

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541.183.24

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ
С 8-ОКСИХИНОЛИНОМ, ХИМИЧЕСКИ ЗАКРЕПЛЕННЫМ
НА ПОВЕРХНОСТИ КОМПОЗИТА СИЛИКАГЕЛЬ–ПОЛИАНИЛИН

© 2013 г. Е. В. Рябченко*, Э. С. Яновская*, В. А. Тертых**, О. Ю. Кичкирук***

* Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко, Украина

** Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины, Киев

*** Житомирский государственный университет им. И. Франко, Украина

E-mail: kattya-ryabchenko@yandex.ru

Поступила в редакцию 24.01.2012 г.

Исследованы комплексообразующие свойства композита силикагель–полианилин с ковалентно закрепленным посредством реакции Манниха 8-оксихинолином по отношению к ионам Pb(II), Cd(II), Cu(II), Ni(II), Co(II), Al(III), Fe(III) и Mo(VI). Полученный адсорбент имеет высокую сорбционную емкость и удовлетворительные кинетические характеристики, что позволяет использовать его для выделения или предконцентрирования ионов переходных металлов. Из анализа электронных спектров диффузного отражения и соответствующих изотерм адсорбции получены данные о составе и строении комплексов исследованных металлов с иммобилизованным на поверхности композита 8-оксихинолином.

DOI: 10.7868/S0044457X1303015X

Композиционные материалы на основе неорганических оксидов и полианилина отличаются простотой синтеза, относительно низкой себестоимостью, интересными полифункциональными свойствами [1, 2]. Благодаря этим особенностям такие композиционные материалы могут применяться для создания чувствительных сенсоров [3], катализаторов [4], антикоррозионных покрытий [5], стационарных фаз для хроматографии и адсорбентов [6]. Ранее нами было установлено, что полианилин (ПАн), *in situ* иммобилизованный на поверхности частиц природных минералов разной химической природы (украинской сапонитовой глины, карельского шунгита и сокирницкого клиноптилолита) и кремнеземов, является хорошим ионообменником, за счет чего проявляет высокую адсорбционную активность по отношению к анионам неметаллов и поливалентных металлов, например Cr(VI), Mo(VI), W(VI), P(V) и As(V) [7–9]. Вместе с тем комплексообразующие свойства *in situ* модифицированного полианилином силикагеля по отношению к катионам переходных металлов выражены значительно слабее [10]. Однако наличие групп –NH– в иммобилизованном полианилине можно использовать для закрепления на поверхности композита реагентов, обладающих выраженными комплексообразующими свойствами, например оксина. Для этой цели можно применить реакцию

аминометилирования. Реакция Манниха с успехом использовалась ранее для иммобилизации ряда соединений с подвижным атомом водорода, в том числе и реагентов фенольного типа [11].

В настоящей работе осуществлен синтез композита силикагель–полианилин (СГ–ПАн) с иммобилизованным с помощью реакции аминометилирования 8-оксихинолином и изучены процессы комплексообразования полученного адсорбента по отношению к катионам переходных металлов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Композит с иммобилизованным 8-оксихинолином получали в две стадии. На первой стадии путем окислительной полимеризации анилина пероксодисульфатом аммония в 1.2 М соляной кислоте на протяжении суток осуществляли *in situ* модификацию силикагеля полианилином аналогично [10]. В качестве носителя использовали силикагель с удельной поверхностью 256 м²/г и диаметром частиц 0.1–0.2 мм. Согласно данным [12, 13], при избранных условиях синтеза и соотношениях концентраций реагентов полианилин на поверхности кремнезема фиксируется в виде эмеральдинового основания.

На второй стадии проводили химическое закрепление 8-оксихинолина на поверхности композита СГ–ПАн с помощью реакции Манниха,

используя в качестве метилирующего реагента параформальдегид [14, 15]. Для синтеза 8-оксихинолин брали из расчета 0.5 ммоль на каждый грамм СГ–ПАН. Схематическое строение поверхностного слоя полученного адсорбента и его разнотетрамерного комплекса с ионами Cu(II) представлено ниже по тексту.

Исходные растворы металлов готовили растворением точных навесок следующих солей (ч.д.а.): $ZnCl_2$, $Pb(NO_3)_2$, $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Al(NO_3)_3$ и $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ с подкислением растворов соответствующими кислотами во избежание гидролиза. Концентрации металлов в исходных растворах уточняли титриметрически. Рабочие растворы нужной концентрации готовили разбавлением исходных растворов бидистиллированной водой.

Процессы адсорбции изучали в статическом режиме с массой сорбента 0.1 г и объемом рабочих растворов 25 см³. pH рабочих растворов поддерживали добавлением соответствующих буферов, приготовленных из фиксаналов стандартных растворов или аммиачно-ацетатных смесей, и контролировали на иономере И-130 2М.1.

Равновесную концентрацию металлов определяли фотометрически на спектрофотометре СФ-46 с использованием квадратных кювет длиной 1 см согласно следующим методикам: Pb(II), Cd(II), Co(II) и Cu(II) – с 4-(2-пиридилазо)резорцином при длинах волн λ , равных 520, 500, 510 и 490 нм соответственно [16]. Для фотометрического определения концентрации цинка(II) в равновесных растворах использовали методику с мурексидом при $\lambda = 455$ нм, для Fe(III) – реакцию с фенантролином в присутствии восстановителя [14], для Ni(II) – реакцию с диметилглиоксимом, а для Mo(VI) – с аскорбиновой кислотой в серной кислоте и роданидом калия при $\lambda = 470$ нм [16]. Количество адсорбированного металла определяли по разности между содержанием ионов в исходном и равновесном растворах.

Электронные спектры диффузного отражения (ЭСДО) комплексов на поверхности модифицированного силикагеля регистрировали на приборе Spereord M40. ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре Nexus 470 с Фурье-преобразованием.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для подтверждения ковалентной иммобилизации 8-оксихинолина на поверхности СГ–ПАН сравнивали ИК-спектры синтезированного адсорбента, композита СГ–ПАН и 8-оксихинолина. В ИК-спектре полученного адсорбента в областях

ниже 1250 и выше 3600 см⁻¹ наблюдаются интенсивные полосы поглощения остова и гидратного покрова кремнезема, что затрудняет идентификацию некоторых функциональных групп иммобилизованного оксина. Вместе с тем новую полосу $\nu(C-N)$ в области 3000 см⁻¹ в спектре адсорбента можно идентифицировать достаточно надежно. Наиболее информативной для подтверждения присутствия оксина в модифицирующем слое является область 1000–1700 см⁻¹. По сравнению с композитом СГ–ПАН в спектре полученного адсорбента можно отметить усиление интенсивности полос поглощения при 1380, 1440 и 1470 см⁻¹, которые отвечают скелетным колебаниям ароматических колец. Кроме того, при 1635 см⁻¹ проявляется интенсивная полоса поглощения, характерная для $\nu(C=N)$ и $\delta(O-H)$ молекул 8-оксихинолина. Наличие в спектре адсорбента серии полос в области 1380–1470 см⁻¹, отвечающих скелетным колебаниям группы $-CH_2-N=$ [17], подтверждает закрепление 8-оксихинолина по $-NH-$ группам нанесенного на силикагель полианилина.

По данным компьютерной обработки ТГ-кривых композита СГ–ПАН и адсорбента с иммобилизованным оксином, концентрация связавшегося с поверхностью 8-оксихинолина составляет 0.32 ммоль/г. С учетом концентрации реагента, первоначально взятого для иммобилизации, выход реакции аминотетирования составляет 63%.

Поскольку перед адсорбцией к рабочим растворам солей металлов добавляли стандартные буферные растворы различной химической природы, в исходных растворах формировались координационные сферы металлов, в которых, в зависимости от состава буфера, доминировали аква-, amino-, цитратные, хлоридные или другие лиганды (табл. 1). При этом адсорбция осуществлялась за счет вхождения привитых молекул 8-оксихинолина в первичные координационные сферы металлов с образованием на поверхности разнотетрамерных комплексов.

Зависимость степени извлечения ионов исследованных металлов композитом СГ–ПАН с химически привитым 8-оксихинолином от pH и химического состава исходной среды показана в табл. 1 и 2. Как следует из этих таблиц, полученный адсорбент, в отличие от исходного композиционного материала, проявляет высокую адсорбционную активность по отношению к микроколичествам катионов переходных металлов, количественно извлекая ионы Al(III) и Fe(III) в слабокислотной области и более чем на 95% сорбируя ионы Cu(II), Cd(II), Pb(II) и Mo(VI) в кислой и слабокислой среде.

Таблица 1. Максимальные значения степени сорбции (%) ионов металлов композитом СГ–ПАН с привитым 8-оксихинолином в зависимости от pH и химического состава буферного раствора. Условия эксперимента: статический режим, масса адсорбента 0.1 г, масса металла в исходном растворе 100 мкг, время адсорбции 24 ч

Ион металла	pH среды	Химический состав буфера	Доминирующие комплексы металлов в исходных растворах	Степень сорбции, %
Zn(II)	6.8	KH_2PO_4 и Na_2HPO_4 (фосфатный)	$[\text{Zn}(\text{HPO}_4)_4]^{6-}$	66.25
Al(III)	6.8	KH_2PO_4 и Na_2HPO_4 (фосфатный)	$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	99.99
Fe(III)	4.0	$\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ и $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ (тарtratный)	$[\text{Fe}(\text{COO})_4(\text{OH})_4]^{5-}$	99.99
	6.8	KH_2PO_4 и Na_2HPO_4 (фосфатный)	$[\text{Fe}(\text{HPO}_4)_4]^{5-}$	99.99
Cu(II)	4.0	$\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ и $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ (тарtratный)	$[\text{Cu}(\text{COO})_2(\text{OH})_2]^{2-}$	99.00
Cd(II)	1.0	HCl (1 М соляная кислота)	$[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	96.83
Ni(II)	7.0	H_2O (дист. вода)	$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$	80.48
Pb(II)	1.0	HCl (1 М соляная кислота)	$[\text{PbCl}_4]^{2-}$	97.79
Co(II)	6.8	KH_2PO_4 и Na_2HPO_4 (фосфатный)	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$	91.67
Mo(VI)	4.0	$\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ и $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ (тарtratный)	MoO_4^{2-} $[\text{Mo}_6\text{O}_{21}]^{6-}$ $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$	98.55

Таблица 2. Зависимость степени сорбции (%) ионов металлов композитом СГ–ПАН с привитым 8-оксихинолином от pH среды. Условия эксперимента: статический режим, масса адсорбента 0.1 г, масса металла в исходном растворе 100 мкг, время адсорбции 24 ч

pH	Степень сорбции, %								
	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Mo ⁶⁺	Al ³⁺	Zn ²⁺	Cu ²⁺	Fe ³⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺
1.0	97.79	96.83	89.78	87.64	0	98.63	66.00	42.55	15.15
1.7	77.36	—	91.30	98.54	0	98.85	—	—	15.15
4.0	78.84	52.03	98.55	0	0	99.00	99.99	55.81	41.87
6.8	98.46	80.34	86.91	99.99	99.99	85.84	99.99	91.67	53.75
7.0	90.71	85.59	94.00	97.06	97.20	91.58	60.00	77.9	80.48
8.0	75.21	85.17	91.30	94.20	10.00	87.64	60.00	68.43	50.78
9.1	85.11	84.92	81.85	95.79	75.00	91.13	89.90	97.6	38.9

Полученные зависимости сорбции ионов переходных металлов от кислотности среды выгодно отличаются от зависимостей сорбции этих катионов поверхностью силикагеля с закрепленным 8-оксихинолином [14, 15] прежде всего высокой степенью извлечения высокотоксичных металлов в кислотной области pH.

Результаты исследований кинетики сорбции ионов переходных металлов на поверхности СГ–ПАН с химически привитым 8-оксихинолином при оптимальных значениях кислотности среды показаны на рис. 1, 2. При этом наилучшие кинетические характеристики синтезированный адсорбент проявляет по отношению к высокоток-

сичным ионам Pb(II) и Cd(II), максимально извлекая их на протяжении нескольких минут контакта (рис. 1, кривые 1, 2). Максимальное извлечение ионов меди(II) и молибдена(VI) происходит только через сутки контакта раствора с адсорбентом (табл. 1; рис. 1, кривые 3, 4). Полученные данные могут косвенно свидетельствовать в пользу комплексообразующего механизма адсорбции, так как при ионообменном механизме твердофазное извлечение молибдат-ионов происходит практически мгновенно [8, 9].

Сравнение данных, приведенных в табл. 1 и на рис. 2, свидетельствует о том, что среди ионов подгруппы железа наилучшие кинетические по-

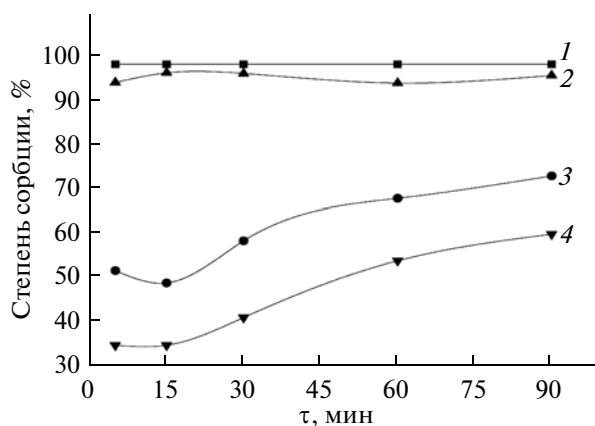


Рис. 1. Зависимость степени сорбции ионов токсичных металлов на поверхности СГ–ПАН с закрепленным 8-оксихинолином от времени контакта в статическом режиме: 1 – Pb(II), pH 1.0; 2 – Cd(II), pH 1.0; 3 – Mo(VI), pH 4.0; 4 – Cu(II), pH 4.0.

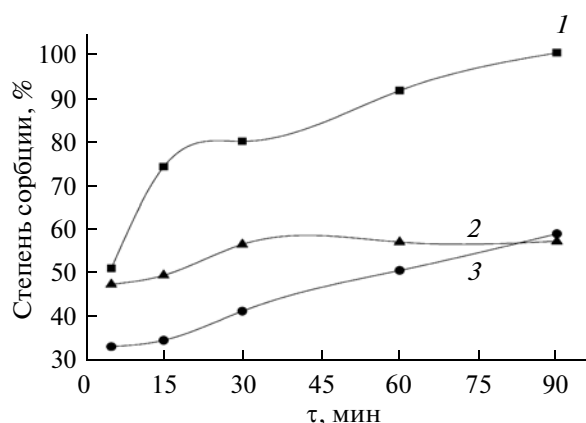


Рис. 2. Зависимость степени сорбции ионов металлов подгруппы железа на поверхности СГ–ПАН с закрепленным 8-оксихинолином от времени контакта в статическом режиме: 1 – Fe(III), pH 4.0; 2 – Ni(II), pH 7.0; 3 – Co(II), pH 6.8.

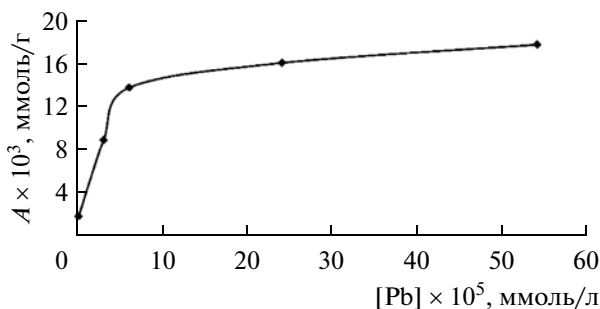


Рис. 3. Изотерма адсорбции Pb(II) на СГ–ПАН с закрепленным 8-оксихинолином. Условия эксперимента: масса адсорбента 0.1 г, объем растворов 25 мл, статический режим, время контакта 24 ч, pH 1.0.

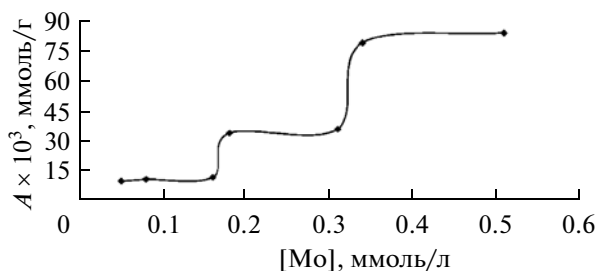


Рис. 4. Изотерма адсорбции Mo(VI) на СГ–ПАН с закрепленным 8-оксихинолином. Условия эксперимента: масса адсорбента 0.1 г, объем растворов 25 мл, статический режим, время контакта 24 ч, pH 4.0.

казатели модифицированный оксидом композит проявляет по отношению к ионам Fe(III), максимально извлекая их начиная с 90 мин контакта (рис. 2, кривая 1). Степень сорбции ионов Ni(II) и Co(II) постепенно возрастает со временем и достигает максимума только через сутки контакта раствора с адсорбентом (табл. 1; рис. 2, кривые 2, 3).

Возможный состав комплексов ионов переходных металлов с 8-оксихинолином, химически закрепленным на поверхности композита СГ–ПАН, оценивали путем определения степени сорбции этих ионов при различных начальных концентрациях в растворе, построения изотерм сорбции и расчета максимального значения сорбционной емкости полученного адсорбента по отношению к каждому иону.

Полученные изотермы сорбции Cu(II), Cd(II), Pb(II) (рис. 3), Co(II), Ni(II) и Al(III), согласно

классификации Гильса, принадлежат к L2 типу [19]. Изотерма Mo(VI) имеет ступенчатый характер (рис. 4), что отражает, на наш взгляд, участие в комплексообразовании различных ионов Mo(VI) (MoO_4^{2-} , $[\text{Mo}_6\text{O}_{21}]^{6-}$, $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$), существующих в исходном растворе при оптимальных условиях сорбции (pH 4). Так, возрастание сорбционной емкости на последнем участке изотермы сопровождается увеличением сорбционной емкости по сравнению с первым изгибом изотермы в 7 раз (рис. 4), что может свидетельствовать о твердофазной экстракции при малых исходных концентрациях Mo(VI) в основном ионов MoO_4^{2-} , а при дальнейшем увеличении исходной концентрации – преимущественно в виде комплексных анионов.

Полученные изотермы позволили однозначно определить максимальную сорбционную емкость полученного адсорбента по отношению к исследуемым ионам.

Таблица 3. Сорбционная емкость исходного и модифицированного 8-оксихинолином композиционного материала силикагель–полианилин по отношению к ионам переходных металлов

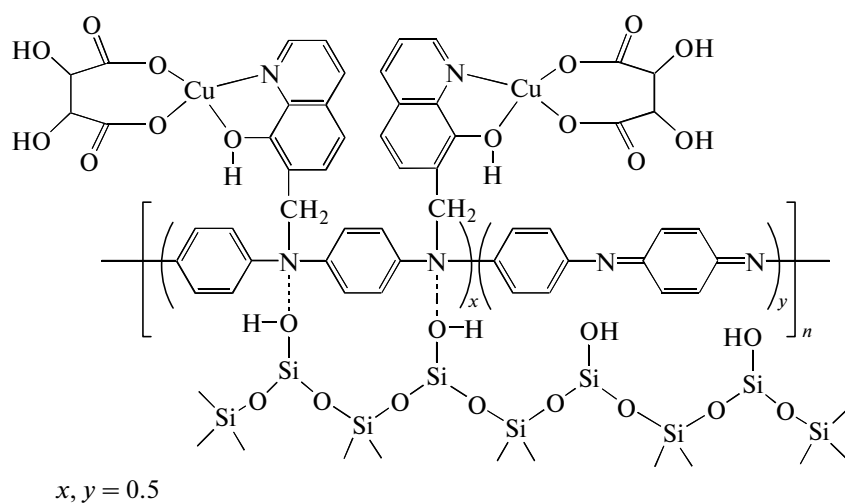
Ион	рН	Сорбционная емкость исходного композита СГ–ПАН		Сорбционная емкость СГ–ПАН с закрепленным 8-оксихинолином	
		ммоль/г	мг/г	ммоль/г	мг/г
Al(III)	6.8	–	–	0.36	9.72
Co(II)	6.8	0.01	0.51	0.07	4.13
Mo(VI)	4.0	0.21	20	0.08	7.68
Pb(II)	1.0	0.003	0.62	0.02	4.14
Cu(II)	4.0	0.03	1.92	0.03	1.80
Ni(II)	7.0	0.07	4.37	0.02	1.18

дованным ионам (табл. 3). Как можно видеть из полученных данных, для Al(III), Pb(II), Co(II) сорбционная емкость синтезированного сорбента выше, чем у исходного композиционного материала. Для ионов Cu(II) величины сорбционной емкости данных адсорбентов практически совпадают, а для ионов Ni(II) и Mo(VI) наблюдается снижение сорбционной емкости. В случае ионов Mo(VI) это можно объяснить изменением механизма сорбции с ионообменного на комплексобразующий.

Сравнение полученных результатов с подобными для силикагеля, модифицированного 3-аминопропилтриэтоксисиланом, параформом и 8-оксихинолином [14, 15], показывает, что для ионов Cu(II) и Ni(II) по величинам сорбционной емкости полученные данные совпадают, но для ионов Co(II) сорбционная емкость модифицированного композита примерно в 2 раза ниже. Таким образом, композит СГ–ПАН с химически привитым 8-оксихинолином вполне можно использовать

для твердофазного извлечения и концентрирования микроколичеств ионов Pb(II), Cd(II), Cu(II), Ni(II), Co(II), Al(III), Fe(III) и Mo(VI).

Для определения соотношения металл : 8-оксихинолин в разнолигандных комплексах на поверхности полученного адсорбента для всех исследованных ионов были построены изотермы (при оптимальных значениях рН и времени адсорбции для каждого из металлов) в координатах C_M^K/C_{8-ox} от C_M^0/C_{8-ox} , где C_M^0 – исходная концентрация ионов металла в растворе, C_M^K – концентрация ионов металла на поверхности, C_{8-ox} – содержание закрепленного на поверхности 8-оксихинолина. Пример такой изотермы для ионов Cu(II) показан на рис. 5. Как следует из рисунка, соотношение $C_{Cu}^K : C_{8-ox}$ в области насыщения поверхности адсорбента металлом равняется 1 : 1, что соответствует следующему строению разнолигандных комплексов Cu(II) на поверхности при рН 4:



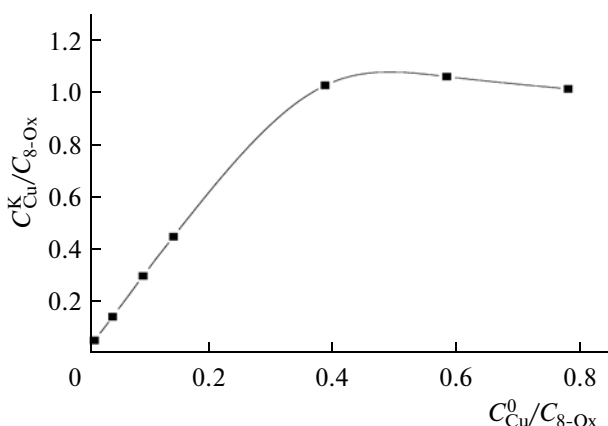


Рис. 5. Изотерма адсорбции Cu(II) на СГ–ПАН с закрепленным 8-оксихинолином. Условия эксперимента: масса адсорбента 0.1 г, объем растворов 25 мл, статический режим, время контакта 24 ч, рН 4.0.

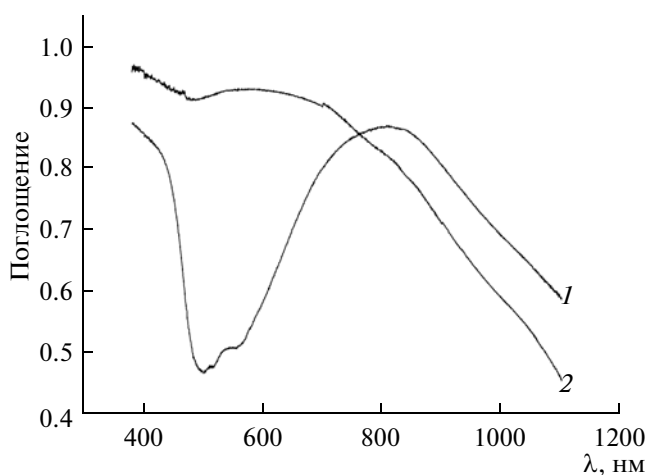


Рис. 6. Электронные спектры диффузного отражения СГ–ПАН с закрепленным 8-оксихинолином (1) и комплексов с Zn(II) на поверхности адсорбента (2).

Соотношение $C_{Mo}^K : C_{8-Ox}$ на горизонтальном участке изотермы составляет 1 : 4 и хорошо коррелирует с комплексообразующими свойствами ионов Mo(VI).

Для выяснения строения поверхностных комплексов металлов были исследованы ЭСДО образцов адсорбента, содержащих 100 мкг каждого из исследованных металлов. На рис. 6 показан пример ЭСДО для поверхностных комплексов с ионами Zn(II), пересчитанный на поглощение. Полученные ЭСДО для поверхностных комплексов с другими исследованными металлами подобны данному. Как видно из рис. 6, в спектре комплекса Zn(II) на поверхности модифицированного композита наблюдаются полосы поглощения в обла-

сти 380–400 нм, более интенсивные, чем у самого адсорбента, которые характерны для оксихинолятов переходных металлов [18]. В области 500–700 нм имеется широкая полоса переноса заряда металл–лиганд. Поскольку у всех металлов эта полоса размыта, можно предположить, что на поверхности существуют наборы несколько отличных по строению разнолигандных комплексов, в состав которых входят молекулы 8-оксихинолина, химически привитого к поверхности композита силикагель–полианилин.

Таким образом, с помощью реакции аминотилирования осуществлена ковалентная иммобилизация 8-оксихинолина на поверхности композиционного материала силикагель–полианилин, что подтверждено методами ИК-спектроскопии и термогравиметрии. Полученный адсорбент, в отличие от исходного композиционного материала, проявляет высокую сорбционную активность по отношению к микроколичествам ионов переходных металлов в кислой и слабокислой среде за счет своих комплексообразующих свойств. Синтезированный адсорбент имеет удовлетворительные кинетические характеристики и высокую сорбционную емкость по отношению к микроколичествам ионов переходных металлов, что делает композит СГ–ПАН с химически привитым 8-оксихинолином перспективным для твердофазного извлечения и концентрирования микроколичеств ионов Pb(II), Cd(II), Cu(II), Ni(II), Co(II), Al(III), Fe(III) и Mo(VI) из водных растворов. Анализ изотерм адсорбции исследованных ионов переходных металлов свидетельствует о том, что соотношение Cu(II) : 8-оксихинолин в комплексах на поверхности составляет 1 : 1, а для комплексов с Mo(VI) – 1 : 4. Исследование строения комплексов адсорбированных переходных металлов методом ЭСДО позволяет предположить, что на поверхности существуют наборы несколько отличных по строению разнолигандных комплексов, в состав которых входят молекулы 8-оксихинолина, химически закрепленные на поверхности композита СГ–ПАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bhadra S., Khastgir D., Singha N.K., Lee J.H. // *Progr. Polym. Sci.* 2009. V. 34. P. 783.
2. Lengalova A., Pavlinek V., Saha P. et al. // *Physica. A.* 2003. V. 321. № 3–4. P. 411.
3. Sotomayor P.T., Raimundo I.M., Zarbin A.J.G. et al. // *Sensors Actuator.* 2001. V. 74. P. 157.
4. Drelinkiewicz A., Stejskal J., Waksmundzka A., Sobczak J.W. // *Synthetic Met.* 2004. V. 140. P. 233.
5. Olad A., Naseri B. // *Progr. Org. Coat.* 2010. V. 67. P. 233.

6. *Minjia H., Chao T., Qunfang Z., Guibin J.* // *J. Chromatogr. A.* 2004. V. 50. P. 257.
7. *Яновська Е.С., Будняк Т.М.* // *Екологія міст та рекреаційних зон: Тез. доповідей та виступів Всеукр. науково-практ. конф. Одеса, 2010.* С. 413.
8. *Будняк Т.М., Яновська Е.С., Тьортих В.А., Кичкирук О.Ю.* // *Вопр. химии и хим. технологии.* 2010. № 5. С. 43.
9. *Будняк Т.М., Яновська Е.С., Тьортих В.А., Вознюк В.І.* // *Доповіді НАН України.* 2011. № 3. С. 141.
10. *Яновська Е.С., Рябченко К.В., Кичкирук О.Ю., Тьортих В.А.* // *Тез. доповідей XVIII Укр. конф. з неорган. хімії за участю закордонних вчених. Харків, 2011.* С. 306.
11. *Tertykh V.A., Yanishpolskii V.V., Panova O.Yu.* // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2000. V. 62. № 2. P. 545.
12. *Вознюк В.І., Тьортих В.А., Янишпольський В.В., Онищенко Ю.К.* // *Хімія, фізика та технологія поверхні.* 2003. Вип. 9. С. 140.
13. *Aboutanos V., Barisci J.N., Kane-Maguire L.A.P., Wallace G.G.* // *Synthetic Met.* 1999. V. 106. P. 89.
14. *Glushchenko O.V., Yanovska E.S., Kichkiruk O.Yu., Tertykh V.A.* // *Functional Mater.* 2006. V. 13. № 2. P. 265.
15. *Yanovska E.S., Glushchenko O.V., Karmanov V.I. et al.* // *Adsorpt. Sci. Technol.* 2006. V. 24. № 3. P. 229.
16. *Марченко З.* *Фотометрическое определение элементов.* М.: Мир, 1971. 502 с.
17. *Наканиси К.* *Инфракрасные спектры и строение органических соединений.* М.: Мир, 1965. 216 с.
18. *Giles C.H., MacEwan T.H., Nakhwa S.N., Smith D.* // *J. Chem. Soc.* 1960. V. 4. P. 3973.
19. *Ливер Э.* *Электронная спектроскопия неорганических соединений.* В 2-х ч. Ч. 2. М.: Мир, 1987. 445 с.