

На правах рукописи



Опенько Виктор Владимирович

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

02.00.02 – аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Краснодар 2014

Работа выполнена в ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный университет»

Научный руководитель: кандидат химических наук, доцент
Коншина Джамиля Наировна

Официальные оппоненты: Селеменев Владимир Федорович, доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет»
Статкус Михаил Александрович, кандидат химических наук, старший научный сотрудник МГУ имени М.В. Ломоносова

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

Защита состоится «25» декабря 2014 г. в 13 часов 00 минут на заседании диссертационного совета Д.212.101.16 при ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный университет» по адресу: 350040, Краснодар, ул. Ставропольская, д. 149, в ауд. 3030Л

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный университет»:

<http://www.kubsu.ru/ru/science/dissertations>

Автореферат разослан « ___ » ноября 2014 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Киселева
Наталия Владимировна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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. Неослабевающий интерес к 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. Доступность силанольных реакционных центров силикагеля, способных реагировать с карбофункциональными триалкоксисиланами, образуя прочную силоксановую связь, 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 микрокристаллической 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. 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 РФФИ (грант № 12-03-00331-а), гранта Президента РФ (МК-4160.2014.3) и в рамках проекта 359 на выполнение государственных работ в сфере научной деятельности в рамках базовой части государственного задания (2014/75).

Цель работы. Целью данной работы являлось 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 гуанилгидразоами 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-пиридилазо)-2-нафтолом, тиосемикарбазидом, тиосемикарбазонами и гуанилгидразоами 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), Cu(II) и 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 тиосемикарбазидом 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), Cu(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 статьях 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 использованных 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.

Основное содержание работы

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

В первой главе систематизированы литературные данные по получению, физико-химическим свойствам, сорбционной активности функционализированных силикагелей по отношению к тяжелым металлам, описаны возможные пути их применения как на стадии подготовки пробы к анализу, так и непосредственно при инструментальном определении элементов.

Во второй главе диссертации описаны объекты и экспериментальные методы исследования.

Описаны методики синтеза исходных соединений, а также функционализация силикагеля (в качестве матрицы использовали силикагель MN Kiesegel 60 (Macherey-Nagel) (фракция 40 – 60 мкм, $S_{уд} = 327.8 \text{ м}^2/\text{г}$ (после удаления следов воды), суммарный объем пор $V_{пор} = 0.095 \text{ см}^3/\text{г}$, доминирующий диаметр пор 1.77 нм). Структурно-адсорбционные характеристики изучали с помощью анализатора удельной поверхности Сорбтомер-М (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН) методом низкотемпературной адсорбции азота.

Свойства химически модифицированных силикагелей в статических условиях исследовали методом ограниченного объема. Перемешивание растворов при изучении сорбции осуществляли с использованием лабораторного шейкер-инкубатора KS 4000i control (ИКА). При исследовании сорбции в динамическом режиме пропускали раствор с выбранным значением pH среды, содержащий Hg(II),

через патрон с сорбентом ($m_{\text{сорбента}} = 200$ мг, внутренний диаметр концентрирующего патрона 4 мм).

Для расчета сорбционной способности определяли концентрации ионов металлов в растворах после сорбции методами молекулярной спектроскопии (спектрофотометр LekiSS2107 (Финляндия) при длине оптического пути 10.00 мм с реагентом – 4-(2-пиридилазо)резорцином), атомной абсорбции (спектрометр Shimadzu AA-6800 с дейтериевым корректором фона, проточная ртуть-гидридная приставка Shimadzu PMC-1 с кварцевой проточной ячейкой (10×100 мм)), а также с помощью атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (спектрометр iCAP 6000 («ThermoScientific»)).

Состав и строение функционализированных силикагелей установлены методами элементного анализа (на приборе Vario MicroCube), ИК-спектроскопии (на ИК-Фурье спектрометре IR-Prestige (Shimadzu) в диапазоне частот от 4000 до 400 см^{-1} , спектральное разрешение 0.5 см^{-1}).

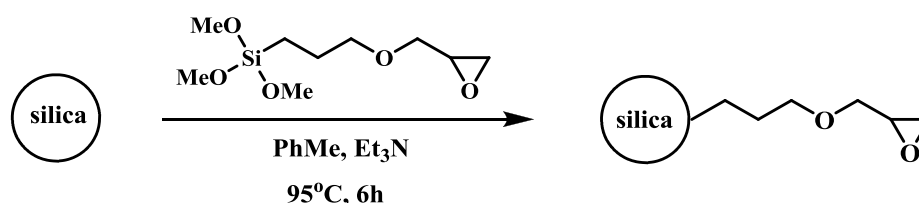
Прессование таблеток осуществляли с использованием пресс-формы для изготовления таблеток и гидравлического ручного пресса E-ZPress (Aldrich). Количественное определение металлов в фазе сорбента спрессованного в виде таблетки ($d = 1.2$ см) со связующим, в качестве которого использовали борную кислоту, проводили с помощью энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра EDX-800HS (Shimadzu) (Rh-анод, напряжение на трубке – 50 кВ, анодный ток – 100 мкА, время экспозиции – 100 с, давление – 30 Па, диаметр облучаемой зоны – 10 мм), измеряя интенсивности рентгеновской флуоресценции на хорошо разрешенных линиях $\text{CdK}\alpha$, $\text{ZnK}\alpha$, $\text{CoK}\alpha$, $\text{NiK}\alpha$, $\text{CuK}\alpha$.

Кислотную минерализацию образцов (рыба) проводили, используя систему микроволновой пробоподготовки ETHOS 1 (Milestone).

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 (3-глицидилоксипропил)триметоксисилана подробно описаны и достаточно воспроизводимы, а нуклеофильное раскрытие оксиранового цикла под действием различных реагентов применяется для получения ряда сорбентов. Нами была отработана методика получения (3-глицидилоксипропил)-силикагеля и ряда сорбентов на его основе 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% (масс) раствором HCl. При этом, прежде всего, достигается удаление микропримесей соединений железа и марганца, содержание которых доходит до 0.54 мкг/г, 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 глицидилирования поверхности, нами для осуществления данной процедуры была выбрана методика, поскольку она обеспечивала высокую степень функционализации. Реакция осуществлялась в среде толуола в присутствии каталитического количества триэтиламина при нагревании в течение 6 ч (Схема 1).

Схема 1

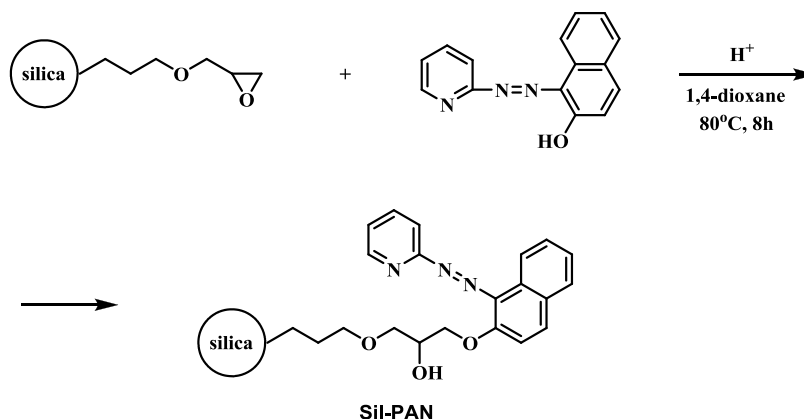


Содержание эпокси-групп в полученном модифицированном силикагеле контролировали титриметрически.

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, ксерогель, сополимер стирола и дивинилбензола, целлюлоза, пенополиуретан, анионо- и катионообменники. Однако в случае ковалентного закрепления на поверхности кремнезема описан только один пример одностадийной модификации с использованием реакции Манниха.

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

Схема 2



Сравнение некоторых свойств полученного материала с иммобилизованным ПАН с известным аналогом 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 % масс. Сорбционная способность полученного материала при извлечении Zn(II), Co(II), Cd(II), Ni(II), Cu(II) наблюдается при pH среды 7 – 8, что хорошо коррелирует с литературными данными, несмотря на то, что мы предполагаем закрепление данного реагента за счет фенольного гидроксоксила, что, в свою очередь, снижает координационную активность этой функциональной группы.

Изучение сорбционных характеристик полученного материала проводили не только для растворов, содержащих индивидуальные ионы металлов, 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 1).

Таблица 1 – Значения коэффициентов селективности силикагеля с ковалентно иммобилизованным 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом (pH = 8, $m_{\text{сорбента}} = 0.05$ г)

Коэффициент селективности									
$\beta_{\text{Zn/Cu}}$	$\beta_{\text{Zn/Co}}$	$\beta_{\text{Ni/Cd}}$	$\beta_{\text{Zn/Ni}}$	$\beta_{\text{Co/Ni}}$	$\beta_{\text{Cu/Cd}}$	$\beta_{\text{Cu/Co}}$	$\beta_{\text{Co/Cd}}$	$\beta_{\text{Zn/Cd}}$	$\beta_{\text{Cu/Ni}}$
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, 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 pH среды, однако в случае силикагеля с ковалентно иммобилизованным ПАН, варьирование данного параметра в диапазоне от 7 до 8 (в котором наблюдается сорбционная способность 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 2) 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 2 – Значения коэффициентов селективности силикагеля с ковалентно иммобилизованным 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом (pH = 8, $m_{\text{сорбента}} = 0.05$ г)

Коэффициент селективности, $\beta_{\text{Zn/Cu}}$ (общая минерализация)			
0.084 г/л*		35 г/л**	
$C_{\text{o(Cu)}} = C_{\text{o(Zn)}}$ 0.7·10 ⁻⁵ М	$C_{\text{o(Cu)}} = C_{\text{o(Zn)}}$ 1.3·10 ⁻⁵ М	$C_{\text{o(Cu)}} = C_{\text{o(Zn)}}$ 0.7·10 ⁻⁵ М	$C_{\text{o(Cu)}} = C_{\text{o(Zn)}}$ 1.3·10 ⁻⁵ М
3.1	4.2	32.4	30.1

* $C \text{Na}^+ = 5.8$ мг/л, $C \text{K}^+ = 3.4$ мг/л, $C \text{Mg}^{2+} = 20.0$ мг/л, $C \text{Ca}^{2+} = 2.1$ мг/л, $C \text{Cl}^- = 5.7$ мг/л,

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

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

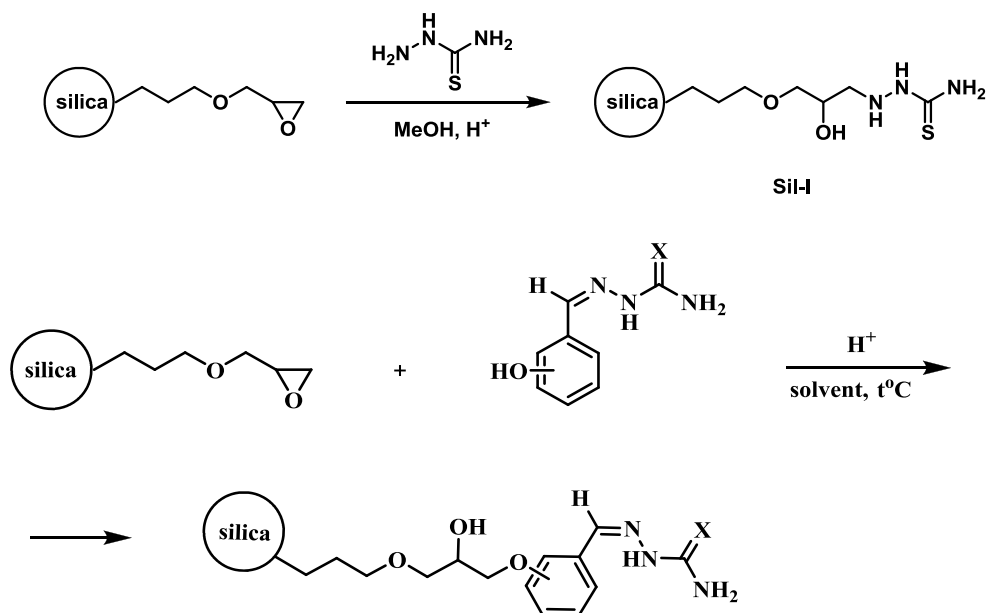
С учетом полученных данных была оценена возможность сорбционно-рентгенофлуоресцентного определения Zn(II) в фазе сорбента после извлечения его из раствора в статическом режиме при совместном присутствии всех исследуемых металлов в равных мольных содержаниях ($C_o = 0.7 \cdot 10^{-5}$ и $1.3 \cdot 10^{-5}$ М) и солевого фона с общей минерализацией 35 г/л (pH = 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 линейна в диапазоне 5 – 50 мкг/(50 мг сорбента), ($V_{\max} = 500$ мл), предел обнаружения, рассчитанный по 3S-критерию, равен 1.0 мкг/ (50 мг сорбента).

Получение сорбционного материала путем взаимодействия активированного 3-глицидилоксипропилтриметоксисиланом силикагеля с нуклеофильным агентом на примере ПАН позволила рассмотреть возможность ковалентного привития тиосемикарбазида, тиосемикарбазонов и гуанилгидразонов 3- и 4-гидроксibenзальдегидов. Данные субстраты помимо того, что образуют прочные комплексные соединения с ионами ртути в растворе, ранее нами были иммобилизованы на целлюлозную матрицу и показали высокую селективность к Hg(II) при извлечении ее из многокомпонентных систем (pH = 2). Однако, ввиду индивидуальных особенностей природы матрицы, сорбенты позволяли получать стабильные результаты лишь при реализации концентрирования в статических условиях.

Силикагели, содержащие ковалентно иммобилизованный тиосемикарбазид, тиосемикарбазоны и гуанилгидразоны 3- и 4-гидроксibenзальдегидов получали взаимодействием (3-глицидилоксипропил)силикагеля (емкость 0.8 ммоль/г) и соответствующих субстратов (Схема 3):

Схема 3



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**

Полученные материалы охарактеризованы данными элементного анализа и ИК-спектроскопии (Таблица 3).

Таблица 3 – Данные элементного анализа и ИК-спектров модифицированных силикагелей

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

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 рН среды позволяет выбрать рабочие значения кислотности для проведения концентрирования. С целью адекватной оценки сорбционной способности модифицированной поверхности по отношению к ртути была получена зависимость коэффициента распределения от рН среды и на немодифицированной поверхности (Рисунок 1). Плавное увеличение значения коэффициента распределения Hg(II) с ростом рН среды, видимо, связано с изменением формы нахождения ртути в растворе. Дальнейшие исследования проводили, поддерживая рН = 2 для всех модифицированных силикагелей.

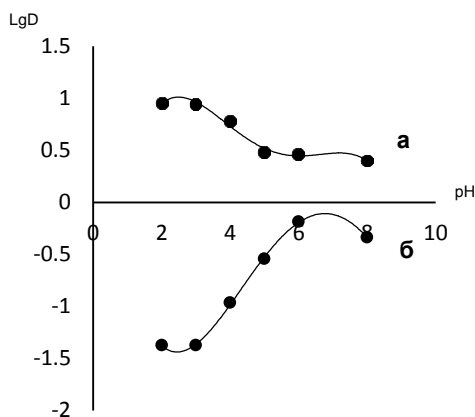


Рисунок 1 – Зависимость коэффициентов распределения Hg(II) в фазе модифицированного (на примере силикагеля с ковалентно-иммобилизованным тиосемикарбазидом) (а) и немодифицированного (б) силикагеля от рН среды

Максимальные емкости сорбента определяли из изотерм сорбции, полученных в статическом режиме при оптимальных значениях рН среды, (время контакта фаз трое суток, диапазон начальных концентраций Hg(II) 0.23 – 2.8 мМ/л), которые составили 0.48 ± 0.04 , 0.41 ± 0.05 , 0.49 ± 0.04 , 0.12 ± 0.04 и 0.13 ± 0.03 мМ/г для Sil I, Sil II, Sil III, Sil IV, Sil V, что соответствует для первых трех материалов количеству функционально аналитических групп по данным элементного анализа. 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.

Исследование кинетических характеристик сорбентов по отношению к аналитам 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, то 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, а так же в

морских водах, которые составили соответственно – 0.0125, 0.0375 и 0.075 мМ/л. Для описания кинетических параметров сорбционных материалов в литературе имеются рекомендации, указывающие на необходимость получения интегральных кинетических кривых при нескольких значениях начальных концентраций, для которых при построении изотермы сорбции наблюдается область Генри. Интегральные кривые чаще всего линеаризуют в координатах уравнений псевдо-первого, псевдо-второго порядков и уравнения Еловича. 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. Для всех выбранных уровней концентраций кинетику сорбции ртути на модифицированных силикагелях описывали, выбрав уравнение псевдо-второго порядка ($F_{\text{теор}} > F_{\text{экс}}$), 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 ($m_{\text{сорбента}} = 200$ 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.

Поиск эффективного десорбента среди растворов сильных минеральных кислот H_2SO_4 (1, 2 и 3 М), HNO_3 (1, 2 и 3 М), HCl (2, 3 и 6 М) и органических реагентов (ЭДТА – 1 и 2 М), а также 1 и 2 М раствор $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ в 1М HCl , способного разрушить образующиеся комплексы ртути на поверхности силикагеля, и количественно десорбировать ее при использовании минимального объема (от 1 до 5 мл), показал, что применение 6 М HCl (объем $V = 5$ мл) как десорбента является эффективным и позволяет достигать $\geq 97\%$ десорбции ($m_{\text{сорбента}} = 200$ мг, $m(\text{Hg(II)}) = 0.1 - 300$ мкг). Однако 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 концентрациях, поэтому представлялось

необходимым проверить их работоспособность для концентраций ртути на уровне ПДК для хозяйственно-питьевого и культурного водопользования, а также морских вод (0.5 и 0.1 мкг/л). Для учета влияния солевого фона, характерного для реальных объектов модельные растворы готовили в соответствии с рекомендациями []. Определение ртути после сорбции и десорбции на модифицированном силикагеле в модельных водных образцах, содержащих помимо аналита ионы 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 4.

Таблица 4 – Результаты определения Hg(II) в модельной смеси ($n = 5, P = 0.95$)*

Режим сорбции	Введено, мкг	Найдено, мкг $x \pm ts / \sqrt{n}$	S_r	R, %
Статика (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
Динамика (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: $C Na^+ = 10.6$ г/л, $C Mg^{2+} = 2.5$ г/л, $C Ca^{2+} = 0.4$ г/л, $C K^+ = 0.4$ г/л, $C Cl^- = 18$ г/л, $C SO_4^{2-} = 2.7$ г/л, $C HCO_3^{2-} = 0.15$ г/л, $C Fe^{3+} = 10$ мкг/л, $C Zn^{2+} = 10$ мкг/л, $C Cu^{2+} = 5$ мкг/л, $C Ni^{2+} = 1$ мкг/л, $C Cd^{2+} = 1$ мкг/л, $C Co^{2+} = 1$ мкг/л, $C Pb^{2+} = 1$ 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 5

Таблица 5 – Метрологические характеристики сорбционно-спектроскопического определения ртути с дитизоном ($n = 6, P = 0.95$)

Зависимость аналитического сигнала от концентрации, $C_{Hg^{2+}}$, 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
$A = (0.0988 \pm 0.0007) \times C + (0.007 \pm 0.002)$	0.1 – 5.0	0.998	0.07	5×10^2

Диапазон определяемых концентраций ртути экстракционно-спектроскопическим методом с предварительным концентрированием на модифицированном силикагеле совпадает с диапазоном линейности, описанным в ГОСТ 51212-89 «Методы определения содержания общей ртути беспламенной атомно-абсорбционной спектрометрией».

Проведена проверка сохранения сорбционной активности модифицированного силикагеля по отношению к ртути при извлечении ее из образцов морской воды после минерализации их сильными окислителями (ГОСТ Р 51212-98), путем сравнения результатов (Таблица 6), полученных прямым определением аналита методом атомно-абсорбционной спектроскопии и сорбционно-спектроскопическим.

Таблица 6 – 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-спектроскопический	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-спектроскопическое 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 7).

Таблица 7 – Результаты определения Hg(II) в образце рыбы после кислотной автоклавной минерализации ($m = 1.5$ г, $n = 4$, $P = 0.95$)

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

Изменение рН 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 индивидуальных растворов, так и при их совместном присутствии. Значения максимальной емкости рассчитаны из изотерм сорбции, полученных в статическом режиме при рН среды 8, (время контакта фаз трие суток, диапазон начальных концентраций металлов 0.23 – 2.8 мМ/л). Вклад сорбционной емкости немодифицированной поверхности в условиях конкурентной сорбции составляет для всех элементов 3 – 10 % от их максимальной емкости на модифицированных поверхностях. В условиях равновесия содержание сорбированных на поверхности материала металлов по отношению к их суммарному количеству можно представить следующим образом:

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

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

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);

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

Характер избирательности поверхности к выбранному ряду металлов практически не изменяется в случае Zn(II) и Cu(II) для силикагелей Sil II, Sil III, Sil IV, Sil V. Было сделано предположение, что селективность полученных материалов можно повысить за счет разделения компонентов смеси в потоке. Для изучения данной гипотезы нами было проведено изучение кинетики 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 $F_{теор} > F_{экс}$) 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:

$k_2(\text{Ni(II)}) < k_2(\text{Cu(II)}) < k_2(\text{Co(II)}) < k_2(\text{Zn(II)}) < k_2(\text{Cd(II)})$ (Sil I);

$k_2(\text{Cd(II)}) < k_2(\text{Zn(II)}) < k_2(\text{Ni(II)}) < k_2(\text{Cu(II)}) < k_2(\text{Co(II)})$ (Sil II);

$k_2(\text{Cu(II)}) < k_2(\text{Cd(II)}) < k_2(\text{Co(II)}) < k_2(\text{Zn(II)}) < k_2(\text{Cd(II)})$ (Sil III);

$k_2(\text{Cd(II)}) < k_2(\text{Cu(II)}) < k_2(\text{Zn(II)}) < k_2(\text{Ni(II)}) < k_2(\text{Cd(II)})$ (Sil IV);

$k_2(\text{Cu(II)}) < k_2(\text{Co(II)}) < k_2(\text{Zn(II)}) < k_2(\text{Ni(II)}) < k_2(\text{Cd(II)})$ (Sil V).

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

$k_2(\text{Cu(II)}) < k_2(\text{Co(II)}) < k_2(\text{Zn(II)}) < k_2(\text{Ni(II)}) < k_2(\text{Cd(II)})$ (Sil I)

$k_2(\text{Cu(II)}) < k_2(\text{Zn(II)}) < k_2(\text{Co(II)}) < k_2(\text{Ni(II)}) < k_2(\text{Cd(II)})$ (Sil II)

$k_2(\text{Cu(II)}) < k_2(\text{Zn(II)}) < k_2(\text{Co(II)}) < k_2(\text{Ni(II)}) < k_2(\text{Cd(II)})$ (Sil III)

$k_2(\text{Cu(II)}) < k_2(\text{Zn(II)}) < k_2(\text{Co(II)}) < k_2(\text{Ni(II)}) < k_2(\text{Cd(II)})$ (Sil IV)

$k_2(\text{Cu(II)}) < k_2(\text{Co(II)}) < k_2(\text{Ni(II)}) < k_2(\text{Zn(II)}) < k_2(\text{Cd(II)})$ (Sil V)

(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, ($m_{\text{сорбента}}=200$ мг, внутренний диаметр концентрирующего патрона 0.4 см). Увеличение скорости (от 2.5 до 6 мл/мин) пропускания раствора в случае использования патрона, заполненного силикагелем с ковалентно иммобилизованным тиосемикарбазидом, снижало степень извлечения всех исследуемых элементов (на ≥ 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 динамической обменной емкости при одновременном присутствии ионов металлов в растворе рассчитанные при $C_0(\text{Me}) = (1 \div 2) \cdot 10^{-6}$ моль/л, pH = 8, $m_{\text{сорбента}}=0.05$ г, скорость пропускания раствора 2.5 мл/мин, составили 7.1, 5.3, 10.2, 17.2 и 17.5 мкМ/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, Cd(II) , Ni(II) – 5–25 мкг, Zn(II) , Cu(II) – 5–50 мкг (50 мг сорбента), пределы обнаружения, рассчитанные по 3S-критерию равны 2.1, 1.2, 3.7, 1.0 и 2.1 мкг/(50 мг сорбента) для Ni(II) , Cu(II) , Cd(II) , Zn(II) , Co(II) соответственно. Оценка возможности определения всех исследуемых металлов в выбранных условиях методом РФА на силикагеле, содержащем ковалентно иммобилизованный тиосемикарбазид, (после осуществления подготовки пробы к анализу согласно ПНД Ф 14.1:2:4.130-98) проведена методом добавки и сравнением с результатами, полученными прямым определением аналитов в исходных образцах методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (Таблица 8).

Таблица 8 – 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	–	–

Автор выражает благодарность доценту кафедры аналитической химии В.В. Коншину за научно-методическую помощь, канд. хим. наук, доценту кафедры аналитической химии Кауновой А.А. и аспиранту Романовскому К.А. за помощь в определении содержания металлов с использованием АЭС-ИСП, ААС.

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 гуанилгидразоами 3- и 4-гидроксibenзальдегидами, 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 гуанилгидразоами 3- и 4-гидроксibenзальдегидов, 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 (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 (6M 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.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Опенько, В.В. Изучение сорбции Co(II), Cd(II), Ni(II), Cu(II) и Zn(II) на силикагеле с ковалентно иммобилизованным 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом / В.В. Опенько, Дж.Н. Коншина, З.А. Темердашев, В.В. Коншин // Известия Вузов. Химия и химическая технология. – 2014. – Т. – №10. – С.57-62
2. Коншина, Дж.Н. Силикагель с ковалентно иммобилизованным тиосемикарбазидом для твердофазного концентрирования ртути / Дж.Н. Коншина, В.В. Опенько, З.А. Темердашев, В.В. Коншин, К.А. Романовский // Аналитика и контроль. – 2014. – Т. – №4. – С.411-417
3. Патент № 2520099 (РФ) Способ получения сорбционного материала на основе силикагеля с иммобилизованной формазановой функциональной группой // Бюл. 2014 № 17.
4. Опенько, В.В. Сорбционные характеристики силикагеля с иммобилизованным тиосемикарбазоном 3-гидроксибензальдегида [Электронный ресурс] / В.В. Опенько, Дж.Н. Коншина, В.В. Коншин // Ломоносов-2013: материалы XX международной молодежной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. – Москва. – 2013. – Режим доступа: http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2013/structure_31_2_341.htm
5. Опенько, В.В. Силикагель с иммобилизованным 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом для извлечения тяжелых металлов в аналитических целях / В.В. Опенько, Н.Г. Дудко, Дж.Н. Коншина, В.В. Коншин // Химия и химическое образование XXI века: сборник материалов II Всероссийской студенческой конференции с международным участием, посвященной 50-летию факультета химии РГПУ им. А.И. Герцена и 100-летию со дня рождения профессора В.В. Перекалина. – Санкт-Петербург. – 2013. – С.74
6. Опенько, В.В. Получение силикагеля с ковалентно иммобилизованным 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом / В.В. Опенько, Дж.Н. Коншина, В.В. Коншин // Молодежь и наука на севере: материалы докладов II Всероссийской (XVII) молодежной научной конференции. – Сыктывкар. – 2013. – С.46
7. Опенько, В.В. Получение силикагеля с ковалентно иммобилизованным тиосемикарбазоном 3-гидроксибензальдегида / В.В. Опенько, Дж.Н. Коншина, В.В. Коншин // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: тезисы докладов XXIII Российской молодежной научной конференции «». – Екатеринбург. – 2013. – С.118
8. Коншина, Дж.Н. Сорбционно-кинетические характеристики хелатного сорбента на основе силикагеля, модифицированного тиосемикарбазоном 3-гидроксибензальдегида / Дж.Н. Коншина, З.А. Темердашев, В.В. Опенько, В.В. Коншин // Второй съезд аналитиков России: материалы. – Москва. – 2013. – С. 266

9. Опенько, В.В. Сорбция палладия (II) на силикагеле с иммобилизованным тиосемикарбазоном 3-гидроксибензальдегида / В.В. Опенько, Дж.Н. Коншина, В.В. Коншин // XX международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов: сборник тезисов. – Красноярск. – 2013. – С.210
10. Опенько, В.В. Новые материалы для сорбционно-рентгенофлуоресцентного определения тяжелых металлов / В.В. Опенько, Дж.Н. Коншина, В.В. Коншин // Менделеев-2014: тезисы докладов VIII всероссийской конференции с международным участием молодых ученых по химии. – Санкт-Петербург. – 2014. – С.313
11. Опенько, В.В. Концентрирование и детектирование Hg(II) на силикагеле с ковалентно иммобилизованным тиосемикарбазоном 3-гидроксибензальдегида / В.В. Опенько, Дж.Н. Коншина, В.В. Коншин // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: тезисы докладов XXIV Российской молодежной научной конференции, посвященной 170-летию открытия химического элемента *рутений*. Екатеринбург. – 2014. – С.137
12. Опенько, В.В. Равновесно-кинетические характеристики силикагелей, модифицированных тиосемикарбазидом и тиосемикарбазонами 3- и 4-гидроксибензальдегидов / В.В. Опенько, Дж.Н. Коншина, В.В. Коншин, З.А. Темердашев // Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии: материалы IV Всероссийского симпозиума с международным участием. Краснодар. – 2014. – С. 58

Подписано в печать . Формат 60x84 1/16
Печать трафаретная. Бумага тип. № 1.
Усл. печ. л. 1,5. Тираж 100 экз. Заказ №
350040 г. Краснодар, ул. Ставропольская № 149.
Центр “Универсервис”, тел. 219-95-51