Li, Y. Zeng, X. Xie, H. Wang, L. Li, X. Liu // *Microchimica Acta.* – 2010. – V.170. – P.17–26
- 111 Seshadri, T. Silica-immobilized 2-[(2-(triethoxysilyl)ethyl)thio]aniline as a selective sorbent for the separation and preconcentration of palladium / T. Seshadri, H.J. Haupt // *Analytical Chemistry.* – 1988. – V.60. – P.47–52
- 112 Ngeontae, W. Chemically modified silica gel with aminothioamidoantraquinone for solid phase extraction of Pb(II), Cu(II), Ni(II) and Cd(II) / W. Ngeontae, W. Aeungmaitrepirom, T. Tuntulani // *Talanta.* – 2007. – V.71. – P.1075–1082
- 113 Melo Gomes L.A. Determination of metal ions in fuel ethanol after preconcentration on 5-amino-1,3,4-thiadiazole-2-thiol modified silica gel / L.A. Melo Gomes, P. Magalhães Padilha, J. Celso Moreira, N.L. Dias Filho, Y. Gushikem // *Journal of the Brazilian Chemical Society.* – 1998. – V.9. – №5. – P.494-498
- 114 Dias Filho, N.L. Study of copper complexes absorbed on a silica gel surface chemically modified with 5-amino-1,3,4-thiadiazole-2-thiol / N.L. Dias Filho // *Journal of Colloid and Interface Science.* – 1998. – V.206. – P.131–137

115 Magalhães Padilha, P. Determination of metal ions in natural waters by flame-AAS after preconcentration on a 5-amino-1,3,4-thiadiazole-2-thiol modified silica gel / P. Magalhães Padilha, L.A. Melo Gomes, C.C. Federici Padilha, J.C. Moreira, N.L. Dias Filho // *Analytical Letters*. – 1999. – V.32. – №9. – P.1807–1820

116 Prado, A.G.S. Immobilization of 5-amino-1,3,4-thiadiazole-thiol onto silica gel surface by heterogeneous and homogeneous routes / A.G.S. Prado, J.A.A. Sales, R.M. Carvalho, J.C. Rubim, C. Airoidi // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2004. – V.333. – P.61–67

117 Dogan, C.E. Sorption and desorption of lead on 5-amino-1,3,4-thiadiazole-2-thiol immobilized silica gel by flame atomic adsorption (FAAS) / C.E. Dogan, G. Akcin // *Instrumentation Science and Technology*. – 2008. – V.36. – P.476–492

118 Perez-Quintanilla, D. 2-mercaptobenzothiazole modified mesoporous silica for mercury removal from aqueous media / D. Perez-Quintanilla, I. Hierro, M. Fajardo, I. Sierra // *Journal of Hazardous Materials B*. – 2006. – V.134. – P.245–256

119 Perez-Quintanilla, D. Mesoporous silica functionalized with 2-mercaptopyridine: synthesis, characterization and employment for Hg(II) adsorption / D. Perez-Quintanilla, I. Hierro, M. Fajardo, I. Sierra // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2006. – V.89. – P.58–68

120 Perez-Quintanilla, D. Preparation of 2-mercaptobenzothiazole-derivatized mesoporous silica and removal of Hg(II) from aqueous solution / D. Perez-Quintanilla, I. Hierro, M. Fajardo, I. Sierra // *Journal of Environmental Monitoring*. – 2006. – V.8. – P.214–222

121 Perez-Quintanilla, D. Adsorption of mercury ions by mercapto-functionalized amorphous silica / D. Perez-Quintanilla, I. Hierro, F. Carrillo-Hermosilla, M. Fajardo, I. Sierra // *Analytical & Bioanalytical Chemistry*. – 2006. – V.384. – P.827–838

122 Pérez-Quintanilla, D. Cr(VI) adsorption on functionalized amorphous and mesoporous silica from aqueous and non-aqueous media / D. Pérez-Quintanilla, I. Hierro, M. Fajardo, I. Sierra // *Materials Research Bulletin*. – 2007. – V.42. – P.1518–1530

123 Pérez-Quintanilla, D. Functionalized HMS mesoporous silica as solid phase extractant for Pb(II) prior to its determination by flame atomic absorption spectrometry / D. Pérez-Quintanilla, A. Sánchez, I. Hierro, M. Fajardo // *Journal of Separation Science*. – 2007. – V.30. – P.1556–1567

124 Pérez-Quintanilla, D. Solid phase extraction of Pb(II) in water samples using a new hybrid inorganic-organic mesoporous silica prior to its determination by FAAS / D. Pérez-Quintanilla, A. Sánchez, I. Hierro, M. Fajardo, I. Sierra // *Journal of Environmental Monitoring*. – 2006. – V.8. – P.214–222

125 Pereira, A.S. 4-amine-2-mercaptopyrimidine modified silica gel applied in Cd(II) and Pb(II) extraction from an aqueous medium / A.S. Pereira, G. Ferreira, L. Caetano, R.S.D. Castro, A.Santos, P.M. Padilha, G.R. Castro // *Polish Journal of Chemical Technology*. – 2010. – V.12. – №1. – P.7–11

126 Pereira, A.S. Preconcentration and determination of Cu(II) in a fresh water sample using modified silica gel as a solid-phase extraction adsorbent / A.S. Pereira, G. Ferreira, L. Caetano, M.A.U. Martines, P.M. Padilha, A.Santos, G.R. Castro // *Journal of Hazardous Materials*. – 2010. – V.175. – P.399–403

127 Ferreira, G. Synthesis, characterization, and application of modified silica in the removal and preconcentration of lead ions from natural river water / G. Ferreira, L. Caetano, R.S.D. Castro, P.M. Padilha, G.R. Castro // *Clean Technologies and Environmental Policy*. – 2011. – V.13. – P.397–402

128 Pérez-Quintanilla, D. Adsorption of cadmium(II) from aqueous media onto a mesoporous silica chemically modified with 2-mercaptopyrimidine / D. Pérez-

Quintanilla, I. Hierro, M. Fajardo, I. Sierra // *Journal of Materials chemistry*. – 2006. – V.16. – P.1757–1764

129 Dias Filho, N.L. Adsorption of Cu(II) and Co(II) complexes on a silica gel surface chemically modified with 2-mercaptoimidazole / N.L. Dias Filho // *Microchimica Acta*. – 1999. – V.130. – P.233–240

130 Dias Filho, N.L. 2-mercaptoimidazole covalently bonded to a silica gel surface for the selective separation of mercury(II) from an aqueous solution / N.L. Dias Filho, Y. Gushikem // *Separation Study and Technology*. – 1997. – V.32. – №15. – P. 2535–2545

131 Moreira, J.C. Adsorption of Cu(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II) and Pb(II) from aqueous solutions on a 2-mercaptobenzimidazole-modified silica gel / J.C. Moreira, L.C. Pavan, Y. Gushikem // *Mikrochimica Acta*. – 1990. – III. – P.107-115

132 Aleixo L.M. Development of a chemically modified electrode based on carbon paste and functionalized silica gel for preconcentration and voltammetric determination of mercury / L.M. Aleixo, M de Fatima B Souza, O.E.S. Godinho, G. de Oliveira Neto, Y. Gushikem // *Analitica Chimica Acta*. – 1993. – V.271. – 143-148

133 Mahmoud, E.M. Synthesis, characterization, and sorption properties of silica gel-immobilized pyrimidine derivative / M.E. Mahmoud, S.S. Haggag, A.H. Hegazi // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2006. – V.300. – P.94–99

134 Safavi, A. Directly silica bonded analytical reagents: synthesis of 2—mercaptobenzothiazole—silica gel and its application as a new sorbent for preconcentration and determination of silver ion using solid-phase extraction method // A. Safavi, N. Iranpoor, N. Saghir // *Separation and Purification Technology*. – 2004. – V.40. – P.303–308

135 Pu, Q. 2-mercaptobenzothiazole-bonded silica gel as selective adsorbent for preconcentration of gold, platinum and palladium prior to their simultaneous inductively coupled plasma optical emission spectrometric determination / Q. Pu, Z. Su,

Z. Hu, X. Chang, M. Yang // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. – 1998. – V.13. – P.249–253

136 Pu, Q. Application of 2-mercaptobenzothiazole-modified silica gel to on-line preconcentration and separation of silver for its atomic absorption spectrometric determination / Q. Pu, Q. Sun, Z. Hu, Z. Su // *Analyst*. – 1998. – V.123. – P.239–243

137 Дьяченко, Н.А. Сорбция благородных металлов на силикагеле с привитыми N-пропил-N'-(1-(2-тиобензтиазол)-2,2',2'-трихлорэтил)мочевинными группами / Н.А. Дьяченко, А.К. Трофимчук, М.В. Вовк, В.В. Сухан // *Украинский химический журнал*. – 1992. – Т.58. – №11. – С.962–965

138 Дьяченко, Н.А. Сорбция серебра силикагелем с привитыми N-пропил-N'-(1-(2-тиобензтиазол)-2,2',2'-трихлорэтил)мочевинными группами и ее использование в анализе / Н.А. Дьяченко, В.Б. Ищенко, А.К. Трофимчук, А.Г. Сахно // *Журнал аналитической химии*. – 2000. – Т.55. – №9. – С.947–949

139 Дьяченко, Н.А. Сорбция золота силикагелем с привитыми N-пропил-N'-(1-(2-тиобензтиазол)-2,2',2'-трихлорэтил)мочевинными группами и ее аналитическое использование / Н.А. Дьяченко, А.К. Трофимчук, В.В. Сухан // *Журнал аналитической химии*. – 1995. – Т.50. – №8. – С.842–844

140 Дьяченко, Н.А. Сорбционно-фотометрическое определение палладия с помощью кремнеземного сорбента с привитыми N-пропил-N'-(1-(2-тиобензтиазол)-2,2',2'-трихлорэтил)мочевинными группами / Н.А. Дьяченко, А.К. Трофимчук, В.В. Сухан // *Журнал аналитической химии*. – 1999. – Т.54. – №2. – С.159–161

141 Hoorn, H.J. Metal-binding affinity of two benzimidazol-2-ylalkylthioethers immobilized on silica / H.J. Hoorn, P. Joode, W.L. Driessen, J. Reedijk // *Reactive & Functional Polymers*. – 1997. – V.32. – P.169–178

142 Verweji, P.D. Metal binding affinity of imidazole ligands immobilized on poly(clycidyl methacrylate-co-ethylene dimethacrylate) and on silica / P.D. Verweji, S.

Sital, M.J. Haanepen, W.L. Driessen, J. Reedijk // *European Polymer Journal*. – 1993. – V.29. – №12. – P.1603–1614

143 Namor, A.D. Diethyl sulfide modified silica and calix[4]pyrrole chelating resin: Synthesis and mercury(II) cation retention properties / A.D. Namor, I. Abbas // *Analytical Methods*. – 2010. – V.2. – P.63–71

144 Meeks, N.D. Sulfur-functionalization of porous silica particles and application to mercury vapor sorption / N.D. Meeks, S. Rankin, D. Bhattacharyya // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2010. – V.49. – P.4687–4693

145 Hong-Tao, F. Removal of cadmium(II) and lead(II) from aqueous solution using sulfur-functionalized silica prepared by hydrothermal-assisted grafting method / F. Hong-Tao, J.B. Wu, X.L. Fan, D.S. Zhang, F. Yan, T. Sun // *Chemical Engineering Journal*. – 2012. – V.198-199. – P.355–363

146 Puanggam, M. Preparation and use of chemically modified MCM-41 and silica gel as selective adsorbents for Hg(II) ions / M. Puanggam, F. Unob // *Journal of Hazardous Materials*. – 2008. – V.154. – P.578–587

147 Walcarius, A. Mercury(II) binding to thiol-functionalized mesoporous silicas: critical effect of pH and sorbent properties on capacity and selectivity / A. Walcarius, C. Delacôte // *Analytica Chimica Acta*. – 2005. – V.547. – P.3–13

148 Troyansky, E.I. Crown thioethers and 1,4-dithiacyclanes immobilized on silica carrier: preparation and studies of complexation affinity towards metal ions / E.I. Troyansky, M.S. Pogosyan, N.M. Samoshina, G.I. Nikishin, V.V. Samoshin, L.K. Shpigina, N.E. Kopytova, P.M. Kamilova // *Mendeleev Community*. – 1996. – P.9–11

149 Isaad, J. Azathia crown ether possessing a dansyl fluorophore moiety functionalized silica nanoparticles as hybrid material for mercury detection in aqueous medium / J. Isaad, A.E. Achari // *Tetrahedron*. – 2013. – V.69. – P.4866–4874

150 Змиевская, И.Р. Сорбционно-люминесцентное определение осмия в фазе кремнезема, химически модифицированного сульфогруппами / И.Р. Змиевская, В.И. Фадеева, Т.И. Тихомирова, А.Ю. Стахеев, Г.В. Кудрявцев // Журнал аналитической химии. – 1989. – Т.XLIV. – Вып.3. – С.461–465

151 Venkatesan, K.A. Cobalt-extraction studies on dithiocarbamate grafted on silica gel surface / K.A. Venkatesan, T.G. Srinivasan, P.R.V. Rao // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2001. – V.180. – P.227–284

152 Renaudin, S.G. Synthesis of dithiocarbamate –functional mesoporous silica-based materials: interest of one-step grafting / S.G. Renaudin, F. Gaslain, C. Marichal, B. Lebeau, R. Schneider, A. Walcarus // New Journal of Chemistry. – 2009. – V.33. – P.528–537

153 Venkatesan, K.A. Removal of complexed mercury by dithiocarbamate grafted on mesoporous silica / K.A. Venkatesan, T.G. Srinivasan, P.R.V. Rao // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2003. – V.256. – №2. – P.213–218

154 Mahmoud, M.E. Selective solid phase extraction of mercury(II) by silica gel-immobilized-dithiocarbamate derivatives / M.E. Mahmoud // Analytica Chimica Acta. – 1999. – V.398. – P.297–304

155 Leyden, D.E. Preconcentration of trace metals using chelating groups immobilized via silylation / D.E. Leyden, G.H. Luttrell // Analytical Chemistry. – 1975. – V.47. – №9. – P.1612–1617

156 Bai, L. Synthesis of a novel silica-supported dithiocarbamate adsorbent and its properties for the removal of heavy metal ions / L. Bai, H. Hu, W. Fu, J. Wan, X. Cheng, L. Zhuge, L. Xiong, Q. Chen // Journal of Hazardous Materials. – 2011. – V.195. – P.261–275

157 Seshardi, T. Synthesis and characterization of silica gel ion-exchanger bearing 2-amino-1-cyclopentene-1-dithio-carboxylic acid (ACDA) as chelating

compound / T. Seshari, A. Kettrup // Fresenius' Journal of Analytical Chemistry. – 1982. – V.310. – P.1–5

158 Losev, V.N. Low-temperature sorption-luminiscence determination of platinum using silica chemically modified with dithiocarbamate groups / V.N. Losev, E.V. El'suf'ev, A.K. Trofimchuk, A.V. Legenchuk // Journal of Analytical Chemistry. – 2012. – V.67. – №9. – P.772–777

159 Espínola, J.G.P. Immobilized dithiocarbamate groups on silica: chemisorption of some cations from ethanolic solution / J.G.P. Espínola, J.M.P. Freitas, S.F. Oliveira, C. Airoidi // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 1994. – V.87. – P.33–38

160 Fonseca, M.G. Isoterm data of Fe(III), Cr(III) and Co(II) adsorbed on surface of silica-propylpiperazinedithiocarbamate / M.G. Fonseca, J.G.P. Espínola, S.F. Oliveira, L.C.R. Santos, A.G. Souza, C.Airoidi // Colloids and Surfaces. – 1998. – V.133. – P.205–209

161 Akhold M. Di (n-propyl) thiuram disulfide bonded on silica gel as a new sorbent for separation, preconcentration, and measurement of silver ion from aqueous samples / M. Akhold, G. Absalan, L. Sheikhan, M.M. Eskandari, H. Sharghi // Separation and Purification Technology. – 2006. – V.52. – P. 53–59

162 Alimarin, I.P. Concentration, separation and determination of scandium, zirconium, hafnium and thorium with a silica-based sulphonic acid cation-exchanger / I.P. Alimarin, V.I. Fadeeva, G.V. Kudryavtsev, I.M. Loskutova // Talanta. – 1987. – V.34. – №1. – P.103–110

163 Змиевская, И.Р. Сорбционно-люминесцентное определение осмия в фазе кремнезема, химически модифицированного сульфогруппами / И.Р. Змиевская, В.И. Фадеева, Т.И. Тихомирова, А.Ю. Стахеев, Г.В. Кудрявцев // Журнал аналитической химии. – 1989. – Т.XLIV. – Вып.3. – С.461–465

164 Змиевская, И.Р. Люминесцентное определение рутения в виде комплекса *трис*(1,10-фенантролин)рутений(II) в фазе сульфокатионообменника на основе кремнезема / И.Р. Змиевская, В.И. Фадеева, Т.И. Тихомирова, Г.В. Кудрявцев // Журнал аналитической химии. – 1988. – Т. XLIII. – Вып. 4. – С. 680–684

165 Donia, A.M. Extraction and separation of Zr(IV) from hydrochloric acid solution using modified silica gel produced from waste solution of sodium silicate / A.M. Donia, A.A. Atia, A.M. Daher, O.A. Desouky, E.A. Elshehy // Separation Science and Technology. – 2011. – V. 46. – P. 1329–1336

166 Полонская, И.Н. Сорбция ионов тяжелых металлов на кремнеземах с химически закрепленными азотсеросодержащими лигандами / И.Н. Полонская, Л.А. Белякова, В.А. Тертых // Украинский химический журнал. – 1988. – Т. 54. – №10. – С. 1035–1038

167 Белякова, Л.А. Особенности строения некоторых азотсеросодержащих функциональных органо кремнеземов / Л.А. Белякова, И.Н. Полонская, В.А. Тертых // Украинский химический журнал. – 1990. – Т. 56. – №8. – С. 811–814

168 Polonskaya, I.N. Silicas with thiourea grafted groups for the concentration of heavy metal ions / I.N. Polonskaya, L.A. Belyakova // Reaction Kinetics and Catalysis Letters. – 1993. – V. 50. – №1-2. – P. 343–347

169 Chai, X. Solid phase extraction of trace Hg(II) on silica gel modified with 2-(2-oxoethyl)hydrazine carbothioamide and determination by ICP-AES / X. Chai, X. Chang, Z. Hu, Q. He, Z. Tu, Z. Li // Talanta. – 2010. – V. 82. – P. 1791–1796

170 Hassanien, M.M. Selective separation of palladium (II) from precious metal ions using thiosemicarbazone derivatives from acidic media by solid phase and solvent extractions / M.M. Hassanien, K.S.A. El-Sherbini // Desalination and Water Treatment. – 2010. – V. 16. – P. 329–338

171 Sharma, R.K. An optimized procedure for preconcentration, determination and on-line recovery of palladium using highly selective diphenylketone-monothiosemicarbazone modified silica gel / R.K. Sharma, A. Pandey, S. Gulati, A. Adholeya // *Journal of Hazardous Materials*. – 2012. – V.209-210. – P.285–292

172 Wu, Q. Silica gel modified with diaminothiourea as selective solid-phase extractant for determination of Hg(II) in biological and natural water samples / Q. Wu, X. Chang, Q. He, Y. Zhai, Y. Cui, X. Huang // *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. – 2008. – V.88. – №4. – P.245–254

173 Rudner, P.C. Automated on-line separation-preconcentration system for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry and its application to mercury determination / P.C. Rudner, A.G. Tores, J.M.C. Pavón, E.R. Castellon // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. – 1998. – V.13. – P.243–248

174 Trujilo, S. On-line solid-phase chelation for the determination of six metals in sea-water by inductively coupled plasma mass spectrometry / I.S. Trujilo, E.V. Alonso, M.T.S. Cordero, J.M.C. Pavón, A.G. Tores // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. – 2010. – V.25. – P.1063–1071

175 Ojeda, C.B. Automated on-line separation-preconcentration system for platinum determination by electrothermal atomic absorption spectrometry / C.B. Ojeda, F.S. Rojas, J.M.C. Pavón, A.G. Tores // *Analytica Chimica Acta*. – 2003. – V.494. – P.97–103

176 Trujilo, S. Development of a solid phase extraction method for the multielement determination of trace metals in natural waters including sea-water by FI-ICP-MS / I.S. Trujilo, E.V. Alonso, M.T.S. Cordero, A.G. Tores, J.M.C. Pavón // *Microchemical Journal*. – 2012. – V.101. – P.87–94

177 Mahmoud, E.M. Selective pre-concentration and solid phase extraction of mercury(II) from natural water by silica gel-loaded dithizone phases / M.E. Mahmoud, M.M. Osman, M.E. Amer // *Analytica Chimica Acta*. – 2000. – V.415. – P.33–40

178 Cestari, A.R. Kinetics and equilibrium parameters of Hg(II) adsorption on silica–dithizone / A.R. Cestari, E.F.S. Viera, E.C.N. Lopes, R.C. Silva // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2004. – V.272. – P.271–276

179 Behdbahani, M. Application of a new functionalized nanoporous silica for simultaneous trace separation and determination of Cd(II), Cu(II), Ni(II), and Pb(II) in food and agricultural products / M. Behdbahani, M. Salarian, M.M. Amini, O. Sadeghi, A. Bagheri, S. Bagheri // *Food Analytical Methods*

180 Yu, H.M. Dithizone immobilized silica gel on-line preconcentration of trace copper with detection by flame atomic absorption spectrometry / H.M. Yu, H. Song, M.L. Chen // *Talanta*. – 2011. – V.85. – P.625–630

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

182 Göktürk, G. Preconcentration of germanium on mercapto-modified silica gel / G. Göktürk, M. Delzende, M. Volkan // *Spectrochimica Acta Part B*. – 2000. – V.55. – P.1063–1071

183 Silva, F.A. Determination of Hg in water by CVAAS using 2-aminothiazole modified silica / F.A. Silva, I.L. Alcántara, P.S. Roldan, C.C.F. Padilha, A.B. Araújo, J.P.S. Valente, A.O. Florentino, P.M. Padilha // *Eclética Química*. – 2005. – V.30. – №3. – P.47–55

184 Mahmoud, E.M. Silica gel-immobilized-dithioacetal derivatives as potential solid phase extractors for mercury(II) / M.E. Mahmoud, G.A. Gohar // *Talanta*. – 2000. – V.51. – P.77–87

185 Pedro, L. Sorption and preconcentration of metal ions on silica gel modified with 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole / P. Lessi, N.L. Dias Filho, J.C. Moreira, J.T.S. Campos // *Analytica Chimica Acta*. – 1996. – V.327. – P.183–190

186 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. Alcántara, G.R. Castro, C.C.F. Padilha, P.M. Padilha // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. – 2003. – V.375. – P.574–577

187 Roldan, P.S. determination of copper, iron, nickel and zinc in gasoline by FAAS after sorption and preconcentration on silica modified with 2-aminothiazole groups / P.S. Roldan, I.L. Alcántara, C.C.F. Padilha, P.M. Padilha // *Fuel*. – 2005. – V.84. – P.305–309

188 He, Q. Determination of trace elements in food samples by ICP-AES after preconcentration with p-toluenesulfonylamide immobilized on silica gel and nanometer SiO₂ / Q. He, X. Chang, X. Huang, Z. Hu // *Microchimica Acta*. – 2008. – V.160. – P.147–152

189 Leyden, D.E. Characterization and application of silylated substrates for the preconcentration of cations / *Analytica Chimica Acta*. – 1976. – V.84. – P.97–108

190 Xie, Z.H. Thioacetamide chemically immobilized on silica gel as a solid phase extractant for the extraction and preconcentration of copper(II), lead(II), and cadmium(II) / Z.H. Xie, F.Z. Xie, L.Q. Guo, X.C. Lin, G.N. Chen // *Journal of Separation Science*. – 2005. – V.28. – P.462–470

191 Aeungmaitrepirom, W. Silica gel chemically modified with ethyl-2-benzothiazolylacetate for selective extraction of Pb(II) and Cu(II) from real water samples / W. Aeungmaitrepirom, W. Ngeontae, T. Tuntulani // *Analytical Sciences*. – 2009. – V.25. – P.1477–1482

192 Тарасова Н.П. Задачи и вопросы по химии окружающей среды / Н.П. Тарасова, В.А. Кузнецов, Ю.В. Сметанников, А.В. Малков, А.А. Додонова. – М.: Мир, 2002. – 366 с

193 Досон, Р. Справочник биохимика / Р. Досон, Д. Элиот, К. Джонс. – М.: Мир, 1991. – 544 с.

- 194 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. унта. Сер. 2, Химия. – 1992. –Т. 33. – № 6. – С. 570 – 574
- 195 Резников, А.А. Методы анализа природных вод / А.А. Резников, Е.П. Муликовская, И.Ю. Соколов. – М.: Недра, 1970. – 488 с.
- 196 Smaail Radi. New polysiloxane-chemically immobilized C,C-bipyrazolic receptor for heavy metals adsorption / Smaail Rady, Yahya Toubi, Ahmed Attayibat, Maryse Vacquet // j. App. Polym. Sci. – 2011. – V.121. – 1393-1399
- 197 МУК 4.1.1469-03 Атомно-абсорбционное определение массовой концентрации ртути в питьевой, природных и сточных водах
- 198 ПНДФ 14.1:2:4.130-98 Методика выполнения измерения массовой концентрации ванадия, висмута, железа, кобальта, марганца, меди, никеля, свинца, хрома, цинка в пробах питьевой, природной и сточной воды рентгенофлуоресцентным методом после концентрирования на целлюлозных ДЭТАТА-фильтрах. – М., 1998. – 21 с.
- 199 Smaail Radi. Immobilization of pyrazole compounds on silica gels and their preliminary use in metal ion extraction / Smaail Radi and all // New. J. Chem. – 2003. – V.27. – P.1224-1227
- 200 Чеботарёв А.Н. Адсорбционное модифицирование оксидов алюминия различной кислотности некоторыми азо-реагентами / А.Н. Чеботарёв, Т.М. Щербакова, А.А Головки // Тез. докл. VIII Укр. конф. по аналитической химии с международным участием (к 100-летию со дня рождения члена-корреспондента НАН Украины В.А. Назаренко). М.: Атлант. – 2008. – С.70
- 201 Азарова Ж.А., Моросанова Е.И., Золотов Ю.А. // Журнал аналитической химиию – 2000. – Т.55. – №.7. – С.714-718

202 Ohsawa K. Concentration of Cobalt on Thin-Layer Chromatography Plate Treated with 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol and Its Direct Determination by Photoacoustic Spectrometry / K. Ohsawa, K. Uchiyama, Y. Yoshimura, K. Imaeda // *Analytical Sciences*. – 1991. – V.7. – P.499-501

203 Maloney M.P. Extraction of metals from aqueous solution with polyurethane foam / M.P. Maloney, G.J. Moody, J.D.R. Thomas // *Analyst*. – 1980. – V.105. – P.1087-1097

204 Иванов В.М., Сабри Массуд // Вестник Моск.Университета. Сер.2 Химия. – 1993. – Т.34. – №.6. – С.572-577

205 Chwastowska J. Preparation and analytical characterization of a chelating resin coated with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol / J. Chwastowska, E. Mozer // *Talanta*. – 1985. – V.32. – №.7. – P.574–576

206 Yanovska E.S. Chemistry Adsorption and Complexing Properties of Silicas with Analytical Reagents Grafted via the Mannich Reaction / E.S. Yanovska¹, V.A. Tertykh, A.D. Dadashev // *Adsorption Science & Technology*. – 2007. – V.25. – P.81-87

207 Singh, R.B. Analytical applications of thiosemicarbazones and semicarbazones: A review / R.B. Singh, B.S. Garg, R.P. Singh // *Talanta*. – 1978. – V. 25. – № 11-12. – P.619 – 632

208 Singh N.K. Antitumor activity studies of newly synthesized *N*-salicyloyl-*N'*-(*p*-hydroxybenzthioyl)hydrazine and its Copper(II) complex both in vivo and in vitro // *Bioorganic & Medicinal Chemistry*. – 1997. – V. 5. – № 2. – P.245-251

209 Hussain Reddy, K. Analytical properties of 1-phenyl-1,2-propanedione-2-oxime thiosemicarbazone: simultaneous spectrophotometric determination of copper(II) and nickel(II) in edible oils and seeds / K.Hussain Reddy, N.B.L Prasad, T.Sreenivasulu Reddy // *Talanta*. – 2003. – V.59. – №3. – P. 425 – 433

210 Ramana Murthy, G.V. *o*-Hydroxyacetophenone thiosemicarbazone as a reagent for the rapid spectrophotometric determination of palladium / G.V.Ramana Murthy, T.Sreenivasulu Reddy // *Talanta*. – 1992. – V.39. – №6. – P.697 – 701

211 Zifan Li. Ratiometric chemosensor for fluorescent determination of Zn(II) in aqueous ethanol / Zifan Li, Yu Xiang, Aijun Tong // *Analytica Chimica Acta*. – 2008. – V.619. – P.75-80

212 Dimethylaminobenzaldehyde thiosemicarbazone: A simple novel selective and sensitive fluorescent sensor for mercury(II) in aqueous solution / Yun Yu and all // *Talanta*. – 2006. – V.69. – №1. – P.103-106

213 Varinder Kaur. A new approach for simultaneous determination of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Pd(II) using 2-thiophenylaldehyde-3-thiosemicarbazone as reagent by solid phase microextraction–high performance liquid chromatography / Varinder Kaur, Jatinder Singh Aulakh, Ashok Kumar Malik // *Analytica Chimica Acta*. – 2007. – V.603. – P.44-50

214 The versatility of salicylaldehyde thiosemicarbazone in the determination of copper in blood using adsorptive stripping voltammetry / R.K. Mahajan and all // *Talanta*. – 2005. – V.67. – №4. – P.755-759

215 Mahajan, R.K. A mercury(II) ion-selective electrode based on neutral salicylaldehyde thiosemicarbazone / R.K Mahajan, Inderpreet Kaur, T.S Lobana // *Talanta*. – 2003. – V.59. – №1. – P. 101-105

216 Логачева Е.Ю. Целлюлозные сорбенты с иммобилизованным тиосемикарбазидом для концентрирования и определения тяжелых металлов: автореф. дис. канд. хим. наук: 02.00.02 / Логачева Екатерина Юрьевна. – Краснодар., 2011. – 23 с.

217 Салов, Д.И. Сорбционные материалы с импрегнированными гидразонами для регенофлуоресцентного определения тяжелых металлов в водах:

автореф. дис. канд. хим. наук: 02.00.02 / Салов Дмитрий Игоревич. – Краснодар., 2012. – 24 с.

218 Коншина Дж.Н. Сорбенты на основе целлюлозы, модифицированные тиосемикарбазоном тиофен-2-альдегида и тиосемикарбазоном 5-нитротиофен-2-альдегида, для твердофазной экстракции и определения тяжелых металлов / Дж.Н. Коншина, З.А. Темердашев, Д.И. Салов, В.В. Коншин // Аналитика и контроль. – 2013. – Т.17. – С.97-101

219 Коншина Дж.Н. Функционализация поверхности целлюлозы тиосемикарбазидными группами с целью создания сорбента для концентрирования и определения тяжелых металлов в водах / Дж.Н. Коншина, З.А. Темердашев, В.В. Коншин, Е.И. Бышкина // Аналитика и контроль. – 2013. – Т.17. – С.393-400

220 Peng Ren. A new approach to suppress nonlinearity-transparency trade-off through coordination chemistry: syntheses and spectroscopic study on second-order nonlinear optical properties of a series of square-pyramidal zinc(II) complexes / Peng Ren, Liu Tao, Qin Jingui // Spectrochimica Acta Part A Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2003. – V.59. – P.1095-1101

221 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
Bilba D. Chelating sorbents in inorganic chemical analysis / D. Bilba, D. Bejan, L. Tofan // Croat Chem Acta. – 1998. – V.72. – P.155-178

222 Noresson B. Effect of capacity on the preconcentration of trace metal and matrix elimination by an iminodiacetate chelating adsorbent / B. Noresson, P. Hashami, A.A. Olin // Talanta. – 1998. – V.46. – P.1051-1058

- 223 Неудачина Л.К. Кинетика сорбции ионов тяжелых металлов пиридилэтилированным аминопропилполисилоксаном / Л.К. Неудачина и др. // Аналитика и контроль – 2011. – Т.15. – С.87-95
- 224 Cheung W.H. Kinetic analysis of the sorption of copper (II) ions on chitosan // J. Chem. Technol. Biotechnol. – 2003. – V.78. – 562-571
- 225 Yu Liu. Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics / Yu Liu, Ya-Juan Liu // Separation and purification technology. – 2008. – V.61. – P.229-242
- 226 Смагунова А.Н. Методы математической статистики в аналитической химии / А.Н. Смагунова, О.М. Карпукова. – Ростов-на-Дону.: Феникс. – 2012. – 347 с.
- 227 Перрин Д. Органические аналитические реагенты / Д.Перрин. – М.: Мир. – 1967. – 407 с.
- 228 Lanjuan Li. Displacement mechanism of binary competitive adsorption for aqueous divalent metal ions onto a novel IDA-chelating resin: Isotherm and kinetic modeling / Lanjuan Li, Fuqiang Liu, Xiaosheng Jing, Panpan Ling, Aimin Li // water research. – 2011. – V.45. – P.1177-1188
- 229 Мархол М. Ионообменники в аналитической химии. Свойства и применение в неорганической химии / М. Мархол в 2-х частях. – М.: Мир, 1985. – 264 с.
- 230 Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / Л. Беллами. – М.: Издательство иностранной литературы, 1963. – 590 с.
- 231 ГН 2.1.5.1315-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. Гигиенические нормативы.
- 232 приказ № 20 от 18.01.2010. Нормативы качества воды водных объектов рыбохозяйственного назначения, в том числе нормативов: предельно

допустимых концентраций (ПДК) вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения

233 ГОСТ 51212-89. Вода питьевая. Методы определения содержания общей ртути беспламенной атомно-абсорбционной спектрометрией. – М.: Госстандарт России. – 19 с.

234 Krimer, M.Z. Synthesis of substituted 2-amino-1-arylidenaminoimidazoles and 1-arylidenaminoimidazo[1,2-a]imidazoles / M.Z. Krimer, F.Z. Makaev, E.P. Styngach, A.G. Koretskii, S.I. Pogrebnoi, A.I. Kochug // Chem. Het. Comp. – 1996. – V.32 – P.1035–1039.