

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ХІМІЇ ПОВЕРХНІ ІМ. О. О. ЧУЙКА

На правах рукопису

КИЧКИРУК ОЛЬГА ЮРІЇВНА

УДК 544.723

**ЗАСТОСУВАННЯ РЕАКЦІЇ АМІНОМЕТИЛЮВАННЯ
ДЛЯ ІММОБІЛІЗАЦІЇ КОМПЛЕКСОТВІРНИХ АНАЛІТИЧНИХ
РЕАГЕНТІВ НА ПОВЕРХНІ КРЕМНЕЗЕМІВ**

01.04.18 - фізика і хімія поверхні

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук

Науковий керівник:
доктор хімічних наук, професор
Тьортих Валентин Анатолійович

Київ - 2008

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	6
ВСТУП.....	7
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ.....	13
1.1. Використання функціональних кремнеземів в аналітичній практиці.....	13
1.2. Методи одержання функціональних органокремнеземів шляхом ковалентного зв'язування реагентів.....	18
1.3. Властивості та використання оксину, ПАР і ПАН - важливих аналітичних реагентів фенольного типу.....	30
Висновки до огляду літератури.....	37
РОЗДІЛ 2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ЕКСПЕРИМЕНТУ.....	41
2.1. Матеріали та об'єкти досліджень.....	41
2.1.1. Кремнеземні матриці та їх властивості.....	41
2.1.2. Реактиви та розчинники.....	41
2.2. Обладнання та методи досліджень.....	43
2.2.1. Фотометричний та атомно-абсорбційний аналіз.....	43
2.2.2. ІЧ-спектроскопія.....	45
2.2.3. Електронна спектроскопія дифузного відбиття.....	45
2.2.4. Спектри ЕПР.....	46
2.2.5. Рентгенофлуоресцентний спектральний метод.....	48
2.2.6. Титриметричний аналіз.....	49
2.2.7. Вимірювання рН розчинів	50
РОЗДІЛ 3. ВЛАСТИВОСТІ КРЕМНЕЗЕМІВ З ХІМІЧНО ПРИЩЕПЛЕНИМ 8-ОКСИХІНОЛІНОМ.....	51
3.1. Використання реакції Манніха в твердофазному синтезі.....	51
3.1.1. Вплив співвідношення компонентів синтезу.....	52
3.1.2. Вплив природи альдегіду на ступінь закріплення органічних реагентів.....	54

3.2. Дослідження фізико-хімічних властивостей модифікованих адсорбентів.....	54
3.2.1. ІЧ-спектри модифікованих кремнеземів.....	54
3.2.2. Визначення концентрації прищеплених органічних реагентів.....	56
3.3. Дослідження сорбційних властивостей модифікованого кремнезему щодо іонів токсичних металів.....	57
3.3.1. Швидкість встановлення сорбційної рівноваги.....	57
3.3.2. Визначення концентрацій іонів металів.....	59
3.3.3. Залежність ступеня адсорбції від рН розчину	60
3.3.4. Ізотерми адсорбції.....	62
3.3.5. Встановлення динамічної сорбційної ємності модифікованих сорбентів	64
3.3.6. Концентрування іонів металів.....	66
3.3.7. Сорбційні властивості силікагелю з ковалентно закріпленим оксином щодо іонів токсичних металів у динамічному режимі.....	67
3.4. Дослідження будови комплексів міді(II) з ковалентно закріпленим 8-оксихіноліном.....	70
3.5. Розробка основ сорбційно-рентгенофлуоресцентного визначення деяких токсичних металів у природних об'єктах з передконцентруванням на силікагелі з ковалентно закріпленим 8-оксихіноліном.....	72
3.5.1. Особливості сумісного сорбційно-рентгенофлуоресцентного аналізу Pb(II), Cd(II), Zn(II), Cu(II) та Mo(VI).....	74
3.5.2. Вплив інших важких металів на інтенсивність характеристичного рентгеновського випромінювання молібдену(VI).....	76
3.5.3. Вплив інших важких металів на інтенсивність	

характеристичного рентгенівського випромінювання цинку(II).....	78
Висновки до розділу.....	81
РОЗДІЛ 4. ВЛАСТИВОСТІ КРЕМНЕЗЕМІВ З ХІМІЧНО ПРИЩЕПЛЕНИМ 4-(2-ПІРИДИЛАЗО)РЕЗОРЦИНОМ.....	83
4.1. Синтез модифікованих кремнеземів.....	83
4.2. Дослідження фізико-хімічних властивостей адсорбентів з прищепленим ПАР.....	84
4.2.1. ІЧ-спектри хімічно модифікованих адсорбентів.....	84
4.2.2. Визначення вмісту прищепленого органічного реагенту.....	86
4.3. Дослідження сорбційних властивостей кремнезему з ковалентно закріпленими молекулами ПАР щодо іонів токсичних металів.....	87
4.3.1. Залежність ступеня адсорбції від рН розчину.....	87
4.3.2. Дослідження кінетики сорбції іонів металів	89
4.3.3. Визначення концентрацій іонів металів.....	90
4.3.4. Ізотерми адсорбції.....	90
4.3.5. Сорбційні властивості силікагелю з ковалентно закріпленим ПАР щодо іонів Pb(II), Cd(II) та Hg(II) у динамічному режимі.....	91
4.4. Дослідження будови комплексів міді(II) з ковалентно закріпленим ПАР.....	94
4.5. Розробка основ сорбційно-рентгенофлуоресцентного визначення мікрокількостей Pb(II), Cd(II) та Hg(II) з передконцентруванням на силікагелі з ковалентно закріпленим 4-(2-піридилазо)резорцином.....	97
4.5.1. Вивчення процесів взаємного впливу при рентгенофлуоресцентному визначенні Pb(II), Cd(II) та Hg(II).....	98
4.5.2. Сорбційно-рентгенофлуоресцентне визначення мікрокількостей Pb(II), Cd(II) та Hg(II) у воді р. Либідь та	

Дніпро.....	108
Висновки до розділу.....	111
РОЗДІЛ 5. ВЛАСТИВОСТІ КРЕМНЕЗЕМІВ З ХІМІЧНО ПРИЩЕПЛЕНИМ 1-(2-ПІРИДИЛАЗО)-2-НАФТОЛОМ.....	113
5.1. Синтез модифікованих кремнеземів за одностадійною реакцією амінометилування.....	113
5.2. Дослідження фізико-хімічних властивостей адсорбентів, модифікованих 1-(2-піридилазо)-2-нафтолом.....	114
5.2.1. ІЧ - спектри хімічно модифікованих адсорбентів.....	114
5.2.2. Визначення вмісту прищепленого органічного реагенту.....	115
5.3. Дослідження сорбційних властивостей кремнезему з ковалентно закріпленим 1-(2-піридилазо)-2-нафтолом щодо іонів токсичних металів.....	117
5.3.1. Залежність ступеня адсорбції від рН розчину.....	117
5.3.2. Дослідження кінетики сорбції іонів металів.....	118
5.3.3. Ізотерми адсорбції.....	119
5.4. Дослідження будови комплексів іонів металів з 1-(2-піридилазо)-2-нафтолом, ковалентно закріпленим на поверхні силікагелю.....	121
Висновки до розділу.....	125
ОСНОВНІ ВИСНОВКИ.....	126
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	128

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

АПТЕС - 3-амінопропілтриетоксисилан

ДФПГ - дифенілпікрілгідразил

КХМК - комплексотвірні хімічно модифіковані кремнеземи

Merck-8ox - силікагель Merck, модифікований 8-оксихіноліном

Merck-ПАН - силікагель Merck, модифікований 1-(2-піридилазо)-2-нафтолом

Merck -ПАР - силікагель Merck, модифікований 4-(2-піридилазо)резорцином

8-ox - 8-оксихінолін

ПАР - 4-(2-піридилазо)резорцин

ПАН - 1-(2-піридилазо)-2-нафтол

РЗЕ - рідкісноземельні елементи

СГ-NH₂ - силікагель Chemapol, модифікований аміногрупами

СГ-8ox - силікагель Chemapol, модифікований 8-оксихіноліном

СГ-ПАР - силікагель Chemapol, модифікований 4-(2-піридилазо)резорцином

СГ-ПАН - силікагель Chemapol, модифікований 1-(2-піридилазо)-2-нафтолом

СХ-8ox - силохром, модифікований 8-оксихіноліном

СХ-ПАН - силохром, модифікований 1-(2-піридилазо)-2-нафтолом

СХ-ПАР - силохром, модифікований 4-(2-піридилазо)резорцином

ВСТУП

Актуальність теми.

Імобілізація на поверхні кремнеземів комплексоутворювачів і аналітичних реагентів, металокомплексних каталізаторів надає ряд переваг, зокрема зручність роботи з гетерогенними препаратами, можливість багаторазового використання та здійснення автоматизації відповідного адсорбційного або каталітичного процесу.

Попереднє концентрування аналітів із використанням специфічних реагентів, закріплених на поверхні носіїв (твердофазна екстракція), набуло особливо важливого значення при розробці методів експрес-моніторингу промислових і природних об'єктів, оскільки в таких пробах часто містяться досить низькі концентрації досліджуваних катіонів. При розробці методів переведення аналітичних реагентів у гетерогенний стан дуже важливо, щоб у результаті ковалентного зв'язку центрів поверхні з функціональними групами реагента властивості останнього по можливості не змінювалися. 8-оксихінолін (оксин), 1-(2-піридилазо)-2-нафтол (ПАН) та 4-(2-піридилазо)резорцин (ПАР) і гетерогенні препарати на їх основі є важливими реагентами, що широко застосовуються для визначення багатьох катіонів у розчинах і відіграють важливу роль в аналітичній практиці. Проте розроблені до цього часу методи хімічного прищеплення цих сполук до поверхні кремнеземів характеризуються багатостадійністю, довготривалістю, низьким вмістом закріплених функціональних груп і часто супроводжуються побічними процесами.

В останні роки увагу дослідників привернула можливість імобілізації аналітичних реагентів фенольного типу на поверхні аміновмісних модифікованих кремнеземів за допомогою значно простішого і менш трудомісткого процесу, а саме реакції амінометилування (реакції Манніха). Проте, особливості цієї реакції, оптимальні співвідношення компонентів синтезу, адсорбційні властивості одержаних таким шляхом модифікованих кремнеземів вивчено недостатньо, не досліджено також і можливість

здійснення реакції амінометилування в одну стадію. Тому актуальною задачею є здійснення одностадійної реакції амінометилування для закріплення на поверхні кремнезему оксину, ПАР та ПАН, дослідження особливостей цієї реакції, адсорбційних характеристик кремнеземів з ковалентно закріпленими реагентами щодо іонів металів, будови поверхневих комплексів з іонами металів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційну роботу виконано в Інституті хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України у відповідності з планами науково-дослідних робіт за держбюджетними темами: *"Синтез та хімічні перетворення поверхневих структур оксидів кремнію, алюмінію, титану та їхніх композицій"* (№ державної реєстрації 0199U002301), *"Теоретичні дослідження і розробка лікарських композитів з сорбційним механізмом дії і регульованою фармакокінетикою"* (№ державної реєстрації 0199U002299), *"Синтез та використання нових комплексотвірних сорбентів для твердофазної екстракції іонів та молекул"* (№ державної реєстрації 0106U002531).

Мета і задачі дослідження.

Метою роботи є дослідження оптимальних умов проведення реакції амінометилування для ковалентного закріплення на поверхні кремнеземів важливих аналітичних реагентів фенольного типу (оксин, ПАР, ПАН), вивчення адсорбційних властивостей одержаних комплексотвірних сорбентів та їх застосування для передконцентрування й вилучення іонів важких металів з природних та техногенних розчинів.

У відповідності до поставленої мети необхідно було вирішити такі задачі:

- дослідити вплив співвідношення компонентів (реагент, аміновмісний органосилан, альдегід) та природи використаного альдегіду на перебіг одностадійної реакції амінометилування в поверхневому шарі кремнеземів;
- вивчити фізико-хімічні властивості одержаних за реакцією Манніха модифікованих адсорбентів з іммобілізованими оксином, ПАР, ПАН;

- визначити адсорбційні характеристики синтезованих сорбентів щодо іонів металів у статичному та динамічному режимах адсорбції і в залежності від рН середовища;

- застосувати одержані кремнеземи з прищепленими оксином, ПАР і ПАН для передконцентрування іонів металів із водних розчинів та розробити методи безпосереднього визначення металів у фазі адсорбента.

Об'єкти дослідження: силікагелі, макропористий кремнезем - силохром; хімічно модифіковані кремнеземи з ковалентно закріпленими оксином, ПАР, ПАН.

Предмет дослідження: особливості перебігу одностадійної реакції амінометилування при ковалентній іммобілізації оксина, ПАР і ПАН на поверхні кремнеземів; кінетика сорбції і сорбційна ємність одержаних модифікованих кремнеземів щодо іонів токсичних металів; розробка сорбційно-фотометричних та сорбційно-рентгенофлуоресцентних методів аналізу на основі синтезованих сорбентів.

Методи дослідження: ІЧ-спектроскопія для ідентифікації прищеплених до поверхні кремнезему функціональних груп; метод УФ-спектроскопії та титриметричний аналіз для кількісного визначення функціональних груп; фотометричний, атомно-абсорбційний аналіз для визначення концентрацій іонів у рівноважних розчинах; метод електронної спектроскопії дифузного відбиття, ЕПР та рентгенофлуоресцентний спектральний аналіз для дослідження комплексів металів із органічними реагентами на поверхні модифікованих кремнеземів.

Наукова новизна одержаних результатів.

Вперше здійснено одностадійне закріплення на поверхні кремнеземних сорбентів оксину, ПАР, ПАН за допомогою реакції амінометилування. Встановлено, що для синтезу модифікованих адсорбентів оптимальними є такі мольні співвідношення ПАР або оксин : амін : альдегід як 1 : 1 : 2, ПАН : амін : альдегід як 1 : 2 : 4. Крім того, показано, що на кількість прищепленого реагента впливає природа альдегіду.

Дослідження адсорбційних властивостей показали, що синтезовані сорбенти проявляють задовільну кінетику вилучення іонів металів із водних розчинів і мають високу сорбційну ємність щодо іонів металів. Модифіковані кремнеземні адсорбенти з ковалентно прищепленими оксином, ПАР та ПАН кількісно вилучають більшість іонів токсичних металів у нейтральному та слаболужному середовищі.

Методом ЕПР та електронної спектроскопії досліджено структуру комплексів іонів Cu^{2+} із прищепленими реагентами та встановлено, що іони міді на поверхні хімічно модифікованого кремнезему знаходяться у двовалентному стані та, імовірно за все, з оксином утворюються комплекси зі структурою викривленого октаедра, з ПАР - за рахунок координації міді(II) атомами кисню двох гідроксигруп двох молекул ПАР та двох молекул води (або двох гідроксигруп однієї молекули ПАР та чотирьох молекул води), а з молекулами ПАН утворюються переважно плоскоквадратні комплекси, що відповідають чотирикоординатній міді при невисоких концентраціях іонів металу.

Показано можливість багаторазового використання сорбентів на основі силікагелю та силохрому з хімічно закріпленим оксином, зокрема для концентрування іонів Cu^{2+} з ацетатних буферних розчинів. Встановлено можливість рентгенофлуоресцентного визначення слідових кількостей токсичних металів безпосередньо у фазі адсорбента після вилучення іонів металів із розчинів у динамічному режимі адсорбції.

Практичне значення одержаних результатів.

Одержано дані про особливості перебігу реакції Манніха, що можуть бути використані для ковалентного прищеплення інших аналітичних реагентів і активних сполук. Синтезовано адсорбенти, які застосовано для розробки гібридних адсорбційно-спектральних і адсорбційно-рентгенофлуоресцентних методів визначення іонів металів з попереднім їх концентруванням із розчинів. Показано перспективність використання нових модифікованих сорбентів при проведенні аналізів природних і стічних вод.

Особистий внесок здобувача.

Аналіз літературних даних, основний обсяг експериментальних досліджень, обробку одержаних результатів виконано здобувачем особисто. Постановка задачі досліджень, написання статей та формулювання висновків проведено спільно з науковим керівником д.х.н., проф. В.А. Тьортих. Планування експериментів та обговорення результатів відбувалося за участю в.о. старшого наукового співробітника В.В. Янишпольського. Планування експериментів, дослідження та обговорення результатів, пов'язаних із використанням хімічно модифікованих кремнеземів у аналітичній практиці, проведено за участю к.х.н., доцента Е.С. Яновської (Київський національний університет імені Тараса Шевченка). ЕПР-спектри поверхневих комплексів одержано за участі к.х.н. В.А. Кузовенко, О.В. Глущенко, А.Д. Дадашева та Ю.М. Лагоди. Результати досліджень із використанням рентгенофлуоресцентного методу було одержано у співпраці з д.х.н., проф. В.І. Кармановим (Київський національний університет імені Тараса Шевченка).

Апробація результатів дисертації.

Основні результати роботи доповідалися та обговорювалися на: III та X Українсько-Польських симпозиумах "Теоретичне і експериментальне вивчення міжповерхневих явищ та їх технологічне застосування", Львів, 1998 та 2006 р.р.; II Міжнародній конференції "Хімія високоорганізованих сполук і наукові основи нанотехнології", С.-Петербург, Росія, 1998 р.; I Всеросійській конференції "Хімія поверхні і нанотехнології", С.-Петербург-Хілово, Росія, 1999 р.; 28-й Міжнародній конференції з техніки вакуумного мікрозважування (IVMTC²⁸), Київ, 1999 р.; III Всеукраїнській конференції молодих вчених та студентів, Харків, 2005 р.; VI та VII Всеукраїнських конференціях студентів і аспірантів "Сучасні проблеми хімії", Київ, 2005 та 2006 р.р.; Міжнародному конгресі з аналітичної хімії, Москва, Росія, 2006 р.; Міжнародній науковій конференції "Мембранні та сорбційні процеси і технології", Київ, 2007 р., I

Всеукраїнській науковій конференції студентів, аспірантів і молодих учених "Хімічні проблеми сьогодення", Донецьк, 2007 р.

Публікації.

За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 8 статей та тези 11 доповідей на наукових конференціях та симпозіумах.

Структура та обсяг роботи.

Дисертаційна робота складається із вступу, огляду літературних даних (розділ 1), методичної частини (розділ 2), опису одержаних експериментальних результатів (розділи 3-5), висновків та списку використаних джерел (159 найменувань). Матеріали дисертації викладено на 145 сторінках, що містять 36 рисунків та 31 таблицю.

РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

У останні роки розвиток аналітичної хімії відбувається не тільки за рахунок створення нових підходів щодо виявлення і специфічного визначення різноманітних аналітів. Суттєва увага приділяється також розробці ефективних методів попереднього концентрування і селективного вилучення іонів і молекул, із складних сумішей. Розвиток саме цих напрямів тісно пов'язаний із застосуванням різноманітних адсорбентів, зокрема з адсорбованими і хімічно закріпленими на їхній поверхні аналітичними реагентами (твердофазна екстракція). Попереднє концентрування аналітів з використанням відповідних специфічних реагентів, закріплених на поверхні носіїв, набуло особливо важливого значення при розробці методів експрес-моніторингу промислових і природних об'єктів, оскільки в таких пробах часто містяться досить низькі концентрації досліджуваних елементів.

Широкого застосування для вилучення та попереднього концентрування молекул та іонів набули функціональні кремнеземи з хімічно закріпленими комплексотвірними та іонообмінними групами.

1.1. Використання функціональних кремнеземів в аналітичній практиці

Як вже відмічалось, концентрування мікрокількостей елементів, яке передуює подальшому визначенню кількості речовин відповідними фізико-хімічними методами, займає важливе місце в аналітичній хімії.

Відомо, що для переведення сполуки, що визначається, у фазу сорбента застосовують два різні способи:

а) досліджувану речовину або іони спочатку переводять в комплексну сполуку або в іонний асоціат шляхом взаємодії з відповідним органічним або неорганічним реагентом у розчині, а потім здійснюють адсорбцію цих сполук або асоціатів немодифікованим адсорбентом;

б) досліджувану речовину або іони видаляють з розчину специфічним іонітом або адсорбентом, модифікованим відповідним органічним або неорганічним аналітичним реагентом.

Оскільки в другому випадку реагенти, необхідні для утворення комплексної сполуки або іонного асоціату, закріплені на поверхні і практично не переходять з поверхні сорбенту у водну фазу, цей метод вважається "безреагентним" і є більш привабливим при проведенні масових аналізів. Крім того, в багатьох випадках іонна сила розчину в меншій мірі впливає на утворення характерної сполуки в фазі сорбента, ніж це відбувається в розчині [1].

Реакції закріплених на поверхні органічних реагентів з неорганічними іонами, так само, як і в розчині, можуть супроводжуватись зміною кольору, люмінесценції, розчинності, леткості. Це зумовлює постійно зростаючий інтерес до модифікованих адсорбентів, що містять в поверхневому шарі специфічні аналітичні реагенти.

Органічні реагенти можна закріпити на поверхні твердотільної матриці як за рахунок фізичної адсорбції, так і за допомогою ковалентних зв'язків між функціональними групами кремнезему і необхідного аналітичного реагенту. Відповідно до цього розрізняють сорбенти з адсорбованими і хімічно прищепленими органічними реагентами. Перша група сорбентів хоча і відрізняється відносною простотою одержання гетерогенних аналітичних препаратів, проте такі сорбенти характеризуються недостатньою відтворюваністю кількісних аналітичних результатів, оскільки сорбційна ємність цих матеріалів з часом зменшується за рахунок вимивання адсорбційно закріпленого реагенту.

Основними перевагами сорбентів з хімічно іммобілізованими органічними реагентами є їхня вища хімічна і термічна стійкість, здатність до регенерації, що надає можливість багаторазового використання цих матеріалів в аналізі. Оскільки більшість специфічних органічних реагентів є достатньо дорогими препаратами, то переведення їх в гетерогенний стан суттєво зменшує вартість аналізу іонів і молекул. Використання адсорбентів, модифікованих

хромофорними реагентами для сорбційного концентрування з одночасним вимірюванням аналітичного сигналу на поверхні (методи твердофазної спектрофотометрії, спектроскопії дифузного відбиття, рентгенофлуоресцентної спектроскопії), дозволяє значно підвищити чутливість і вибірковість аналізу, зменшити час аналізу, на порядок знизити межі визначення досліджуваних компонентів, спростити використання експрес-аналізу (візуально-тестові методи) [1, 2].

До недоліків хімічно модифікованих адсорбентів в багатьох випадках відноситься працеемність їх синтезу, особливо при використанні багатостадійних процесів, неповноту введення функціональних груп в поверхневі реакції і, як наслідок, поліфункціональність модифікованих сорбентів. Крім того, не виключено, що в результаті хімічної взаємодії активних центрів поверхні з молекулами модифікатору можлива зміна аналітичних властивостей закріпленого реагенту. Хоч і в меншій мірі, ніж для адсорбованих на носіях реагентів, багаторазове використання в аналізі сорбентів з хімічно закріпленими функціональними групами також потребує контролю за вмістом прищеплених молекул реагенту, оскільки внаслідок регенерування розчинами сильних кислот можливе поступове вимивання закріплених груп і зменшення їхньої концентрації на поверхні. Тому необхідність калібрувального контролю при багаторазових аналізах теж можна віднести до недоліків сорбентів з хімічно прищепленими реагентами [3].

Як носії для закріплення аналітичних реагентів найчастіше використовують пористі неорганічні матеріали (оксиди SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2). Значна увага до сорбентів на основі кремнезему зумовлена, зокрема, можливістю варіювання в досить широких межах їх структурних характеристик - питомої поверхні ($S_{\text{пит}}$), діаметру ($d_{\text{п}}$) та об'єму пор ($V_{\text{п}}$), розміру і форми частинок. До інших переваг кремнеземних матриць відноситься механічна, термічна, радіаційна, мікробіологічна стійкість; вони стійкі до дії органічних розчинників, розчинів кислот (за винятком HF), не набухають в воді і органічних розчинниках.

Найбільший інтерес для використання в аналітичній практиці становлять кремнеземні сорбенти, хімічно модифіковані відповідними органічними сполуками (функціональні органокремнеземи) [4]. Природу центрів поверхні кремнеземів вивчено досить глибоко [4-6]. Крім того, для кремнеземів накопичено великий досвід здійснення хімічних перетворень за участю функціональних центрів поверхні [4, 5, 7-9].

Перші підходи до класифікації функціональних органокремнеземів ґрунтувалися на характері хімічної чи адсорбційної взаємодії з адсорбентом або функціональними групами полімерної макромолекули. Так, були виділені органокремнеземи, модифіковані радикалами з кислими функціями ($-\text{RCOOH}$, $-\text{RSO}_3\text{H}$ та інші); кремнеземи, модифіковані радикалами з основними властивостями ($-\text{RNH}_2$, $-\text{RNR}'_2$ та інші); олефінокремнеземи.

Як відомо [10], адсорбенти відрізняються також за характером їх здатності до міжмолекулярних взаємодій, зокрема розрізняють:

- “неспецифічні” адсорбенти - поверхні, що не несуть ні іонів, ні функціональних груп з електронодонорними або електроноакцепторними властивостями, ні π -електронних зв’язків, зокрема графітована сажа, нітрид бору, сульфід металів, полімери з насиченими вуглеводневими і фторовуглеводневими ланцюгами;
- "специфічні" адсорбенти - поверхні, що несуть зосереджені позитивні заряди (наприклад, гідроксильні групи із сильно протонованим воднем) або тверді тіла, на поверхні яких зосереджені негативні заряди.

Хімічно модифіковані кремнеземи можна класифікувати також і по типу зв’язку, що виникає між поверхнею кремнезему і модифікуючим реагентом [11], зокрема:

- в результаті хімічних реакцій у поверхневому шарі кремнезему можливе утворення зв’язків типу $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{C}\equiv$, $\equiv\text{Si}-\text{C}\equiv$, $\equiv\text{Si}-\text{N}=\text{}$, $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ та інші;
- в результаті золь-гель перетворень алкокси- та галогенорганосиланів може відбуватися утворення в поверхневому шарі прищепленого органосилоксанового полімеру.

За структурою прищепленого до поверхні кремнезему модифікуючого шару відрізняють:

- кремнеземи з прищепленим мономолекулярним шаром органічних, неорганічних або елементорганічних сполук;
- кремнеземи з полімерним покриттям, закріпленим хімічно, або за рахунок зшивок між макромолекулами;
- об'ємно-модифіковані кремнеземи, які одержують шляхом гідролітичної поліконденсації кремнійорганічних мономерів.

Модифіковані кремнеземи, які використовуються, наприклад, як носії в хроматографії класифікують на такі категорії [12]:

- носії для обернено-фазової хроматографії (диметилсиліл-, триметилсиліл-, *n*-октилсиліл-, *n*-октадецилсилільні групи);
- носії середньої полярності (3-амінопропілсиліл-, 3-ціанопропілсиліл-, нітрофенілсилільні групи);
- іонообмінні носії, до яких належать кремнеземи з прищепленими органофункціональними радикалами з кислими або основними функціональними групами, здатними до іонного обміну.

Як відмічалось в роботі [4], різні способи класифікації функціональних органокремнеземів мають і свої переваги, і серйозні обмеження.

На сьогоднішній день зручною є класифікація на окремі класи по типу прищепленої функціональної групи, яка надає кремнеземним носіям цінні практичні властивості [4, 7]. Отже, за таким підходом можна виділити органокремнеземи:

- з азотовмісними функціональними групами,
- з кисневмісними функціональними групами,
- з функціональними групами, які містять сірку,
- з фосфоровмісними функціональними групами,
- з функціональними групами, що містять ненасичені вуглець-вуглецеві зв'язки,
- з іншими моно- та поліфункціональними групами (кремнійгідридними, алкільними та іншими).

Така класифікація дозволяє виділити основні класи функціональних органокремнеземів, близьких за хімічним складом і будовою.

До окремої групи важливих сорбентів з іммобілізованими аналітичними реагентами відносять комплексотвірні хімічно модифіковані кремнеземи (КХМК). Такі КХМК зручно класифікувати згідно властивостей лігандів, як це використовують у хімії координаційних сполук [7]. Відповідно до такої класифікації розглядають КХМК, що зв'язують іони металу:

- за рахунок утворення зв'язку за донорно-акцепторним механізмом (кремнеземи з функціональними групами, що містять азот, кисень, сірку, фосфор);
- за іонообмінним механізмом на першій стадії утворення комплексу (кремнеземи з прищепленими іонообмінними групами);
- за рахунок утворення комплексів з переносом заряду (КХМК, що здатні утворювати π -комплекси з металами і з органічними сполуками);
- за рахунок утворення асоціатів по механізму "гість-хазяїн" (наприклад, із закріпленими на поверхні циклодекстринами, що сполучають хелатотвірні й унікальні просторові властивості прищепленої сполуки).

Безумовно, подібні підходи до класифікації функціональних органокремнеземів будуть розширятися, доповнюватися і уточнюватися по мірі одержання нових експериментальних даних.

Способи направленої зміни хіміко-аналітичних властивостей сорбентів шляхом модифікації їх різноманітними реагентами можуть бути засновані як на адсорбційній взаємодії аналітичного реагента з поверхнею матриці за рахунок електростатичних або вандерваальсових сил, так і на ковалентній взаємодії з утворенням поверхневих сполук, що містять функціональні групи прищепленого реагента (хімічне модифікування).

1.2. Методи одержання функціональних органокремнеземів шляхом ковалентного зв'язування реагентів

В більшості випадків внаслідок хімічного модифікування поверхні утворюється ковалентний зв'язок між поверхнею кремнезему і шаром

прищеплених груп. Шляхом хімічного модифікування поверхні кремнеземів досягається спрямована зміна їх сорбційних, хімічних, каталітичних та інших властивостей. Хімічні реакції за участю центрів поверхні, хоча і мають спільні риси із загальними закономірностями, відповідно до яких відбуваються хімічні процеси у розчинах [4], проте мають і свої особливості. Ефективність хімічних реакцій визначається активністю центрів поверхні й реакційною здатністю модифікуючого реагенту, а також доступністю центрів поверхні для хімічної взаємодії. Можливість ковалентного закріплення органічних сполук на кремнеземі обумовлена, переважно, наявністю на його поверхні силанольних груп $\equiv \text{Si-OH}$. Також вступати у взаємодію з молекулами модифікатора можуть і менш реакційноздатні силоксанові групи $\equiv \text{Si-O-Si} \equiv$ [4].

Серед широкого вибору носіїв для хімічного модифікування перевагу надають найкраще вивченому кремнезему.

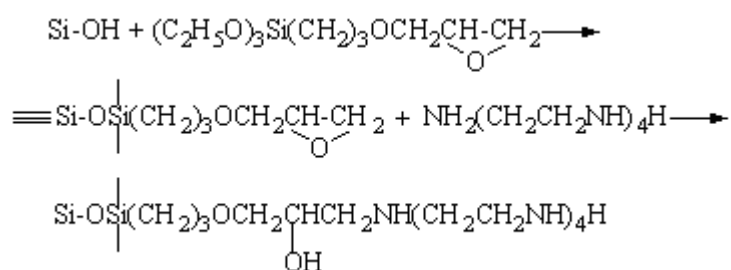
Встановлено [7], що стан поверхні кремнезема (наявність домішок і адсорбційної води, ступінь гідроксилювання, ступінь гідратації, геометрична і пориста структура) та умови синтезу чинять суттєвий вплив не лише на хімічні реакції, але й на концентрацію прищеплених органічних груп, моно- або поліфункціональний характер поверхневого шару. Реакції на поверхні кремнезема, особливо при використанні пористих носіїв, характеризуються дифузійними обмеженнями, що обумовлює, на відміну від реакцій в розчині, невисокий вихід кінцевого продукту.

Ковалентне закріплення органічних і комплексотвірних сполук найчастіше проводять шляхом обробки поверхні кремнезема відповідними кремнійорганічними сполуками. У результаті реакції галоген-, алкоксисиланів і органосилазанів з силанольними групами поверхні кремнезема утворюються гідролітично стабільні зв'язки $\equiv \text{Si}_{\text{кремнезема}}-\text{O}-\text{Si}_{\text{силана}}-\text{C} \equiv$. Зв'язки ж $\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{C} \equiv$, $\equiv \text{Si}-\text{Hal}$, $\equiv \text{Si}-\text{N} =$ є гідролітично нестійкими.

Серед функціональних органокремнеземів, одержаних обробкою поверхні кремнійорганічними сполуками, дисперсний діоксид кремнія з прищепленими аміно- та іншими нітрогеновмісними групами мають найбільш широке

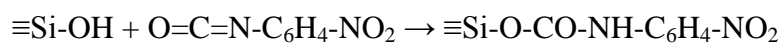
застосування. Зокрема, амінокремнеземи мають високу сорбційну здатність до іонів перехідних, рідкісноземельних і благородних металів [4]. Для хімічного модифікування поверхні таких сорбентів використовують аміновмісні алкоксисилани, наприклад 3-амінопропілтриетоксисилан. Вперше синтез аміноорганокремнезему взаємодією діоксиду кремнію з АПТЕС проведено в роботі [13]. Також здійснено синтез амінокремнеземів обробкою Силохрому С-120 3-бромпропілтрихлорсиланом, а потім диетилентриаміном і тетраетиленпентаміном в толуольному або етанольному розчинах [14].

У роботі [15] відмічається, що сорбенти з функціональними групами первинних і вторинних амінів проявляють як комплексотвірні властивості щодо іонів перехідних металів, так й іонообмінні властивості щодо їх аніонних комплексів. При закріпленні аміновмісних реагентів по одній або декільком групам можуть змінитися кислотно-основні властивості аміногруп. Автори даної роботи проводили модифікування поверхні кремнезему Силохром С-120 (питома поверхня 120 м²/г, діаметр пор 45 нм) групами пропіламіна (APS), етилендіаміна (En), диетилентриаміна (Dien) і тетраетиленпентаміна (Tetren) за наступною схемою (на прикладі тетраетиленпентаміна):



Сорбційна ємність по іонам Cu(II), визначена в статичному режимі при pH 7-7,5, становить 0,10; 0,12 і 0,35 ммоль/г сорбента для En-SiO₂, Dien-SiO₂ і Tetren-SiO₂ відповідно. Для кремнезему з імобілізованим пропіламіном сорбційна ємність по міді(II) становить 0,16 ммоль/г. Даний факт автори пояснюють наявністю меншої кількості аміногруп на сорбентах En-SiO₂ і Dien-SiO₂ порівняно з Tetren-SiO₂ внаслідок можливого закріплення олігоетиленамінів за обидві кінцеві аміногрупи.

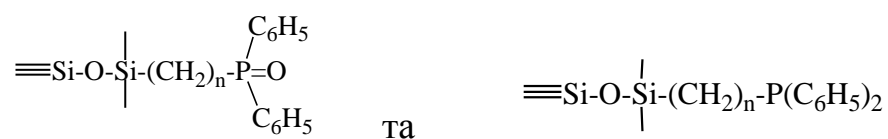
Органокремнеземи з прищепленими нітрогрупами широко використовуються в рідинній хроматографії. Вперше такий сорбент був синтезований за реакцією з *n*-нітрофенілізоціанатом:



Утворений $\equiv\text{Si-O-C}\equiv$ зв'язок нестійкий, тому найбільш зручним способом введення в поверхневий шар NO_2 -груп є багатостадійні процеси з використанням амінопропілкремнезема [4, 5].

Органокремнеземи з карбоксилвмісними ($-\text{COOH}$) групами, одержані методом одностадійної хімічної реакції кремнезема з біфункціональними реагентами (оксикислотами), характеризуються невисокою гідролітичною стійкістю. Шляхом одностадійних хімічних реакцій в поверхневий шар кремнезему були введені сульфогрупи різної будови [5], наприклад групи $\equiv\text{Si-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SO}_3\text{H}$.

Органокремнеземи з фосфоровмісними групами одержують шляхом безпосереднього прищеплення до поверхні біфункціональних сполук, що мають на одному кінці фосфоровмісну групу, а на іншому кінці молекули - угруповання, яке хімічно взаємодіє з силанольними групами поверхні. Таким шляхом були синтезовані кремнеземи з різноманітними фосфіновими і фосфіноксидними групами [16] типу:



Безпосереднє приєднання необхідних функціональних груп через одностадійний процес можливе при наявності відповідних реактивів, що буває лише в сприятливих умовах.

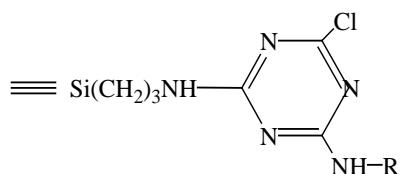
В більшості випадків синтез відповідних функціональних матеріалів здійснюється шляхом проведення ряду послідовних реакцій на поверхні кремнезему (поверхнєве або хімічне збирання).

У випадку багатостадійних процесів утворюються органо кремнеземи із складним набором функціональних груп на поверхні. Але, варіюючи

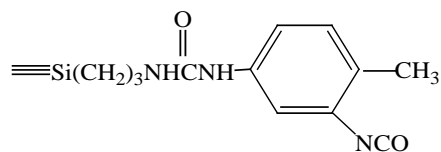
концентрацію силанольних груп шляхом попередньої термовакuumної підготовки і зміни умов синтеза, можна і в цьому випадку одержати органокремнеземи з достатньо однорідним складом прищеплених функціональних груп.

Шляхом багатостадійного модифікування можна одержати кремнеземи з прищепленими до їх поверхні епоксисполуками, карбоксилвмісними, гетероциклічними азот-, сірко-, фосфорвмісними сполуками, комплексонами, сполуками з іонообмінними властивостями [5, 22, 23].

Методи поверхневого збирання включають етап активації поверхні функціональних органокремнеземів (головним чином, амінокремнеземів), які в подальшому використовують для зв'язування аналітичних реагентів та біологічно активних сполук. Так, зокрема, проводять активацію поверхні аміноорганокремнезему за допомогою 2,4-толуїлендіізоціанату (1) і 2,4,6-трихлор-симм-триазину (2) [5]:



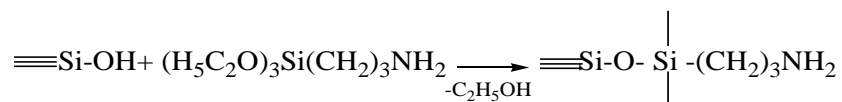
(1)



(2)

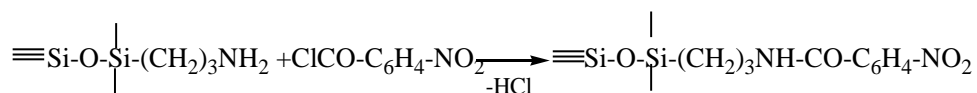
Аміноорганокремнеземи, активовані цианурхлоридом, виявилися ефективними для імобілізації тіосечовини, сульфанілової кислоти та інших органічних реагентів [19, 20].

Закріплення на поверхні кремнезему 8-оксихіноліну та інших функціональних азотовмісних реагентів вперше було здійснено за допомогою реакції азосполучення. Цей багатостадійний синтез включає одержання аміноорганокремнезему, потім кремнезему з ароматичними нітрогрупами, які надалі відновлюють до анілінових груп з наступним діазотуванням і приєднанням реагента реакцією азосполучення. В роботі [4] описано багатостадійний синтез функціонального органокремнезема з прищепленим 8-оксихінолінолом. Перша стадія синтезу - одержання амінопропілкремнезема в результаті взаємодії з АПТЕС:

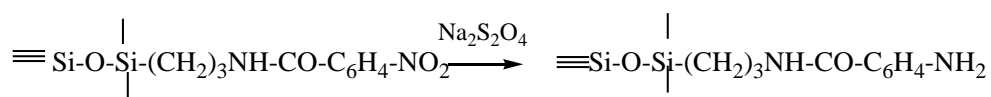


Ця стадія є важливою, тому що наявність на поверхні амінопропільних груп визначає в подальшому концентрацію функціональних груп реагенту. Кремнезем попередньо ретельно вакуумували, щоб видалити воду і повітря з пор. Хімічне модифікування АПТЕС проводили з використанням висококиплячих розчинників у запаяних ампулах, які витримували кілька годин при температурі вище 100°C при періодичному струшуванні.

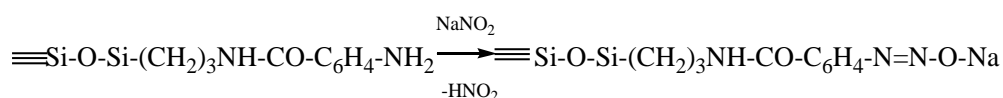
Друга стадія - утворення в поверхневому шарі амідів реакцією з *n*-нітробензоїлхлоридом, яка відбувається в присутності каталізатора - 10 %-ного розчину піридину та 15-20-кратного надлишку соляної кислоти:



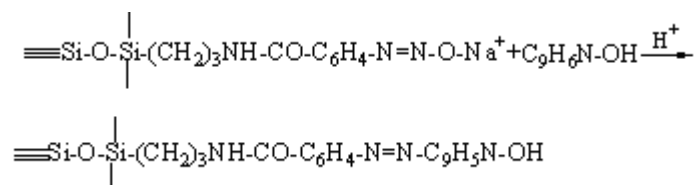
Третя стадія реакції - перетворення нітрогруп в анілінові при контакті протягом 8 год при кімнатній температурі або при швидкому кип'ятінні в розчині дітіоніту натрію:



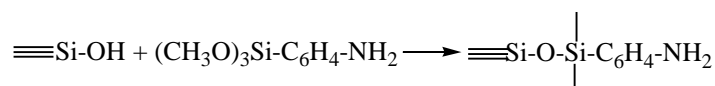
Четверта стадія - одержання поверхневої діазонієвої солі за допомогою розчину нітриту натрію в азотистій кислоті:



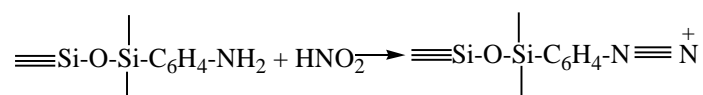
До одержаного таким чином модифікованого кремнезему відразу додають 8-оксихінолін, бо діазотована матриця досить швидко втрачає активність. Реакцію проводять в оцтовій кислоті при температурі 3°C, оскільки реагент в лужних середовищах здатний до депротонування гідроксильної групи ліганда та утворення продуктів електрофільного ароматичного заміщення. Поряд з цим існує велика ймовірність перебігу побічних реакцій. Це знижує концентрацію прищеплених функціональних груп реагента в результаті реакції азосполучення:



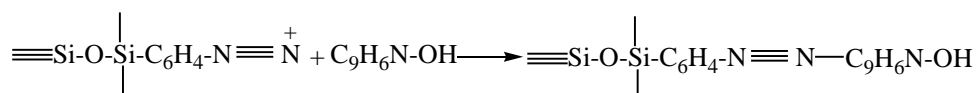
Нондек Л. [21] здійснив тристадійний синтез модифікування кремнезему 8-оксихіноліном реакцією азосполучення. При цьому перша стадія включала взаємодію кремнезему з амінобензилтриметоксисиланом:



друга стадія - діазотування ароматичного аміну:



третя стадія - одержання азореагента:



Функціональні органокремнеземи з прищепленим оксином, одержані реакцією азосполучення, є ефективними хелатотвірними сорбентами, які застосовують в аналізі залишкових кількостей іонів металів.

У роботі [22] відзначається, що основною проблемою прищеплення органічних азореагентів з використанням реакції азосполучення є закріплення на поверхні кремнезему ароматичних амінів, тому що наступні стадії діазотування й азосполучення досить прості. У цій роботі розроблено нові методи хімічного прищеплення до кремнезему азосполук (8-оксихінолін, саліцилова і саліцилгідроксенової кислоти) по реакції азосполучення, що включають мінімальне число послідовних реакцій на поверхні носія та вивчено деякі фізико-хімічні властивості одержаних матеріалів.

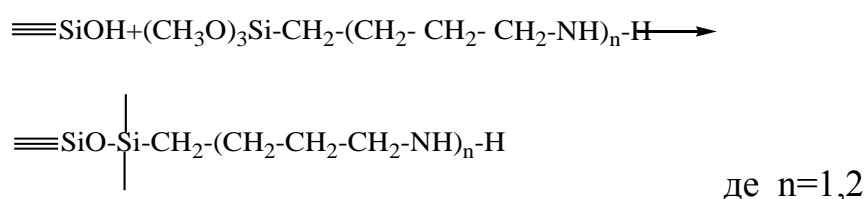
Ефективним скороченням стадій синтезу може бути введення вже на першій стадії в поверхневий шар фенільних груп по реакції силанольних груп поверхні з фенілтриетоксисиланом [23]. Концентрація прищепленого 8-оксихіноліну склала 0,5 груп/нм².

Реакції азосполучення використовували для іммобілізації 5-хлоро-8-оксихіноліну (хлороксину) на поруватому склі [24], на поверхні смоли Fractogel TSK HW-75(F) [25].

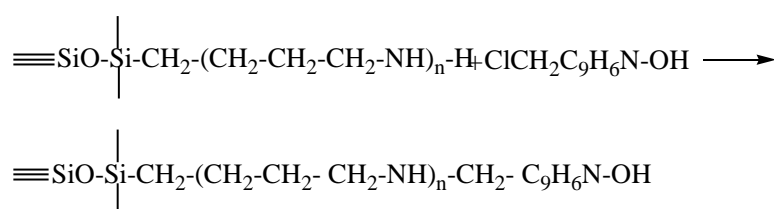
У роботі [26] розроблено метод іммобілізації оксихіноліну по двостадійній реакції на різних кремнеземах (Silica gel 60 і Woelm silica), модифікованих 3-амінопропілтриметоксисиланом і 2-аміноетил-3-амінопропілтриметоксисиланом.

Закріплення на поверхні силікагелю аміногруп та наступну іммобілізацію 8-оксихіноліну проводили за такими реакціями:

I стадія:



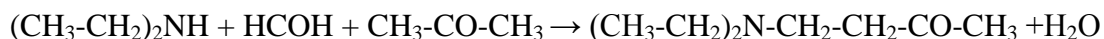
II стадія:



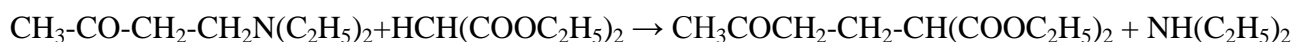
Автори цієї роботи відзначають, що сорбент з іммобілізованим оксином є перспективним для концентрування іонів металів з води. Хоча його обмінна ємність нижча, ніж відповідних хелатних смол, однак досягається вона порівняно швидко, а синтез більш простий і дешевший. Матеріал легко промивається невеликими кількостями води і може використовуватись для прямого визначення концентрації комплексів методом рентгенівської флуоресцентної спектроскопії, а також як нерухома фаза в рідинній хроматографії.

Реакція Манніха (реакція алкілування амінів) - це реакція конденсації переважно вторинних, а також первинних амінів з мурашиним альдегідом і сполуками, що містять рухливі атоми водню в метильній, метиленовій і метиновій групах. Реакція була відкрита Манніхом у 1917 році. Під час реакції Манніха відбувається заміщення амінометиленовою групою рухливого атома

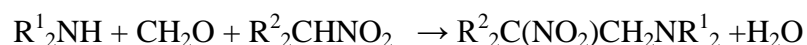
водню в сполуках з активними метильною, метиленовою і метиною групами. Наприклад, конденсація диетиламіну, формальдегіду і ацетону (сполука з активною метильною групою) веде до утворення продукту 4-(диетиламіно)-2-бутанона:



Продукти реакції (основи Манніха) широко використовують для подальших хімічних перетворень. Диалкіламіногрупа основи Манніха, що взаємодіє з рухливим атомом водню, відщеплюється у вигляді вторинного аміну. Тому сполуки, що містять рухливий атом водню, алкілюються основами Манніха [27]:



У реакцію Манніха здатні вступати азотовмісні сполуки. Первинні і вторинні аліфатичні аміни вступають у реакцію Манніха з первинними і вторинними нітроалканами і формальдегідом. У простому вигляді реакція проходить за схемою [28]:



Нітрометан і нітроетан можуть конденсуватися з одним або двома еквівалентами аміну, вищі первинні нітроалкани зазвичай реагують з одним еквівалентом аміну. У випадку ароматичних амінів реакція проходить повільно, потрібне використання основного каталізатора. Наприклад, при взаємодії первинного нітроалкана з двома еквівалентами первинного аміну і надлишком формальдегіду одержують похідну гексагідропіримідина; якщо ж реагенти беруться в співвідношенні 1:1:3, утворюється 3,5-диалкіл-5-нітротетрагідро-1,3-оксазин. Гетероциклічні сполуки, в тому числі похідні тетрагідроксазина і гексагідропіримідина, одержують при взаємодії первинних нітроалканів з формальдегідом і аміаком.

Вважають [29], що реакція імінових солей із сполуками, що містять активну метиленову групу, є ключовою стадією в реакції Манніха - широко використаному методі аміноалкілювання СН-кислот реакцією з карбонільним сполуками в присутності вторинного аміну. Недоліками цього методу є

довготривалість реакції, труднощі оптимізації виходів, незадовільна відтворюваність результатів і ускладнення за рахунок побічних реакцій. Якщо в реакцію конденсації зі сполуками з активною метиленовою групою ввести заздалегідь одержані імінієві солі вдається перебороти практичні складності, властиві цій реакції, і значно розширити межі її застосування. Для цієї мети особливо підходить дешева і легко одержувана сіль хлорид N,N-диметил(метилен)амонію $\text{CH}_2=\text{N}^+\text{Me}_2\text{Cl}^-$. Цей реагент легко перетворює альдегіди і кетони (20°C , 2 год) у відповідні аміноалкільні похідні з високим виходом.

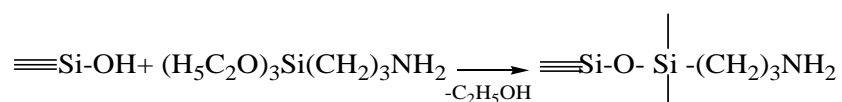
Амінометилування, введення амінометильної групи в ароматичне кільце, подібне до хлорметилування і являє собою особливий випадок реакції Манніха. Оскільки аміноалкільна група недостатньо реакційноздатний електрофіл, реакція проходить тільки із сильнонуклеофільними аренами. Реакція досить широко використовується для таких сполук, як піррол та індол, однак аміноалкілювання карбоциклічних систем у даний час обмежено фенолами, а також вторинними і третинними аріламінами.

У роботі [30] ще в 1953 році описані реакції Манніха у водних розчинах з використанням оксину. Синтези проводили з параформальдегідом (0,1 моль), піперидином, диметиламіном і диетиламіном (0,1 моль) і 8-оксихіноліном в середовищі етанолу протягом 5 годин при охолодженні. Утворені продукти 7,1'-піперидилметил-8-хінолін, 7-диметиламінометил-8-хінолін і 7-диетиламінометил-8-хінолін осаджували у вигляді хлоридів після взаємодії з розчином хлоридної кислоти.

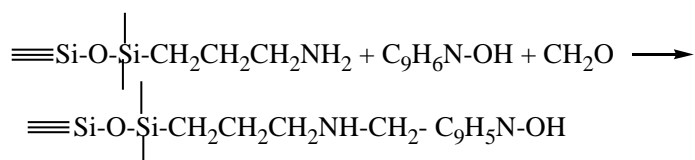
Відомі роботи, в яких реакцію Манніха проводили на поверхні сорбентів для хімічного закріплення до поверхні органічних реагентів. Так, пропаргіламін, був іммобілізований на полімерній смолі з використанням реакції Манніха в роботі [31]. Синтез проводили в декілька стадій: полімерний носій (2-хлоротритильна смола), обробляли аміном протягом 16 годин при постійному струшуванні при кімнатній температурі. Після цього промитий від надлишку аміна модифікований алкільними групами носій обробляли по реакції Манніха в

присутності каталізатора солі CuCl , вторинного аміну і параформальдегіду в діоксані. Як амін використовували: піперідин, пірролідін, піперазин, фенілпіперазин. Отже, в цій роботі здійснили твердофазний органічний синтез з використанням реакції Манніха. У роботі досліджено, що приєднання вторинних амінів йде навіть у випадку просторово-утрудненого 2,2,6,6-тетраметилпіперідина й амінів, що містять функціональні групи - кетони, аміді, нітрили, ефіри, спирти, гетероциклічні сполуки. Одержаний сорбент використовували в синтезі медичних препаратів, а також для вивчення сорбційних властивостей щодо багатьох іонів металів.

У роботі [32] реакція Манніха була використана для хімічного закріплення на силікагелі 8-оксихіноліну. Синтез проводили в дві стадії: перша - аміносилілювання поверхні кремнезему в ацетоні за реакцією:



і друга - прищеплення хелатуючого реагента 8-оксихіноліну на амінопропілсилікагелі по реакції Манніха:



Як альдегід використовували формальдегід. Сорбенти з хімічно закріпленими групами оксину охарактеризовані методами ІЧ-спектроскопії, ЯМР та іншими методами.

У ІЧ-спектрі хімічно модифікованого силікагелю спостерігається смуга поглинання в області 1375 см^{-1} , характерна для фенольної ОН-групи, а також смуги поглинання в області $1462, 1504, 1578, 1600\text{ см}^{-1}$, характерні для $\equiv\text{C}=\text{C}\equiv$ і $\equiv\text{C}=\text{N}-$ зв'язків ароматичного кільця. Спектр аміноорганокремнезема значно відрізняється від спектра силікагелю з іммобілізованими функціональними групами оксину.

Вивчення стабільності синтезованого в даній роботі матеріала в інтервалі рН 1-12 показало, що модифікований сорбент залишається стабільним у сильноокислих розчинах протягом 3-5 днів. У сильнолужних розчинах (рН 11-12) спостерігається руйнування кремнеземної матриці, розчин набуває темно-зеленого забарвлення, що свідчить про наявність незруйнованих молекул самого реагенту.

У роботі [33] проводилося закріплення 8-оксихіноліна на смолах по реакції Манніха. Змінюючи співвідношення вихідних реагентів синтезу, автори домоглися максимальної ємності полімерного сорбента на рівні 3,4 ммоль/г.

У роботі [34] по реакції Манніха синтезовано силікагель з функціональними групами 8-оксихіноліну. Одержані сорбенти охарактеризовано методом ІЧ-спектроскопії і використано для сорбції Cu(II) , Cd(II) , Zn(II) , Pb(II) і Fe(III) з 0,05-5 мілімолярних розчинів. Також вивчено вплив рН середовища на сорбційну здатність щодо досліджуваних іонів, кінетика адсорбції, константи рівноваги адсорбційних процесів.

У роботі [35] 8-оксихінолін був іммобілізований на поверхні кремнеземних матриць по реакції Манніха. Одержані зразки використовували в on-line методі для предконцентрування Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} та Pb^{2+} з морської води.

Таким чином, використання реакції Манніха є перспективним напрямом у розробці методів синтезу хімічно модифікованих адсорбентів.

Існує ряд робіт [24, 32-34, 36-40], в яких описано дослідження умов сорбції металів на модифікованих сорбентах: рН розчинів, кінетика сорбції, константи рівноваги, межі визначення, максимальна ємність.

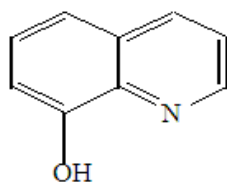
Проте умови та деякі параметри синтезу по реакції Манніха досліджено недостатньо і тому актуальним є вивчення цієї реакції з подальшим використанням для одержання функціональних органокремнеземів.

1.3. Властивості та використання оксину, ПАР і ПАН - важливих аналітичних реагентів фенольного типу

Важливу роль у вирішенні задач аналітичної хімії відіграють органічні реагенти, які широко використовуються в спектрофотометричних методах, титриметрії, якісному аналізі. Зокрема, органічні реагенти з похідних фенолу – 8-оксихінолін (оксин), 1-(2-піридилазо)-2-нафтол (ПАН), 2-(4-піридилазо)резорцин (ПАР) широко застосовуються в аналітичній практиці.

Після використання α -нітрозо- β -нафтолу Ільїнським та куркумового паперу Фогелем, третім з давно відомих хелатотвірних реагентів став 8-оксихінолін, комплекси якого з металами були описані Скраупом ще у 1883 році, хоча цей реагент під назвою "оксин" введений в аналітичну хімію як реагент для осадження металів лише у 1926-1927 роках Ханом і Бергом [41].

8-оксихінолін C_9H_7NO - хелатотвірний реагент з угрупованням $-O-C=N \leftrightarrow -O-C-C=N-$, який з успіхом використовується в аналітичній хімії, має структурну формулу:



По властивостях донорних атомів оксин відноситься до групових реагентів. Він взаємодіє приблизно з 40 металами, що утворюють важкорозчинні гідроксиди або розчинні гідрокси- й амінокомплекси. При цьому у більшості випадків для низькозарядних іонів утворюються сполуки $Me(C_9H_6ON)_n$, де n -заряд катіона, а з високозарядними іонами утворюються сполуки такого складу: $MoO_2(C_9H_6ON)_2$, $Th(C_9H_6ON)_4 \cdot C_9H_7ON$, $TiO(C_9H_6ON)_2$, $WO_2(C_9H_6ON)_2$, $UO_2(C_9H_6ON)_2 \cdot C_9H_7ON$, $Sc(C_9H_6ON)_3 \cdot C_9H_7ON$ [42].

Більшість оксинатів металів у твердому стані й у розчинах забарвлені. Їх забарвлення змінюється від жовтого до жовто-зеленого кольору. Утворення забарвлених оксинатів використовується в якісному аналізі для виявлення

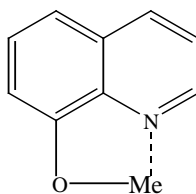
катіонів алюмінію, галію та індію [43]. Оксинати металів головних і побічних підгруп флуоресціюють при УФ-опроміненні.

Хелатотвірними групами оксину є полярні ОН- і N-групи, тобто групи з вільними парами електронів, що можуть орієнтувати протони і молекули води. У лужних розчинах фенольна ОН-група дисоціює, а в кислих - до атома азота приєднується протон. За даними [41] константи дисоціації у водних розчинах оксину $pK_2 = 5,0$ і $pK_1 = 9,9$.

8-оксихінолін із хромофорною групою $=C=N-$ (поряд із $-C=C-$) і ауксохромною групою $-OH$ має смугу поглинання в довгохвильовій області спектра з $\lambda_{\text{макс}}=317$ нм (у бензолі). Спектр поглинання як аніона оксину ($-O^-$), так і катіона оксину ($-C=N-H^+$) у водному розчині має максимум поглинання при 380 нм. Вплив солеутворення на ауксохромну і хромофорну групи в цьому випадку компенсується. Всі оксинати металів з переважно іонним характером зв'язків також мають максимум поглинання в області 380 нм, однак інтенсивність поглинання при переході від ліганда до хелата зростає.

Для комплексів з переважно іонними зв'язками зсув смуг поглинання комплексів з іонами металів менш значний, ніж у протонованої форми реагента. Максимуми поглинання оксинатів, утворених катіонами перехідних металів, розташовані приблизно при 400 нм через більш сильну ковалентну взаємодію з донорним атомом азоту.

Утворення осадів і висока міцність оксинатів металів обумовлені координаційним зв'язком з азотом [42, 44, 45]:



Методи розділення з використанням оксину побудовані на зміні рН розчину і використанні маскуючих реагентів [46, 47]. В літературі достатньо широко описані екстракційно-фотометричні методи визначення елементів за участю цього реагента [45, 47].

Оскільки в наш час спостерігається тенденція до зниження токсичності методів аналізу та їх працездатності, існує значна кількість робіт, в яких визначення металів проводили після попередньої твердофазної екстракції на полімерній поверхні у вигляді комплексних сполук з оксином або його похідними [48-52].

8-оксихінолін, прищеплений до неорганічних матриць, дозволяє створити адсорбенти, що здатні до регенерації і можуть використовуватись для концентрування іонів, як носії для хроматографічного розділення іонів металів. Так, відповідно до [23] концентрація прищепленого до поверхні кремнезему 8-оксихіноліну може складати 0,5 груп на 1 нм², що відповідає приблизній відстані між сусідніми закріпленими лігандами (14 Å).

Сорбенти, хімічно модифіковані 8-оксихіноліном, використовують для концентрування рідкісноземельних елементів із природних вод [53-56] з наступним їх визначенням мас-спектрометричними методами, методами атомно-абсорбційної спектроскопії в режимі on-line, інверсійної вольтамперометрії [50]. Модифіковані сорбенти з іммобілізованим 8-оксихіноліном застосовують для вилучення мікрокілкістей іонів Fe(III) з водних розчинів [22], ванадію [37], для предконцентрування залишкових кількостей іонів Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd і Pb з морської води [25, 36, 57-59].

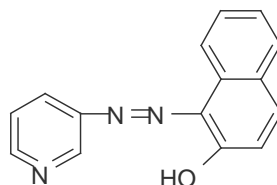
Введення замісників у хінолінове кільце і зміна стереохімічних характеристик реагенту дозволило синтезувати його похідні, що можуть проявляти більш вибіркові властивості. Наприклад, відомо [23], що в розчинах азопохідні 8-оксихіноліну утворюють комплекси з двохвалентними перехідними металами із співвідношенням Me : L=1 : 2, тоді як іммобілізований бензолазо-8-оксихінолін утворює із іонами Cu²⁺, Ni²⁺, Co²⁺ комплекси із співвідношенням Me : L=1 : 1 за участю азоту піридинового кільця і оксигрупи 8-оксихіноліну.

5-хлор-7-йод-8-оксихінолін, аналогічно 8-оксихіноліну, є хелатотвірним реагентом [60], який успішно використовується для визначення танталу у водних розчинах у вигляді змішанолігандного трикомпонентного комплексу зі співвідношенням Та : лимонна кислота : реагент=1 : 1 : 2.

Предконцентрування Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} і Pb^{2+} можна здійснювати 5-хлоро-8-оксихіноліном, іммобілізованим на поверхні поруватого скла [24], закріпленим 5-форміл-8-оксихіноліном [61, 62], катіонів U - іммобілізованим 5,7-дихлор-8-оксихіноліном [63]. Перспективність використання 5-(2-окси-3,5-динітрофенілазо)-N-оксид 8-оксихіноліну в спектрофотометрії показана в роботі [64]. Концентрування іонів можливе в статичних, динамічних умовах, із застосуванням автоматичних систем [65].

В таблиці 1.1 узагальнено досвід використання хімічно модифікованих неорганічних і полімерних матриць з прищепленими 8-оксихіноліном [6, 25, 36, 66-71, 72-77] та його похідними [25, 35, 62, 63, 78].

Піридилазонафтол [1-(2-піридилазо)-2-нафтол] має формулу $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{N}_3(\text{OH})_2$ і відноситься до піридинових азосполук з гідроксильною групою в орто-положенні до азогрупи. Аналітичним функціональним угрупованням 1-(2-піридилазо)-2-нафтолу є $=\text{N}-\text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{C}=\text{C}-\text{OH}$ група, а структурна формула має вигляд:



ПАН розчиняється в органічних розчинниках з утворенням жовтих розчинів з максимумом поглинання 470 нм. Реагент не поглинає при довжині хвилі більше 560 нм, є стійким до окиснювачів [79, 80].

Цей реагент може знаходитися у розчині в трьох формах в залежності від рН середовища. У кислих розчинах при $\text{pH} < 2$ існує розчинна у воді протонізована форма H_2X^+ жовто-зеленого кольору. Максимуми поглинання катіонної сполуки спостерігаються при 275, 323, 425 нм. У області значень рН 3-11 ПАН у розчинах присутній у вигляді нейтральної молекули HX , що дає в органічних розчинниках розчини жовтого кольору, а у водному середовищі - колоїдні розчини. При цьому HX поглинає при 470 нм. У лужних розчинах при

$\text{pH} > 11$ цей реагент утворює іони X^- , що добре розчинні у воді, надають розчину червоного забарвлення [81] і поглинають при 530 нм і 580 нм.

На константи кислотної дисоціації ПАН, положення максимумів у спектрах поглинання і молярні коефіцієнти поглинання сильно впливають природа розчинника та діелектрична проникність середовища. У системі CHCl_3 - вода $\text{pK}_1(\text{H}_2\text{X}^+) = 2,9$, $\text{pK}_2(\text{HX}) = 11,5$; у 20%-ному водному розчині діоксану $\text{pK}_1(\text{H}_2\text{X}^+) = 1,9$, $\text{pK}_2(\text{HX}) = 12,2$ [79].

ПАН з іонами багатьох металів утворює червоні комплекси, що добре екстрагуються, і таким чином використовується переважно для екстракційно-фотометричного визначення іонів Bi, Cd, Cu(II), Fe(III), Ga, Hg(II), Ni, Co, Mn, Zn і деяких інших елементів [41].

У фотометрію 1-(2-піридилазо)-2 нафтол введений Ченгом і Брейем [82]. При цьому ПАН утворює електронейтральні внутрішньокмплесні сполуки. Комплекси з катіонами ПАН утворює за участю кисню гідроксильної групи, азоту піридину й атома азоту азогрупи. Утворюються комплекси Me : ПАН складу 1:1 та 1:2 (рис. 1.1), а також і більш координовані, наприклад, з Ga(III).

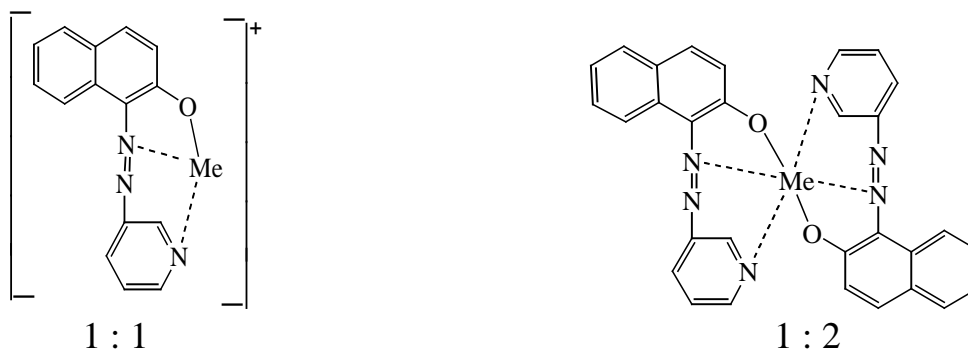


Рис. 1.1. Будова комплексів двозарядного катіону з ПАН [42, 82].

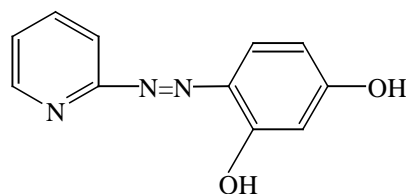
Молярні коефіцієнти поглинання розчинів комплексів з ПАН коливаються в межах $2,0 \cdot 10^4$ - $6,0 \cdot 10^4$ [81, 83].

Поряд з дитизоном, оксихіноліном, диетилдитіокарбаматом і ацетилацетоном ПАН є одним з найбільш важливих екстракційних реагентів в аналітичній хімії [80]. Використовують цей реагент для якісного виявлення іонів кадмію, кобальту, міді, галію, індію, нікелю, свинцю, сірки та інших елементів

[41], як металохромний індикатор при комплексонометричному титруванні іонів багатьох перехідних металів [42, 46, 68, 84-87], для концентрування іонів металів [88].

Більшість публікацій щодо іммобілізації ПАН на поверхні та аналітичного застосування таких матеріалів присвячено сорбентам з нековалентно закріпленим реагентом. У аналітичній практиці такі модифіковані сорбенти використовуються для концентрування слідів нікелю [85, 89], цинку [90, 91], кадмію, свинцю, кобальту та хрому [92], рідкісноземельних металів [93] з подальшим їх визначенням методом атомно-абсорбційної спектроскопії (ААС). Сорбенти з адсорбованим ПАН використовуються в тест-методах і в твердофазній спектрофотометрії [94, 95]. ПАН використовують для визначення Ni(II), Zn(II) [96-98], індія методом дифузного відбиття [99]. Концентрування Ce, Dy, La, Sm, та Y в режимі on-line сорбентом із закріпленим на поверхні ПАН описане в роботі [100], в статичних умовах для концентрування свинцю(II) [101], празеодиму, неодиму, самарію та ітрію [102].

4-(2-піридилазо)резорцин або 4-(2-піридилазо)-1,3-бензендіол, або 2-(2,4-дигідроксіфенілазо)піридин являє собою кристали коричнево-червоного кольору. Має структурну формулу:



У спектрах поглинання спостерігаються максимуми при 395, 383, 415 та 485 нм, і коефіцієнти молярного світлопоглинання ($\epsilon \cdot 10^{-4}$) дорівнюють 1,55, 1,75, 259 та 1,73 для форм H_3R^+ , H_2R , HR^- та R^{2-} відповідно. У сильноокислому середовищі реагент ПАР протонується за азотом піридилу. Для H_3R^+ форми, що утворюється при $pH < 3$, смуга поглинання з максимумом 395 нм досить широка, ця форма помітно поглинає світло навіть при 500-520 нм [103].

Кольорові та рідкісноземельні метали при взаємодії з ПАР утворюють комплекси складу $\text{Me} : \text{ПАР} = 1:1$ або $\text{Me} : \text{ПАР} = 1:2$ (при надлишку реактиву) (рис. 1.2).

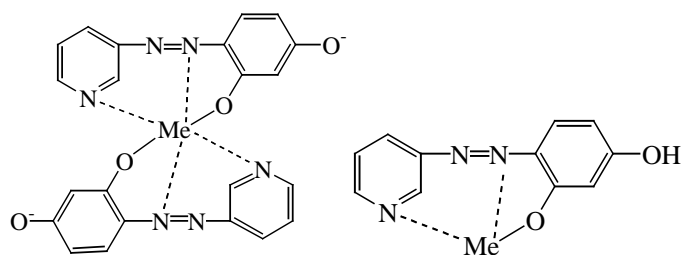


Рис. 1.2. Будова комплексів
двозарядного катіону
з ПАР [42].

Максимуми поглинання комплексів лежать у області 430-510 нм [104]. У аналізі ПАР використовують як металохромний індикатор для титриметричного визначення іонів Bi , Tl(III) при $\text{pH} = 1-2$; катіонів Hg , Cu , Pb , лантанодів, солей галію та для непрямого титриметричного визначення аніонів [105, 106].

Завдяки тому, що 4-(2-піридилазо)резорцин утворює забарвлені й добре розчинні комплекси з багатьма іонами, його часто використовують для фотометричного визначення ніобію в рудах і мінералах з межою визначення Nb 0,08-2 мкг/мл [47], сумарного фотометричного визначення іонів важких і токсичних металів у природній воді [107, 108], ніобію [109], галію [110], алюмінію, ітрію, лантану та інших лантанодів [111], для спектрофотометричного визначення вітаміну С [112].

ПАР використовують також для твердофазної екстракції мікрокілкоостей Co(II) у обернено-фазовій рідинній хроматографії [113, 114], хроматографічного визначення золота [115], ванадію [116],

Для підвищення чутливості методик визначення неорганічних іонів з ПАР створюються оптичні сенсори [117-120], що дозволяють методами твердофазної спектрофотометрії, спектроскопії дифузного відбиття (СДВ) та іншими фізико-хімічними методами реєструвати комплекси з ПАР, адсорбовані на поверхні хроматографічних носіїв (таблиця 1.1). Оптичні сенсори використовують для визначення цинку в ліках [66], іонів кобальту [121], іонів міді у вигляді червоного комплексу складу 2:1 з максимумом світлопоглинання при 500 нм

[122], іонів свинцю [123, 124], в тест-методах [125]. Не менш актуальним є використання реагенту ПАР для розділення [126-129], предконцентрування [130-133] іонів металів з наступним визначенням методом атомно-абсорбційної спектроскопії [134-136]. Концентрування іонів металів проводять на силікагелях, модифікованих реагентом ПАР [38-40, 137], на модифікованих смолах [138], оксиді алюмінію [139].

Висновки до огляду літератури

У зв'язку із необхідністю попереднього концентрування досліджуваних іонів на сорбентах багаторазового використання та розробкою нових носіїв для хроматографічного розділення іонів виникає потреба у адсорбентах, модифікованих комплексотвірними органічними реагентами. При цьому до таких матеріалів висуваються певні вимоги. Вони повинні бути хімічно і термічно стійкими, містити достатню кількість активних груп, здатних до комплексоутворення з іонами металів.

Суттєвим недоліком більшості методів одержання комплексотвірних адсорбентів є їх багатостадійність, довготривалість, використання токсичних і дорогих реагентів. Тому розробка більш простих, дешевших методів є актуальним питанням для дослідників.

Застосування реакції Манніха для хімічної іммобілізації органічних молекул дозволяє скоротити кількість стадій і тривалість синтезу. При здійсненні реакції амінометилування можна забезпечити утворення на поверхні носія прищепленого шару, що містить активні комплексотвірні групи. Можна сподіватися, що в результаті такого синтезу вдасться зберегти комплексотвірні властивості закріплених молекул й суттєво підвищити їх концентрацію на поверхні.

При цьому недостатньо проаналізовано умови і параметри синтезу за реакцією Манніха, мало інформації щодо хімічних і фізико-хімічних властивостей одержаних таким методом модифікованих адсорбентів.

В літературі практично відсутні відомості про вплив природи альдегіда на кількість закріпленого реагента та оптимальне співвідношення компонентів синтезу. Крім того, результатів щодо дослідження адсорбційних і комплексотвірних властивостей адсорбентів, синтезованих з використанням реакції Манніха, в літературі майже немає. Це обумовлює суттєвий інтерес і актуальність подальших досліджень щодо можливості одержання хімічно модифікованих кремнеземів за одностадійним синтезом Манніха і дослідження хімічних і фізичних властивостей одержаних адсорбентів.

Можна сподіватися, що використання реакції Манніха дозволить одержати нові ефективні композиційні матеріали з високою ємністю та специфічністю щодо іонів важких металів. Дослідження хімічних і фізико-хімічних властивостей модифікованих сорбентів дозволить використовувати їх для вилучення і предконцентрування іонів токсичних металів з розчинів, стічних і промивних вод, а також в аналізі природних і промислових матеріалів та об'єктів навколишнього середовища.

Таблиця 1.1.

Концентрування та аналітичне визначення іонів металів з використанням сорбентів з ковалентно закріпленими 8-оксихіноліном, ПАР, ПАН та їх похідними

Носій	Імобілізований реагент	Іони, що визначаються	Метод аналітичного визначення іона	Використання	Джерела
Кремнезем	8-оксихінолін	Ni, Cu, Cd	Емісійна спектрометрія	Концентрування на мікроколони	[32,36]
Силіконові трубки	8-оксихінолін	Перехідні метали	Мас-спектрометрія	Концентрування	[35]
Хітозан	8-оксихінолін	Pb	Атомно-абсорбційний	Концентрування	[57]
Смола Fractogel TSK HW-75(F)	8-оксихінолін	Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb		Концентрування	[25]
Силікагель	8-оксихінолін	Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb	Атомно-абсорбційний	Концентрування на колонці	[66]
Силікагель	8-оксихінолін	Al	Мас-спектрометрія	Очистка питної води	[54]
Целюлоза	8-оксихінолін	Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, Co	Атомно-абсорбційний	Концентрування	[61]
Силікагель	8-оксихінолін	PЗЕ	Мас-спектрометрія	Концентрування	[53]
Поліакрилоніт рильні волокна	8-оксихінолін	Перехідні метали	Мас-спектрометрія	Визначення металів	[67]
Силікагель	5-форміл-8-оксихінолін	Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, Co	Атомно-абсорбційний	Концентрування	[62]

Продовж. табл. 1.1.

Синтетична смола	5,7- дихлоро-8-оксихінолін	U	Мас-спектрометрія	Концентрування	[63, 78]
Пористе скло	5-хлоро-8-оксихінолін	Cu, Zn, Cd, Co Pb	Спектрофотометричний	Концентрування	[24]
Силікагель	ПАР	Sb(III)	Атомно-абсорбційний	Розділення і концентрування	[133]
Силікагель	ПАР	Mn, Cr, Mo	Обернено-фазова хроматографія	Визначення металів	[114]
Силікагель	ПАР	Cd		Оптичні сенсори	[120]
Силікагель	ПАР	Cd	Атомно-абсорбційний	Розділення і концентрування	[38]
Силохром	ПАР	In	Спектроскопія дифузного відбиття	Концентрування	[99]
Кремнезем та целюлоза	ПАР			Тест-методи	[125]
Силікагель	ПАР	Co	Високоєфективна рідинна хроматографія	Концентрування	[128]
Катіоніт	ПАН	Ni Zn		Фотометричні сенсори	[96] [97]
Мембрана Nafion	ПАН	Ni, Cd, Cu, Pb, Hg, Zn		Оптичний сенсор	[98]
Силікагель	ПАН	Pb Pr, Ne, Sm, Y	Рентгенофлуоресцентний	Концентрування Твердоф. екстр.	[101] [102]
Силікагель	ПАН	РЗЕ	Емісійна спектрометрія	Концентрування	[100]

РОЗДІЛ 2

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ЕКСПЕРИМЕНТУ

2.1. Матеріали та об'єкти досліджень

2.1.1. Кремнеземні матриці та їх властивості.

Як носії використовували силікагелі (СГ) та одержаний з аеросилу макропористий кремнезем - силохром (СХ). Величини питомої поверхні, визначені методом теплової десорбції аргону, становлять для силікагелей 327 м²/г (L100/600, Chemapol) і 256 м²/г (Merck), а для силохрому (АК 175-800) - 134 м²/г. На основі цих носіїв було синтезовано комплексотвірні модифіковані адсорбенти з прищепленими органічними реагентами.

2.1.2. Реактиви та розчинники.

Як модифікатори використовували 3-амінопропілтриетоксисилан (АПТЕС) та органічні реагенти - 8-оксихінолін (фірми Fluka), 4-(2-піридилазо)резорцин і 1-(2-піридилазо)-2-нафтол (фірми Merck). В таблиці 2.1 наведено фізико-хімічні властивості органічних реагентів, які використовували у синтезі модифікованих кремнеземів [21, 105, 140]. Як розчинник використовували етанол.

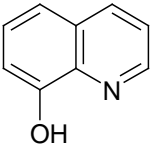
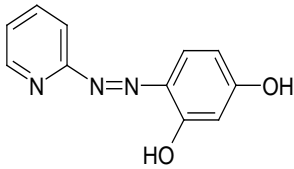
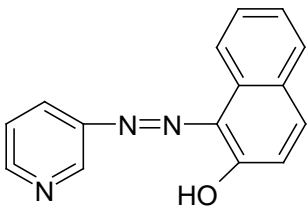
Стандартні розчини готували розчиненням наважок солей іонів металів (Pb(NO₃)₂, ZnCl₂, Zn(NO₃)₂, Cd(NO₃)₂, Hg(NO₃)₂, Co(NO₃)₂, CuSO₄·5H₂O, Fe₂(SO₄)₃, Ni(NO₃)₂) марки "ч.д.а." та "х.ч. у дистильованій воді. За необхідністю, точні концентрації іонів металів у розчинах встановлювали титриметрично 0,01 н розчином ЕДТА з індикатором мурексидом. Розчин мурексиду з масовою часткою 0,05% готували розчиненням 0,025 г сухої речовини у 50 мл дистильованої води. Робочі розчини солей металів (10⁻³ М) готували відповідним розведенням стандартних розчинів дистиллятом або розчином буферу з необхідним значенням рН.

Для приготування буферного розчину з рН=5,05 відміряли 161 мл 0,1 М розчину СН₃СООН, додавали 339 мл 0,1 М розчину СН₃СООНа і розводили

дистилятом до 1000 мл. Для приготування буферного розчину з $\text{pH}=9,8$ у мірну колбу на 100 мл відміряли 36,3 мл 0,1 М розчину NaOH і доводили до мітки 0,05 М розчином бури.

Таблиця 2.1.

Деякі властивості органічних реагентів, що використовувались для іммобілізації на кремнеземних матрицях

Реагент	$\text{pK}_{\text{дис}}$	Іони, які визначають	$\lg K_{\text{утв}}$	Властивості
 8-оксихінолін	pK_2 5,0 pK_1 9,9	Cd^{2+} Co^{2+} Cu^{2+} Ni^{2+} Zn^{2+} Fe^{3+}	7,2 9,1 12,2 9,9 8,6 12,3	Світло-жовті кристали, $T_{\text{пл.}} 73-76^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип.}} 266,9^\circ\text{C}$. Нерозчинний у воді, розчинний у етанолі, етиловому ефірі, хлороформі, оцтовій кислоті. Молекули поглинають при 317 нм, оксинати металів - при 380 нм
 4-(2-піридилазо)резорцин	pK_3 3,0 pK_2 5,5 pK_1 12,1	Bi^{3+} Cd^{2+} Pb^{2+} Sc^{2+} Zn^{2+} Ni^{2+} Co^{2+}	17,2 11,5 11,9 12,8 11,6 13,5 10,0	Коричнево-червоні кристали, нерозчинні в етиловому ефірі, натрієва сіль розчинна у воді, етанолі, ацетоні. У водному розчині молекули мають максимуми поглинання при 383 нм. Комплекси з іонами поглинають при 510, 530 нм.
 1-(2-піридилазо)-2-нафтол	pK_2 2,9 pK_1 11,5	Co^{2+} Ni^{2+} Zn^{2+} Cu^{2+} Pd^{2+}	12,5 12,7 11,2 16,0 18,7	Оранжево-червоні кристали; $T_{\text{пл.}} 137^\circ\text{C}$; практично нерозчинний у воді. Розчиняється в органічних розчинниках з утворенням жовтих розчинів з максимумом поглинання при довжині хвилі 470 нм.

Розчин ПАР для фотометричного аналізу з концентрацією 0,025% готували розчиненням 0,0125 г сухого перекристалізованого порошкоподібного ПАР у 50 мл дистильованої води або в 0,03 М розчині тетраборату натрію (бури).

2.2. Обладнання та методи досліджень

Для дослідження фізико-хімічних характеристик одержаних модифікованих сорбентів та їх здатності до взаємодії з іонами металів було застосовано спектральні, титриметричні та адсорбційні методи дослідження.

2.2.1. Фотометричний та атомно-абсорбційний аналіз.

Атомно-абсорбційний аналіз ґрунтується на поглинанні резонансного випромінювання елемента його незбудженими атомами, які знаходяться у вільному стані, тобто в стані "атомної пари". Внаслідок поглинання кванта світла валентні атоми збуджуються, а резонансне випромінювання, яке проходить крізь "атомну пару", послаблюється. Послаблення світлового потоку відбувається за експоненціальним законом аналогічно закону Ламберта-Бугера у фотометрії:

$$I = I_0 \cdot e^{-k l c},$$

де: I - інтенсивність світла, що пройшло крізь атомну пару; I_0 - інтенсивність вхідного світлового потоку; k - стала, коефіцієнт поглинання, розрахований на 1 моль речовини; l - товщина шару "атомної пари"; c - концентрація атомів, що поглинають світло. Оптична густина "атомної пари" дорівнює

$$D = \frac{I}{I_0} = k \cdot l \cdot c.$$

При сталій товщині шару "атомної пари" графік залежності D від c є лінійним і проходить через нульову точку. Оскільки більшість атомів речовини в "парі" знаходиться в незбудженому стані, коефіцієнт поглинання k досягає значень 10^8 , що значно перевищує значення молярних коефіцієнтів поглинання розчинів ($\epsilon = 10^5$). Таким чином, атомно-абсорбційний аналіз має вищу

чутливість, ніж спектрофотометричний і дозволяє визначити значно менші кількості речовин.

Для вимірювання атомного поглинання D необхідно, щоб довжина хвилі максимуму поглинання "атомної пари" точно відповідала довжині хвилі максимуму випромінювання й напівширина лінії поглинання була щонайменше удвічі ширшою за напівширину лінії випромінювання (менше за 0,005 нм). У зв'язку з цим в атомно-абсорбційному аналізі використовують джерела випромінювання світла лінійчатого типу спектра - безелектродні лампи або лампи з порожнистим катодом.

У високочастотних безелектродних лампах за допомогою електричного струму високої частоти створюється сильне електромагнітне поле, в якому в герметичній кварцовій ампулі іони благородного газу (неону чи аргону) атомізують летку сполуку певного елемента й збуджують його атоми, що призводить до випромінювання світла з лініями цього елемента. Для атомізації речовини в рідкому стані використовують різні газові суміші. При температурі газового полум'я речовини розкладаються до атомів, які й поглинають світло, що пропускають крізь полум'я.

Атомно-абсорбційне визначення концентрації іонів металів в розчинах проводили на атомно-абсорбційному спектрофотометрі С-115 М1-ПК з горючою сумішшю - ацетилен-повітря з використанням газорозрядних ламп з порожнистим катодом.

Фотометричні дослідження рівноважних розчинів іонів міді(II), заліза(III), цинку(II), кадмію(II), свинцю(II), кобальту (II) та нікелю(II) проводили на спектрофотометрі СФ-46 з використанням квадратних кювет товщиною $l=1\text{ см}$ при наступних довжинах хвиль: для Cu(II) - при $\lambda=490\text{ нм}$, для Zn(II) - при $\lambda=455\text{ нм}$, для Cd(II) та Co(II) - при $\lambda=500\text{ нм}$, для Pb(II) - при $\lambda=520\text{ нм}$, для Fe(III) - при $\lambda=510\text{ нм}$, для Ni(II) – при $\lambda=470\text{ нм}$. Рівноважні концентрації іонів металів визначали за допомогою побудованих калібрувальних графіків.

2.2.2. ІЧ-спектроскопія.

ІЧ-спектроскопія є методом дослідження коливальних переходів у досліджуваних системах. Відносно сполук, що закріплені на поверхні неорганічних матриць, зокрема, на поверхні кремнезему, цей метод дозволяє вирішити наступні задачі:

- які модифікуючі групи знаходяться на поверхні носія;
- прищеплено ці групи хімічно чи адсорбційно;
- чи взаємодіють прищеплені групи між собою або з поверхнею матриці;
- який механізм взаємодії молекул модифікатора з поверхнею модифікуючого матеріалу;
- яка просторова структура прищеплених груп.

Існує ряд незручностей під час аналізу хімічно модифікованих кремнеземів, а саме: наявність сильного поглинання в областях < 1200 і $3000-3800\text{ см}^{-1}$ від самого носія, що заважає визначенню певних функціональних груп, прищеплених на поверхні. Інформативність методу в областях $> 3000\text{ см}^{-1}$ можна підвищити, попередньо прожаривши вихідний носій при $500-600^{\circ}\text{C}$. При цьому широкі смуги звужуються. По зникненню або послабленню смуги поглинання від поверхневих силанольних груп (3750 см^{-1}) можна робити висновок про перебіг реакції іммобілізації відповідного модифікуючого реагенту.

ІЧ-спектри відбиття одержували на спектрофотометрі Thermo Nicolet Nexus FT-IR. Спектри знімали при кімнатній температурі з відбиттям під кутом 180° . Для запису всіх спектрів було використано 500 сканів; потужність лазера коливалась між 0,6 і 1,0 Вт. Характеристичні смуги на спектрах розміщувались при 2980 см^{-1} і при $1400-1500\text{ см}^{-1}$.

2.2.3. Електронна спектроскопія дифузного відбиття.

Електронну спектроскопію дифузного відбиття застосовано для встановлення складу комплексів іонів металів на поверхні хімічно модифікованих кремнеземів. Перевагою даного методу є можливість реєструвати спектри твердих зразків. Електронні спектри дифузного відбиття комплексів на

поверхні модифікованого силікагелю реєстрували на спектрофотометрі Specord М 40. Випромінювання від імпульсної лампи, яка розміщена у фотометричному шарі, утворює дифузне освітлення зразка через вимірювальний отвір у шарі. Випромінювання, відбите від поверхні зразка за допомогою об'єктиву, прямує на торцеву поверхню світловоду, по якому і передається на перетворювач, де поділяється на 26 каналів. 26 світлофільтрів випромінюють вузькі ділянки спектру рівномірно через кожні 10 нм в діапазоні 380 - 720 нм. Одержання спектру триває 10^{-3} с, час обробки інформації - не більше 5 с, час між двома послідовними вимірюваннями - не більше 10 с. Для одержання спектрів дифузного відбиття комплексів, що вивчалися, використовували фторопластові круглі кювети з товщиною шару сорбенту 3-6 мм.

2.2.4. Спектри ЕПР.

Головною перевагою ЕПР-спектроскопії, що відрізняє її від більшості інших спектральних методів дослідження поверхні хімічно модифікованих кремнеземів, є висока чутливість методу. ЕПР-спектроскопію можна використовувати для встановлення способу координації іонів металів із прищепленими молекулами реагентів на поверхні кремнезему. Ширина лінії у спектрі залежить від спин-спінової взаємодії прищеплених радикалів, яка зменшується із зростанням відстані між часточками. Таким чином, аналізуючи характер уширення в ЕПР-спектрах зразків із різною поверхневою концентрацією прищеплених радикалів, можна одержати відповідь на питання: рівномірно чи ні відбувається прищеплення модифікуючих молекул на поверхні носія.

Порівняння головних параметрів ЕПР-спектрів (g_{\perp} , g_{\parallel} , g_{cp}) прищеплених комплексів із характеристиками аналогічних гомогенних систем дозволяє надійно визначити склад утворених на поверхні сорбенту комплексів.

ЕПР-спектри зразків записували за допомогою 3-см радіоспектрометра РЕ-1306 (Х-смуги) при 293 К. Резонансну частоту вимірювали за допомогою частотоміру ЧЗ-54 із частотним конвертором ЯЗЧ-87. Зразки вміщували в

резонатор у ампулах діаметром 3 мм. Спектри ЕПР речовин записували разом із опорним сигналом від стандартної величини з відомим g -фактором. Таким стандартом був дифенілпікрилгідрозил (ДФПГ), $g = 2,0036$. Умови резонансу ДФПГ записували наступним чином:

$$h \nu = g_{\text{ДФПГ}} \cdot \beta \cdot B_{\text{ДФПГ}}$$

$h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж·сек – стала Планка,

ν – мікрохвильова частота, сек.⁻¹,

$\beta = 9,274 \cdot 10^{-24}$ Дж· Тл⁻¹ – магнетон Бора,

B – індукція магнітного поля,

g – фактор спектроскопічного розщеплення.

З умови резонансу розраховували індукцію поля для спектру ДФПГ:

$$B_{\text{ДФПГ}} = (h/g_{\text{ДФПГ}} \cdot \beta) \cdot \nu$$

Для калібрування поля використовували еталон Mn^{2+} в матриці MgO , $g=2,0015$. По спектрам еталону, з атестованим розщепленням компонент надтонкої структури (НТС) спектру I-II = 82,38; II-III = 84,57; III-IV = 86,76; IV-V = 89,01; V-VI = 91,19 \pm 0,05 мТл, калібрували спектр зразка, що досліджується, в одиницях індукції магнітного поля:

$$\delta = (\text{розщеплення}) / l \text{ (мм)}$$

Для ліній в паралельній орієнтації g -фактора індукцію поля B_i розраховували, визначаючи в мм відстань S цієї лінії від сигналу ДФПГ:

$$B_i = B_{\text{ДФПГ}} - \delta \cdot S$$

Параметри анізотропних спектрів розраховували з положення ліній у паралельній орієнтації g -фактора (g_{\parallel}) з точністю 0,005.

Для всіх досліджуваних зразків лінії перпендикулярної компоненти g -фактора перекриваються, тому параметри g_{\perp} оцінювали згідно [141, 142], визначаючи центральне положення піку нерозщепленої перпендикулярної компоненти на середині висоти.

2.2.5. Рентгенофлуоресцентний спектральний метод.

Рентгено-флуоресцентні виміри проводили за допомогою рентгено-флуоресцентного спектрометра ElvaX.

У цьому приладі для збудження спектрів рентгенівської флуоресценції досліджуваних зразків використовують моноблочний рентгенівський генератор із слабкою рентгенівською трубкою з торцевим Ті анодом прострільного типу. У генераторі реалізована незалежна стабілізація анодного струму до 50 кВ і струму емісії до 100 мкА. Змінні фільтри первинного випромінювання дозволяють оптимізувати умови збудження для конкретної аналітичної задачі. Відстань від анода до зразка не більш ніж 14 мм, що забезпечує можливість роботи при силі струму 12 мА.

В якості рентгенівського детектора використовують PIN-діодний детектор PF550. Чутлива площа детектора $5,5 \text{ мм}^2$, товщина 500 мкм, товщина берилієвого вікна 8 мкм, енергетичне розширення по лінії 5,9 кеВ не гірше 180 еВ. Двоступінчасте термоелектричне охолодження дозволяє забезпечити активну стабілізацію температури детектора у діапазоні від -30°C до -50°C . Вихідний сигнал детектора формується час-варіантним аналоговим імпульсним процесором з режектором накладань, відновником базової лінії і автоматичній адаптації постійного часу формування до вхідної статистичного завантаження. Багатоканальний аналізатор імпульсів на 4К-каналів має врівноваження з лінеаризації диференційної нелінійності методом ковзаючої шкали, буферну пам'ять, схему корекції мертвого часу. Час перетворення складає 2 мкс.

Для усунення впливу статистичного завантаження на енергетичне положення піків і для підвищення роздільної здатності був реалізований режим автоматичної стабілізації завантаження за рахунок варіації струму емісії

рентгенівської трубки. Цей режим особливо корисний при аналізі зразків різних розмірів.

Програмне забезпечення спектрометра розроблене в операційній системі MS WINDOWS. Програма керує всіма режимами роботи спектрометра, забезпечує проведення енергетичної калібровки, визначення фазових піків, розкладу мультиплетів, ідентифікацію елементів і визначення чистих аналітичних інтенсивностей.

Всі рентгено-флуоресцентні дослідження проводилися за умов : $I = 12 \text{ mA}$, $U = 45 \text{ B}$, час експозиції = 100 - 1000 с.

2.2.6. Титриметричний аналіз.

Визначення концентрації стандартних розчинів іонів металів проводили методом комплексометричного титрування 0,01 н робочим розчином тролону Б з індикатором мурексидом. Концентрацію іонів металу $C_{Me^{n+}}$ (моль/л) розраховували за формулою:

$$C_{Me^{n+}} = \frac{C_{Tp.B} \cdot V_{Tp.B}}{V_{Me^{n+}}}, \text{ де}$$

$C_{Tp.B}$, $V_{Tp.B}$ - концентрація і об'єм робочого розчину Трилону Б;

$V_{Me^{n+}}$ - об'єм розчину солі, який брали для аналізу.

Кількість аміногруп на поверхні силікагелю визначали методом кислотно-основного титрування. Титрування проводили 0,01 н розчином калій гідроксиду з мікробюретки в присутності індикатора метилового червоного до переходу кольору з червоного на жовтий. Кількість прищеплених груп (ммоль/г) розраховували по формулі:

$$n_{NH_2} = \frac{(C_0 - C_p) \cdot V}{m}, \text{ де}$$

C_0 - концентрація вихідного розчину HCl, моль екв/л;

C_p - концентрація розчину HCl після взаємодії з сорбентом, моль екв/л;

V - об'єм розчину HCl в колбі з сорбентом, мл;

m - наважка сорбенту, г.

2.2.7. Вимірювання рН розчинів.

Вимірювання початкових і рівноважних значень рН водних розчинів солей проводили з використанням скляного електроду на іономері "Иономер И-120,1" при кімнатній температурі.

РОЗДІЛ 3

ВЛАСТИВОСТІ КРЕМНЕЗЕМІВ З ХІМІЧНО ПРИЩЕПЛЕНИМ 8-ОКСИХІНОЛІНОМ

3.1. Використання реакції Манніха в твердофазному синтезі

Використання реакції Манніха для хімічного прищеплення 8-оксихіноліну до поверхні кремнеземних матриць дозволяє значно скоротити час синтезу, а також одержати модифіковані сорбенти з достатньою кількістю закріплених функціональних груп органічного реагенту. Імобілізація аналітичного реагенту на поверхні відбувається в одну стадію за участю силанольних груп кремнезему, аміновмісного алкоксисилану й формальдегіду в спиртовому середовищі. Одностадійність досягається завдяки тому, що конденсація етоксисилільних груп з поверхневими силанольними групами й амінометилування реагента відбуваються одночасно.

Для порівняльної характеристики адсорбційних властивостей паралельно одержали вищевказані матриці з прищепленими аміногрупами.

Синтез кремнеземів, хімічно модифікованих 8-оксихіноліном проводили за наступною методикою: наважку 72,6 мг реагенту (0,5 ммоль) розчиняли в 2-4 мл етанолу при невеликому нагріванні. Додавали 30 мг параформу (1 ммоль), 0,11 мл 3-амінопропілтриетоксисилану (0,5 ммоль) і 1 г чистого носія. Суміш витримували при 60°C впродовж 5 год, перемішуючи. При цьому відбувається реакція, схему якої наведено на рис. 3.1.

Модифіковані зразки висушували при 120°C, промивали 10 мл етанолу, 15 мл води, 60 мл 0,1 М HCl, 70 мл води, 40 мл ацетатного буферу. Висушували при 120°C 3,5 год. Одержано модифіковані адсорбенти Merck-8ox, CG-8ox та CX-8ox [68, 78, 143, 144, 145].

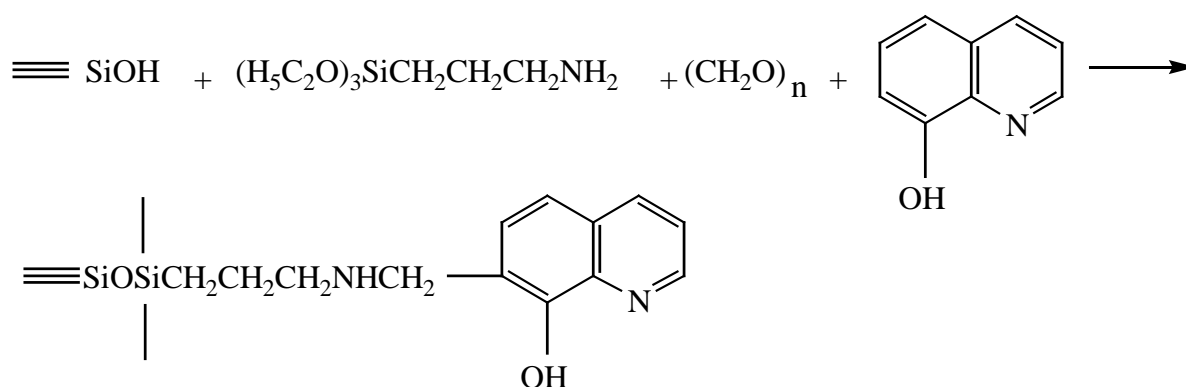


Рис. 3.1. Схема реакції хімічного закріплення 8-оксихіноліну до поверхні кремнезема.

Силікагель із закріпленими в поверхневому шарі аміногрупами одержували хімічним модифікуванням матриці 3-амінопропілтриетоксисиланом за методикою [10]: 20 г носія заливали 85 мл 5%-го водного розчину АПТЕС, витримували при кімнатній температурі протягом 19 год. Надлишок рідини видаляли декантацією, сорбент висушували при 100°C протягом 2 год, промивали 20-кратним об'ємом дистильованої води і знову висушували при 120°C до сталої маси. Одержано модифікований кремнезем з прищепленими аміногрупами (СГ-NH₂).

3.1.1. Вплив співвідношення компонентів синтезу.

Ми дослідили вплив співвідношення реагентів синтезу на кількість закріпленого на поверхні кремнеземів 8-оксихіноліну. З цією метою було проведено ряд аналогічних синтезів, в яких змінювали співвідношення вихідних речовин. Концентрацію прищеплених функціональних груп контролювали методом УФ-спектроскопії, а також оцінювали ємність одержаних адсорбентів за величинами адсорбції іонів міді(II). Одержані експериментальні дані наведено в таблиці 3.1 (сорбенти 1-4 було синтезовано на основі силікагелю, а сорбенти 5-8 - на основі силохрому).

Таблиця 3.1.

**Характеристики кремнеземів із прищепленим до поверхні 8-оксихіноліном
при різних співвідношеннях компонентів, взятих для синтезу**

Зразок		Співвідношення оксин : амін : альдегід, взите для синтезу	Взято оксину, ммоль/г	Вміст прищепленого оксину за даними УФ- спектроскопії, ммоль/г	Адсорбційна ємність щодо Cu(II), ммоль/г
СГ-8ох	1	1 : 1 : 2	0,5	0,39	0,12
	2	1 : 1 : 4	0,5	0,32	0,12
	3	2 : 1 : 2	1,0	0,61	0,11
	4	2 : 1 : 4	1,0	0,56	0,09
СХ-8ох	5	1 : 1 : 2	0,5	0,30	0,10
	6	1 : 1 : 4	0,5	0,24	0,10
	7	2 : 1 : 2	1,0	0,41	0,11
	8	2 : 1 : 4	1,0	0,38	0,11

З таблиці 3.1 видно, що за даними по адсорбції міді(II) збільшення кількості оксину, взятого для синтезу, мало впливає на ємність одержаних сорбентів. При різних співвідношеннях оксин : аміноорганосилан : альдегід, які використано в процесі синтезу, спостерігаються близькі значення сорбційної ємності. Тому при закріпленні 8-оксихіноліну на поверхні кремнеземів за допомогою реакції Манніха доцільно використовувати співвідношення компонентів 1 : 1 : 2. Одержані дані свідчать про складний характер хемосорбційних процесів при здійсненні одностадійної реакції амінометилування. Не виключено, що при цьому на поверхні утворюється

полімерний шар, в якому лише частина прищеплених молекул оксину приймає участь в адсорбційних процесах [78, 146].

3.1.2. Вплив природи альдегіду на ступінь закріплення органічних реагентів.

Під час синтезу модифікованих адсорбентів використовували альдегіди різної природи: параформальдегід (кристалічна сполука), формалін (35%-ий водний розчин формальдегіду) і паральдегід (полімер оцтового альдегіду). Синтез в присутності різних альдегідів проводили за однакових умов. Кількість закріпленого реагенту контролювали по адсорбції іонів міді з водних розчинів. В таблиці 3.2 наведено результати щодо сорбційної здатності синтезованих сорбентів.

Таблиця 3.2.

Вплив хімічної природи альдегіду на сорбційні властивості модифікованих сорбентів

Сорбент	Ємність сорбенту по міді(II), ммоль/г		
	параформ	формалін	паральдегід
СГ-8ох	0,11	0,12	$1,0 \cdot 10^{-3}$
СХ-8ох	0,09	0,09	$2,4 \cdot 10^{-3}$

Значно низька сорбційна спроможність сорбенту, синтезованого за участю паральдегіду свідчить про незначну концентрацію функціональних груп реагента на поверхні. Отже в синтезі кремнеземів з хімічно прищепленим 8-оксихіноліном більш доцільно використовувати як альдегіди параформ та формалін.

3.2. Дослідження фізико-хімічних властивостей модифікованих адсорбентів

3.2.1. ІЧ-спектри модифікованих кремнеземів.

Для підтвердження іммобілізації молекул 8-оксихіноліну на поверхні кремнезему були досліджені ІЧ-спектри синтезованого сорбенту. В області, нижчій за 1250 см^{-1} (рис. 3.2) спостерігаються інтенсивні смуги поглинання кремнеземної матриці.

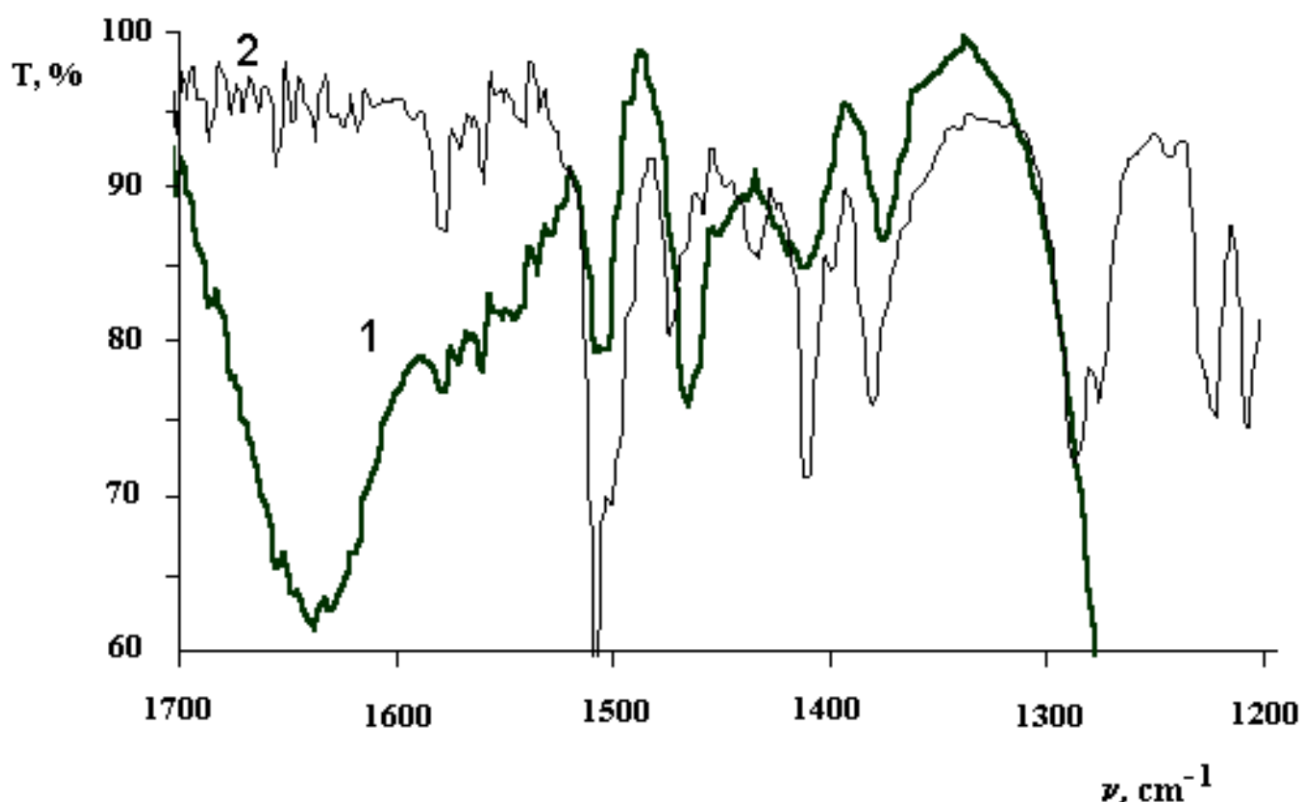


Рис. 3.2. ІЧ-спектри поглинання: 1 - сорбенту з іммобілізованим оксином; 2 - 8-оксихіноліну.

Це перешкоджає детальному аналізу ІЧ-спектру модифікованого зразка. Однак, область $1250\text{-}1600\text{ см}^{-1}$ є досить інформативною, щоб зробити висновок про хімічне закріплення молекул 8-оксихіноліну до поверхні кремнезему.

Порівнюючи ІЧ-спектри синтезованого сорбенту (рис. 3.2, крива 1) та 8-оксихіноліну (рис. 3.2, крива 2), можна відмітити наявність у обох спектрах смуг поглинання при 1580 см^{-1} , що відповідають валентним коливанням С-N зв'язків, присутність смуг поглинання при 1510 см^{-1} (найбільш інтенсивна смуга) та 1470 , 1440 , 1410 і 1380 см^{-1} , що відповідають скелетним коливанням ароматичних С-С зв'язків і коливанням груп С-О-Н. Наявність цих інтенсивних смуг після тривалого промивання зразка етанолом свідчить про хімічне зв'язування молекул 8-оксихіноліну з поверхнею кремнезему.

3.2.2. Визначення концентрації прищеплених органічних реагентів.

Для оцінки кількості прищепленого на поверхні силікагелю та силохрому 8-оксихіноліну наважки модифікованих сорбентів (5 мг) розчиняли в 5 мл 1 М розчину КОН при нагріванні. Визначали оптичну густину утворених розчинів на спектрофотометрі Specord UV-VIS при довжині хвилі 343 нм. Кількість закріплених функціональних груп реагента визначали методом калібрувальних графіків (рис. 3.3).

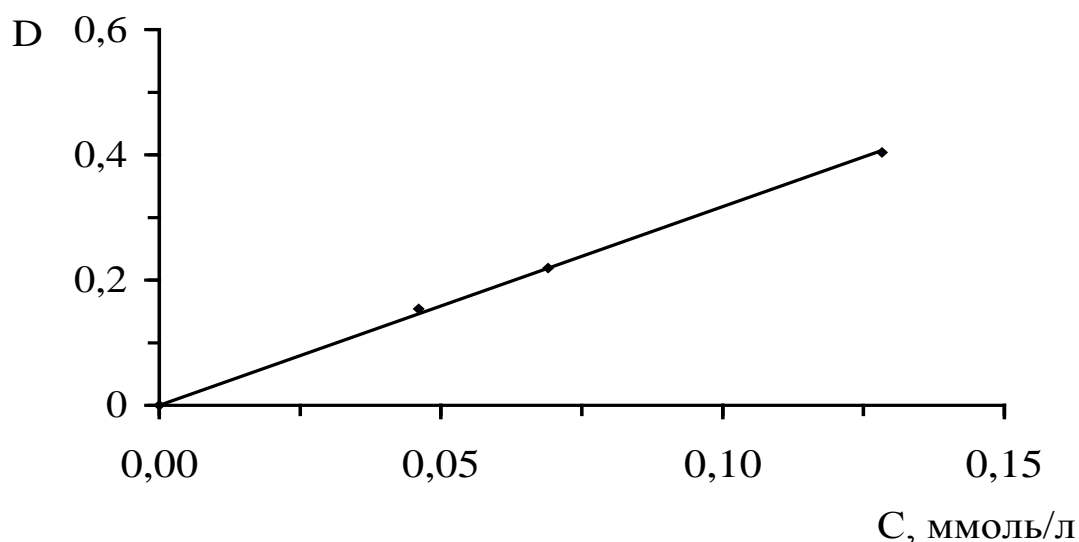


Рис. 3.3. Калібрувальний графік визначення 8-оксихіноліну методом УФ-спектроскопії при довжині хвилі 343 нм.

У таблиці 3.3 співставлено кількість оксину, взятого для синтезу, та концентрація прищеплених функціональних груп на поверхні одержаних зразків. З результатів досліджень видно, що найкраще оксин закріплюється на поверхні силікагеля Merck (88 %), гірше – на поверхні силікагеля Chemapol (84 %), найгірше відбувається модифікування поверхні силохрому (70 %). При цьому ступінь модифікування поверхні кремнезему аміногрупами складає 79 %.

Таблиця 3.3.

**Модифіковані адсорбенти та концентрація прищеплених
функціональних груп**

Сорбент	Кількість реагента, взятого для синтезу, ммоль/г	Кількість закріплених функціональних груп реагента, ммоль/г
СГ-8ox	0,50	0,42
СХ-8ox	0,50	0,35
Merck-8ox	0,50	0,44
СГ-NH ₂	0,96	0,76
СХ-NH ₂	0,96	0,62

**3.3. Дослідження сорбційних властивостей модифікованого
кремнезему щодо іонів токсичних металів**

Молекули 8-оксихіноліну утворюють комплекси практично з іонами перехідних металів, але найкраще процеси комплексоутворення відбуваються з іонами таких токсичних елементів, як алюміній(III), цинк(II), свинець(II), мідь(II), вісмут(III), олово(IV), хром(III, VI), арсен(V), молібден(V, IV). Закріплені на поверхні носія (полімери, кремнеземи, оксиди металів) молекули оксину зберігають здатність до комплексоутворення з іонами металів.

3.3.1. Швидкість встановлення сорбційної рівноваги.

Дослідження сорбційних властивостей одержаних кремнеземів з іммобілізованим 8-оксихіноліном було розпочато в статичному режимі. Для досліджень були вибрані іони металів I групи токсичності, зокрема свинцю(II), кадмію(II), цинку(II) та II групи токсичності - міді(II), заліза(III) та молібдену(VI), іони яких утворюють з 8-оксихіноліном у розчинах стійкі комплекси.

Швидкість встановлення адсорбційної рівноваги між адсорбентом і розчином визначали за методикою: робочий розчин, об'ємом 25 мл, що містив 100 мкг іону відповідного металу, струшували з 0,1 г сорбенту протягом 5-1400 хв. Розчин фільтрували крізь паперовий фільтр і вимірювали рівноважну концентрацію металу фотометричним або атомно-абсорбційним методами. Результати вимірювань наведено в таблиці 3.4.

Таблиця 3.4.

Кінетика поглинання (%) іонів металів I та II групи токсичності на кремнеземах з ковалентно закріпленим 8-оксихіноліном у статичному режимі адсорбції (маса сорбенту 0,1 г, вихідна маса металів у розчині 100 мкг)

Іон металу	Час сорбції, хв				
	5	30	60	120	1400
Zn ²⁺	93,2	93,5	94,0	99,9	99,9
Cd ²⁺	52,5	55,1	56,2	57,5	58,8
Pb ²⁺	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9
Cu ²⁺	94,0	99,3	99,3	99,3	99,9
Fe ³⁺	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9
Mo ⁶⁺	95,8	92,4	91,0	91,5	96,7

Як свідчать дані цієї таблиці, серед іонів металів I групи токсичності найкращі кінетичні характеристики кремнеземний адсорбент із закріпленим

8-оксихіноліном проявляє до іонів свинцю(II), кількісне вилучення яких відбувається вже за 5 хв. Кількісне вилучення цинку(II) та максимальне вилучення кадмію(II) (близько 60%) відбувається через 2 год контакту у статичному режимі, проте вже через 5 хв ступінь сорбції іонів Zn(II) досягає 93%, а іонів Cd(II) – 53%.

При цьому, щодо іонів II групи токсичності, найкращі кінетичні характеристики даний модифікований силікагель виявляє по відношенню до іонів міді(II) та заліза(III), які кількісно вилучаються вже за декілька хвилин контакту. Максимальне вилучення молібдену(VI) відбувається теж у перші хвилини контакту з сорбентом.

У цілому можна констатувати, що синтезований за одностадійною реакцією амінометилування кремнезем із закріпленням у поверхневому шарі 8-оксихіноліном характеризується високою швидкістю адсорбції іонів токсичних металів і може використовуватись для їх вилучення з водних розчинів у динамічному режимі.

3.3.2. Визначення концентрацій іонів металів.

Сорбційні властивості синтезованих сорбентів вивчали шляхом поглинання іонів металів з водних розчинів їх солей в статичному режимі. Кількісну оцінку процесу адсорбції проводили визначенням рівноважної концентрації іонів у розчині після сорбції.

Фотометричне визначення іонів Cu(II) проводили за методикою [90]: в пробірку вміщували 0,9 мл розчину, який містив іони Cu^{2+} . Додавали 4 мл індикаторного 0,03%-ного розчину ПАР в $3,1 \cdot 10^{-2}$ М тетрабораті натрію і вимірювали оптичну густину забарвлених розчинів на спектрофотометрі СФ-46 при довжині хвилі 510 нм. Розчин порівняння готували змішуванням 0,9 мл ацетатного буферу з 4 мл індикаторного розчину ПАР [81, 90].

Спектрофотометричне визначення кадмію(II) та свинцю(II) проводили за наступною методикою: у мірну колбу об'ємом 25 мл вміщували 2 мл 0,025%-го розчину ПАР і 5 мл буферного розчину з $\text{pH}=9,8$, необхідний об'єм розчину

металу і доводили до 25 мл дистильованою водою. Оптичну густину розчину вимірювали при $\lambda=500$ нм для кадмію(II) і при $\lambda=520$ нм для свинцю(II). Оптимальні концентрації визначення знаходяться у межах 10^{-3} - 10^{-2} ммоль/л.

Спектрофотометричне визначення заліза(III) основане на вимірюванні оптичної густини комплексів з 0,28%-ним розчином 1,10-фенантроліну при $\lambda=510$ нм [81].

Спектрофотометричне визначення цинку(II) проводили, вимірюючи оптичну густину комплексів металу з 0,05%-ним розчином мурексиду при $\lambda=455$ нм.

Спектрофотометричне визначення нікелю(II) в присутності 0,05 М розчину йоду і спиртового розчину диметилгліоксиму проводили в лужному середовищі. Оптичну густину вимірювали при $\lambda=500$ нм.

Рівноважні концентрації свинцю(II), кадмію(II) у сумішах визначали атомно-абсорбційним методом на полум'яному атомно-абсорбційному спектрофотометрі «Сатурн» у полум'ї суміші повітря-пропан-бутан.

Розрахунки рівноважних концентрацій Pb(II) та Cd(II) у розчині проводили методом порівняння інтенсивностей їх ліній в спектрі з інтенсивністю ліній стандартних розчинів. Для цього готували стандартні розчини з концентраціями іонів металів 0,5-2,0 мкг/мл для Pb(II), 0,1-2,0 мкг/мл для Cd(II). Вимірювання концентрації свинцю(II) проводили при довжині хвилі 283,3 нм і ширині щілини 0,5 нм, а концентрації кадмію(II) - при $\lambda=228,8$ нм і ширині щілини 1 нм.

3.3.3. Залежність ступеня адсорбції від рН розчину.

Для досліджень використовували 0,1 г адсорбенту, який заливали 25 мл розчину (вміст іонів металу 100 мкг) з певним значенням рН. Для одержання необхідної величини рН розчинів використовували хлоридну кислоту, аміачний або ацетатний буфери. Час адсорбції - 2 год, далі розчин відфільтровували і вимірювали рівноважну концентрацію іонів металу спектрофотометричним або атомно-абсорбційним методом. Ступінь адсорбції іонів металів визначали за різницею концентрацій іонів у розчині до і після адсорбції.

У таблиці 3.5 представлено результати, що показують зміну ступеня вилучення іонів металів в залежності від кислотності середовища.

Результати досліджень свідчать, що синтезований кремнезем із іммобілізованим оксином кількісно вилучає рН=6,8-8,0 іони Zn(II), Pb(II), Mo(VI), при рН=6,8-9,2 - іони Cu(II), а іони Fe(III) при рН 6,8 та 9,2, при цьому іони Cd(II) та Al(III) сорбуються при рН 6,8-9,0 частково (60-90 %). У кислій області (в межах рН=1,7-5,7) адсорбент кількісно вилучає іони молібдену(VI) та міді(II), іони заліза(III) та алюмінію(III) – при рН=1,7, частково адсорбує при рН 1,0-1,7 (48-85%) іони молібдену(VI) та свинцю(II) і не вилучає іони цинку(II) та кадмію(II).

Таблиця 3.5.

Залежність ступеня адсорбції (%) іонів металів I та II груп токсичності на кремнеземі Мерск з ковалентно прищепленими групами 8-оксихіноліну від рН розчину (наважка сорбенту 0,1 г; час сорбції 2 год)

Іон металу	рН=1,0	рН=1,7	рН=4,0	рН=5,7	рН=6,8	рН=8,0	рН=9,2
Zn ²⁺	0	0	99,9	71,2	99,9	99,9	99,9
Cd ²⁺	0	7,5	47,5	32,5	67,5	63,8	60,0
Pb ²⁺	48,4	76,1	99,9	99,9	99,9	99,9	57,5
Cu ²⁺	97,0	99,3	97,6	98,4	99,3	94,0	98,1
Fe ³⁺	6,7	99,9	74,0	14,4	99,9	89,5	99,9
Al ³⁺	0	95,6	70,6	63,0	89,8	74,8	95,6
Mo ⁶⁺	84,9	97,2	95,8	97,2	96,2	97,2	40,4

3.3.4. Ізотерми адсорбції.

Робочий розчин, об'ємом 5 мл, що містив 3 - 1000 мг/л іонів Cu(II), Ni(II), Co(II), вміщували в колбу і струшували з 0,03 г сорбенту протягом 5 год. Після цього вимірювали рівноважну концентрацію іонів металів у розчині.

Аналіз ізотерм адсорбції іонів міді на кремнеземних адсорбентах (рис. 3.4) показує, що сорбційна ємність (A , ммоль/г) аміновмісного силікагеля в досліджених умовах є приблизно в 10 разів меншою порівняно із тим же силікагелем, що містить на поверхні хімічно закріплений оксин.

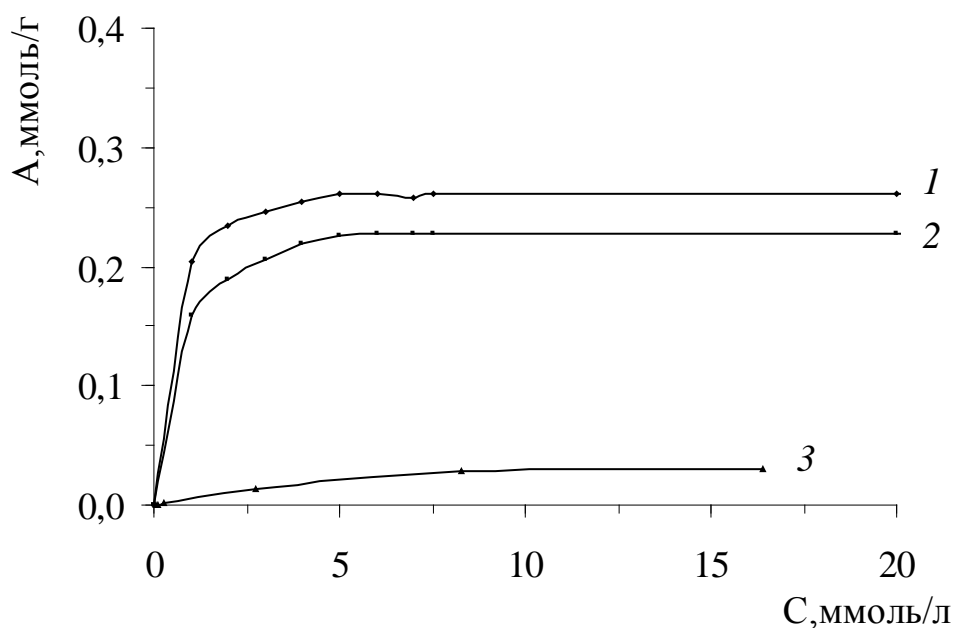


Рис. 3.4. Ізотерми сорбції міді(II) на модифікованих кремнеземах: 1-СГ-8ох; 2-СХ-8ох; 3 – СГ-NH₂

Максимальна ємність щодо іонів міді для силікагелю Chemapol та силохрому з іммобілізованим 8-оксихіноліном становить відповідно 0,32 та 0,24 ммоль/г, що знаходиться у задовільній відповідності з вмістом комплексотвірних груп, визначеним методом УФ-спектроскопії (таблиця 3.6).

Таблиця 3.6.

Концентрації закріплених до поверхні кремнезему функціональних груп та адсорбційні характеристики модифікованих матриць щодо іонів міді(II)

Кремнезем	Закріплена група	Концентрація функціональних груп, ммоль/г	Адсорбційна ємність щодо Cu^{2+} , ммоль/г
Силікагель	Оксин	0,42*	0,32
Силохром	Оксин	0,35*	0,24
Силікагель	Аміно	0,76**	0,03

* визначено методом - УФ-спектроскопії

** визначено титриметричним аналізом

На рис. 3.5 наведено ізотерми адсорбції Cu(II) , Co(II) , Ni(II) на сорбентах з хімічно прищепленими групами 8-оксихіноліну. Вигляд ізотерм згідно класифікації Гільса і співавторів описується ізотермою L2 типу. Ізотерма L типу вказує на паралельне орієнтування іонів на поверхні, за цих умов адсорбція досягає крайньої величини при низьких концентраціях солей металів (прямолинійна ділянка на ізотермі).

Досить високою залишається адсорбційна ємність модифікованого силікагелю Chemapol зі зв'язаним оксином щодо іонів нікелю (близько 0,29 ммоль/г), але вона зменшується при адсорбції іонів кобальту і становить 0,17 ммоль/г.

Результати по дослідженню сорбційної ємності синтезованих сорбентів щодо іонів металів свідчать про те, що кремнеземи з 8-оксихіноліном, іммобілізованим шляхом одностадійного синтезу за реакцією Манніха, мають значно вищу сорбційну ємність по відношенню до іонів металів у порівнянні з хімічно модифікованими кремнеземами, одержаними шляхом багатостадійного синтезу [23].

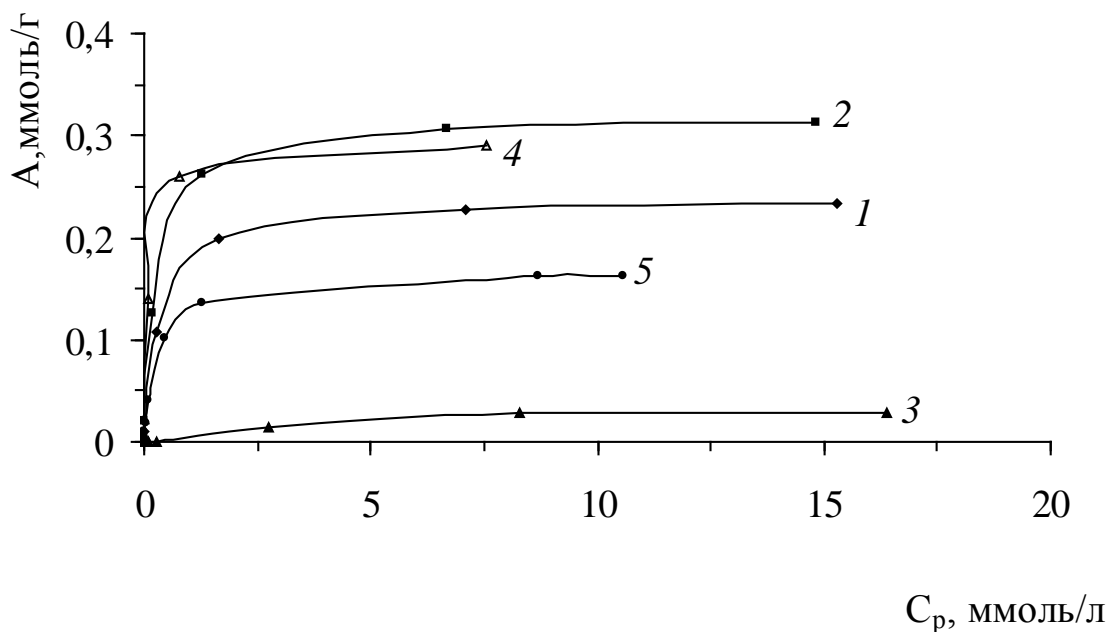


Рис. 3.5. Ізотерми сорбції іонів міді (1-3), нікелю (4) та кобальту (5) на силікагелі Chemapol (2-5) і силохромі (1) із закріпленими до поверхні аміногрупами (3) та 8-оксихіноліном (1, 2, 4, 5).

Таким чином, запропонований метод синтезу дозволяє одержати кремнезем із достатньо високою концентрацією прищеплених до поверхні груп, що робить його цілком придатним для концентрування іонів токсичних металів та ефективного очищення води [69-71, 147].

3.3.5. Визначення динамічної сорбційної ємності модифікованих сорбентів.

Модифіковані сорбенти з хімічно прищепленими групами оксину використовували для вивчення динамічної ємності. Для цього пусту хроматографічну колонку (25×5 мм) наповнювали модифікованим сорбентом і пропускали крізь неї розчин солі Cu(II) (вміст іонів металу $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л) за допомогою перистальтичного насоса НП-2М зі швидкістю 1,4 мл/хв. Фракції на виході з колонки збирали через 200-400 мл. Динамічну обмінну ємність визначали фотометрично за методикою [90].

Динамічну ємність сорбентів A (моль/г) розраховували за формулою:

$$A = \frac{C_0 \cdot V_{1/2}}{m}, \text{ де}$$

C_0 - концентрація розчину на вході в колонку, моль/л;

$V_{1/2}$ - об'єм пропущеного розчину, при якому досягнуто половина величини C_0 на виході з колонки, л;

m - наважка сорбента в колонці, г.

Криві виходу розчину міді(II) з колонки наведені на рис. 3.6 і 3.7. При швидкості потоку 1,4 мл/хв динамічна ємність становить $1,6 \cdot 10^{-4}$ моль/г на сорбенті СХ-8ох і $1,5 \cdot 10^{-4}$ моль/г на СГ-8ох.

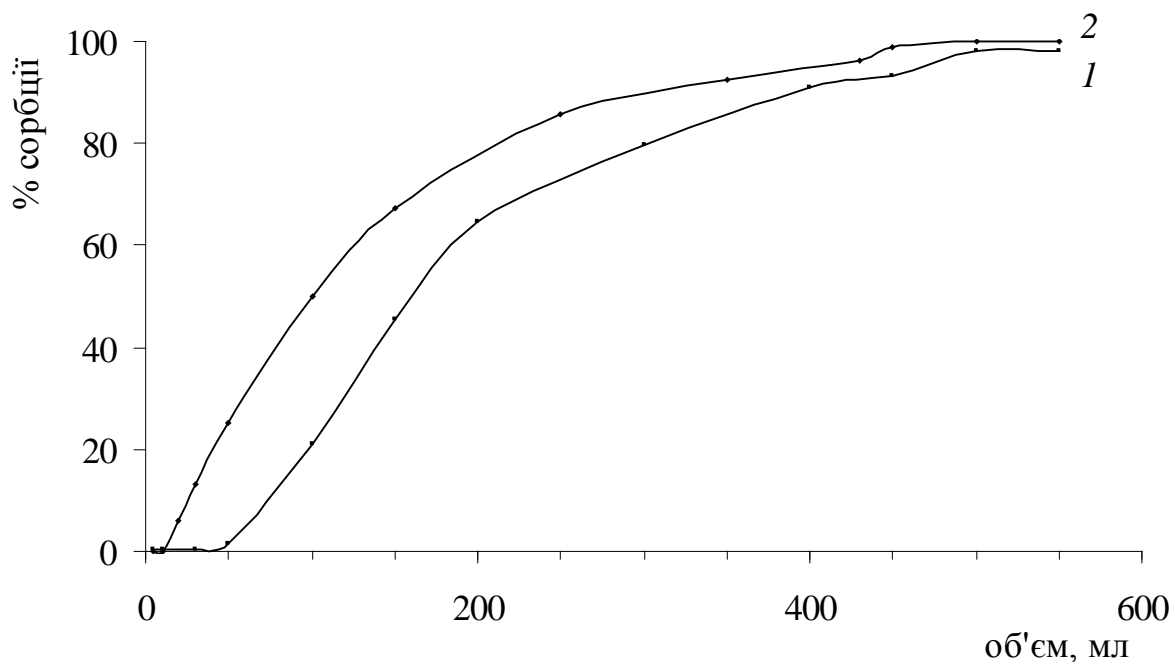


Рис. 3.6. Криві виходу $2 \cdot 10^{-4}$ М розчину міді(II) з колонки, наповненої модифікованими кремнеземами: 1 - СГ-8ох; 2 - СХ-8ох.

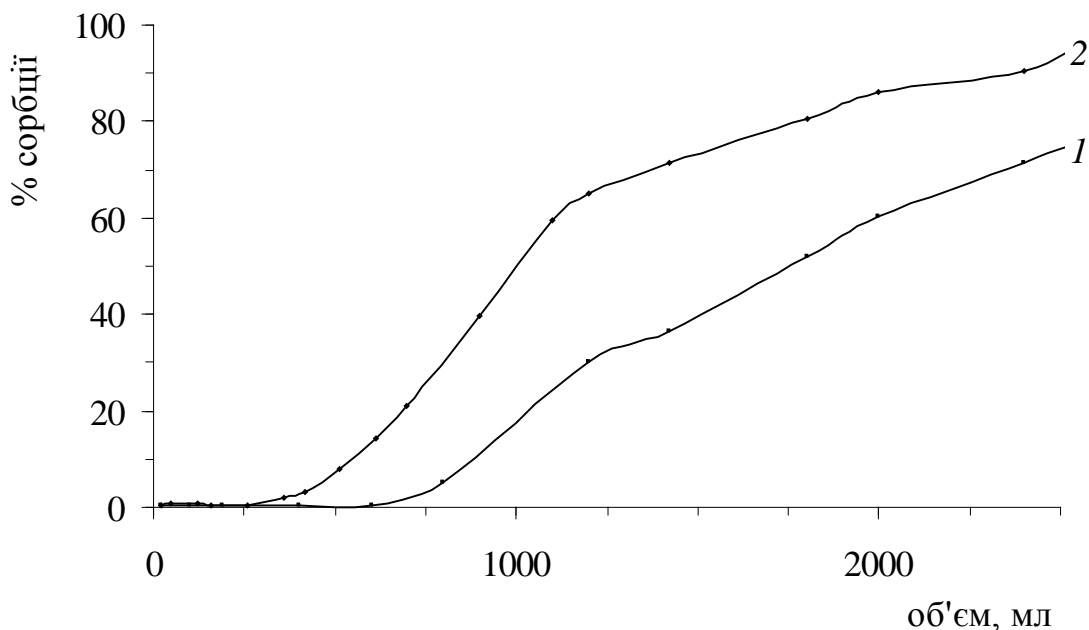


Рис. 3.7. Криві виходу $2 \cdot 10^{-5}$ М розчину міді(II) з колонки, наповненої модифікованими кремнеземами: 1 - СГ-8ох; 2 - СХ-8ох.

3.3.6. Концентрування іонів металів.

Для концентрування іонів міді з ацетатного розчину (рН 5,05) колонку наповнювали модифікованим сорбентом і пропускали певний об'єм $2 \cdot 10^{-5}$ М розчину CuSO_4 із швидкістю 1,4 мл/хв. Сорбовані іони вимивали 2-3 мл розчину 1 М сульфатної кислоти, яку пропускали крізь колонку з тією ж швидкістю. Було встановлено, що практично вся кількість іонів металів, адсорбованих на колонці, вимивається 2-3 мл 1 М розчину сульфатної кислоти. Після регенерації колонку використовували 7 разів і одержували відтворювані результати (таблиця 3.7).

Для визначення ступеня концентрування крізь колонку, наповнену модифікованими сорбентами, було пропущено 110-140 мл розчину з концентрацією іонів Cu(II) $1,9 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Після вимивання всієї кількості адсорбованих іонів 2-3 мл 1 М H_2SO_4 було досягнуто збільшення концентрації іонів металу в розчині в 55 разів (на колонці з модифікованим силікагелем Chemapol) та в 47 разів (на колонці з модифікованим силохромом) [68].

Таблиця 3.7.

**Концентрування іонів Cu(II) з ацетатних розчинів на колонці з
модифікованими сорбентами**

Сорбент	Адсорбовано Cu(II), моль	Змито Cu(II), моль	Ступінь концентрування	Коефіцієнт розподілу (при $C_{\text{рівн.}} \rightarrow 0$), мл/г
СГ-8ох	$2,1 \cdot 10^{-6}$	$2,1 \cdot 10^{-6}$	55 раз	1200
СХ-8ох	$2,7 \cdot 10^{-6}$	$2,6 \cdot 10^{-6}$	47 раз	720

Коефіцієнти розподілу при адсорбції міді(II) з ацетатних розчинів із рН=5,05 досягають значень 1200 мл/г, характерних для адсорбентів, що мають високу спорідненість до металу. Для порівняння коефіцієнт розподілу для силікагелю з аміногрупами в поверхневому шарі при адсорбції Cu^{2+} має значно меншу величину (10 мл/г).

3.3.7. Сорбційні властивості силікагелю з ковалентно закріпленим оксином щодо іонів токсичних металів у динамічному режимі.

Вивчення сорбційних властивостей синтезованого силікагелю з іммобілізованим 8-оксихіноліном у динамічному режимі адсорбції проводились щодо іонів особливо токсичних металів Pb(II), Cd(II) і Zn(II) та іонів токсичних металів Cu(II) та Mo(VI). Для цього використовували конусоподібні пластикові колонки довжиною 8 см та максимальним діаметром 8 мм. Розчини самовільно пропускали через колонку з сорбентом (наважка 0,2 г) зі швидкістю 1,5-2 мл/хв.

Результати експериментальних досліджень наведено в табл. 3.8-3.12. З даних таблиць 3.8-3.9 слідує, що за обраних умов проведення сорбції у динамічному режимі Mo(VI) та Cu(II) кількісно вилучаються на синтезованому хімічно модифікованому кремнеземі. При цьому спостерігається збільшення ступеня сорбції металів із зростанням їх початкової концентрації, що пояснюється особливостями комплексотвірних властивостей сорбентів.

Отримані результати свідчать про можливість використання кремнеземів з ковалентно закріпленим 8-оксихіноліном у гібридних та комбінованих методах аналізу Mo(VI) та Cu(II) складних за хімічним складом систем, зокрема у рентгенофлуоресцентному аналізі.

Таблиця 3.8.

Сорбція міді(II) на кремнеземі з ковалентно закріпленим 8-оксихіноліном у динамічному режимі (наважка сорбента 0,2 г, об'єм розчину 25 мл, швидкість руху 1,5-2 мл/хв)

Вміст іонів металу у розчині, мкг	Ступінь вилучення, %
5	74,26
10	63,75
25	92,5
50	97,43
100	99,41
200	98,54

Таблиця 3.9.

Сорбція молібдену(VI) на кремнеземі з ковалентно закріпленим 8-оксихіноліном у динамічному режимі (наважка сорбента 0,2 г, об'єм розчину 25 мл, швидкість руху 1,5-2 мл/хв)

Вміст іонів металу у розчині, мкг	Ступінь вилучення, %
5	94,8
10	97,6
50	99,48
100	99,72
150	99,8

З даних таблиць 3.10 та 3.11 слідує, що сорбція Zn(II) та Pb(II) на силікагелі з ковалентно закріпленим 8-оксихіноліном відбувається на 97-98%, що

дозволяє використовувати даний ХМК тільки у попередньому напівкількісному аналізі цих елементів.

Таблиця 3.10.

Сорбція свинцю(II) на кремнеземі з ковалентно закріпленим 8-оксихіноліном у динамічному режимі (наважка сорбента 0,2 г, об'єм розчину 25 мл, швидкість руху 1,5-2 мл/хв)

Вміст іонів металу у розчині, мкг	Ступінь вилучення, %
20	66,25
30	53,33
50	60,25
100	82,38
200-400	95,38-98,78
500	80,25
600	68,44

Таблиця 3.11.

Сорбція цинку(II) на кремнеземі з ковалентно закріпленим 8-оксихіноліном у динамічному режимі (наважка сорбента 0,2 г, об'єм розчину 25 мл, швидкість руху 1,5-2 мл/хв)

Вміст металу у розчині, мкг	Ступінь вилучення, %
50	85,56
100	100
150	98,83
200	100
400-600	98,88-98,84
800	86,72
1000	98,73

Згідно з даними таблиці 3.12 вилучення Cd(II) на силікагелі з ковалентно закріпленим 8-оксихіноліном у динамічному режимі відбувається краще, ніж у статичному, проте не є кількісним, ступінь вилучення складає 71-85 %. Це дає можливість викорисовувати даний ХМК тільки у попередньому напівкількісному аналізі на Cd(II).

Таблиця 3.12.

Сорбція кадмію(II) на кремнеземі з ковалентно закріпленим 8-оксихіноліном у динамічному режимі (наважка сорбента 0,2 г, об'єм розчину 25 мл, швидкість руху 1,5-2 мл/хв)

Вміст іонів металу у розчині, мкг	Ступінь вилучення, %
1	0
5	22,5
10	81,5
20	47,1
50	71,25
100	85,63

Результати по дослідженню сорбційної ємності хімічно модифікованого силікагелю з прищепленим 8-оксихіноліном свідчать про те, що оптимальна область вилучення іонів токсичних металів лежить в межах концентрацій 2-5 ГДК цих металів у питній воді, що говорить про можливість застосовування даного адсорбенту для очищення забрудненої води.

3.4. Дослідження будови комплексів міді(II) з ковалентно закріпленим 8-оксихіноліном

За даними, одержаними методами ЕПР та ІЧ-спектроскопії, адсорбція іонів токсичних металів на хімічно модифікованому силікагелі відбувається за рахунок комплексоутворення іонів металів з 8-оксихіноліном, хімічно

закріпленим на поверхні кремнезему. Зокрема, в ІЧ-спектрах комплексів цинку(II), алюмінію(III), міді(II) та молібдену(VI) з 8-оксихіноліном, закріпленим на поверхні кремнезему, спостерігається зсув смуги поглинання при 3420 см^{-1} (в спектрі модифікованого кремнезему) до 3410 см^{-1} (для адсорбційних комплексів з іонами металів). Це може свідчити про участь атому азоту закріплених молекул 8-оксихіноліну у комплексоутворенні. Зсув смуг поглинання 1580 і 1540 см^{-1} у спектрах комплексів на 10 см^{-1} у короткохвильову область може свідчити про додаткову координацію іонів металів через атом оксигену гідроксигрупи іммобілізованих молекул 8-оксихіноліну [148, 149].

З метою встановлення будови комплексів іонів міді(II) з 8-оксихіноліном, ковалентно закріпленим на поверхні кремнезему, було одержано спектри ЕПР (рис. 3.8).

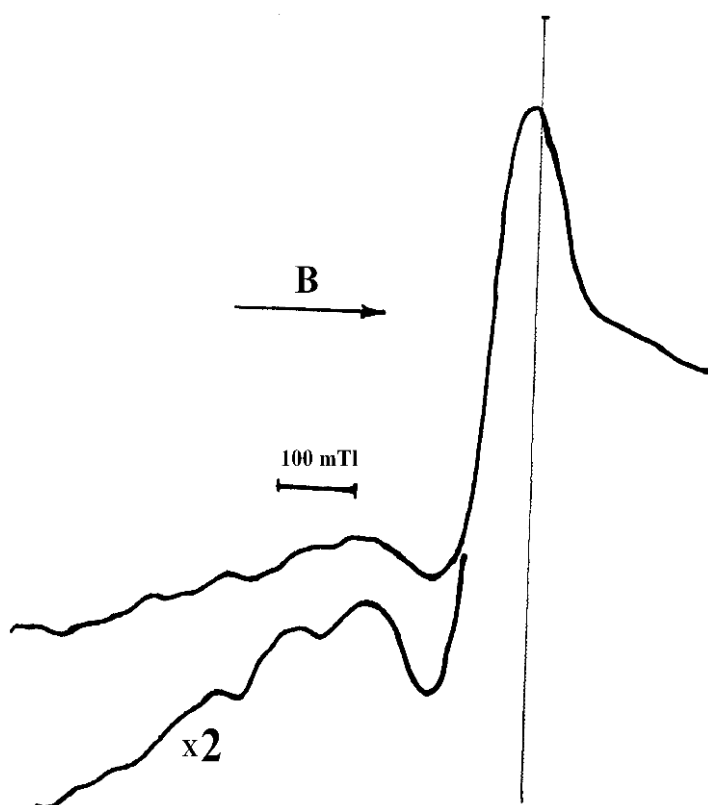


Рис. 3.8. ЕПР спектри комплексів іонів міді(II) з 8-оксихіноліном, ковалентно прищепленим до поверхні кремнезему [69, 70].

Згідно з розрахунками, зробленими на основі цих спектрів, значення g_{\parallel} -фактору становить 2,372, а $g_{\perp}=2,064$, константа надтонкої взаємодії $A=201 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$. Це дозволяє зробити припущення про найближче координаційне оточення іонів Cu^{2+} в поверхневому комплексі. Імовірніше за все утворюються 4[O] і 2[N]-структури з переважанням комплексів у вигляді викривленого октаедра з атомами кисню гідроксигрупи у екваторіальних і атомами азоту в аксіальних положеннях, або атомом азоту і двома атомами кисню в екваторіальних і двома атомами кисню в аксіальних положеннях.

3.5. Розробка основ сорбційно-рентгенофлуоресцентного визначення іонів токсичних металів у природних об'єктах з предконцентруванням на силікагелі з ковалентно закріпленим 8-оксихіноліном

З метою розробки основ сорбційно-рентгенофлуоресцентного аналізу токсичних металів з їх предконцентруванням на силікагелі з ковалентно закріпленим 8-оксихіноліном були побудовані залежності інтенсивностей характеристичного рентгенівського випромінювання L_{α} -лінії свинцю, K_{α} -лінії цинку, K_{α} -лінії міді, K_{α} -лінії кадмію та K_{α} -лінії молібдену (рис. 3.9), координованих на поверхні даного КХМК, від маси металів на сорбенті. Розглянутий концентраційний інтервал відповідає концентраціям металів у питній воді від 0,5 до 10 ГДК (мкг/л).

З метою збільшення гомогенності перед зняттям рентгенівських спектрів характеристичного випромінювання зразки сорбенту з координованими металами були перетерті в агатовій ступці.

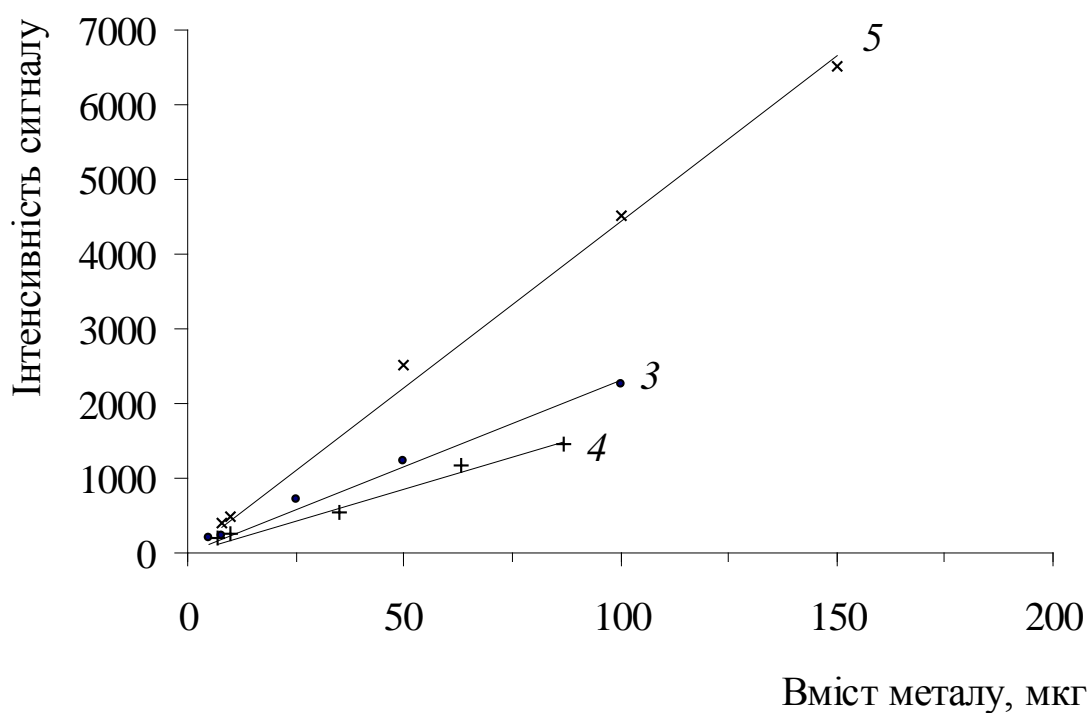
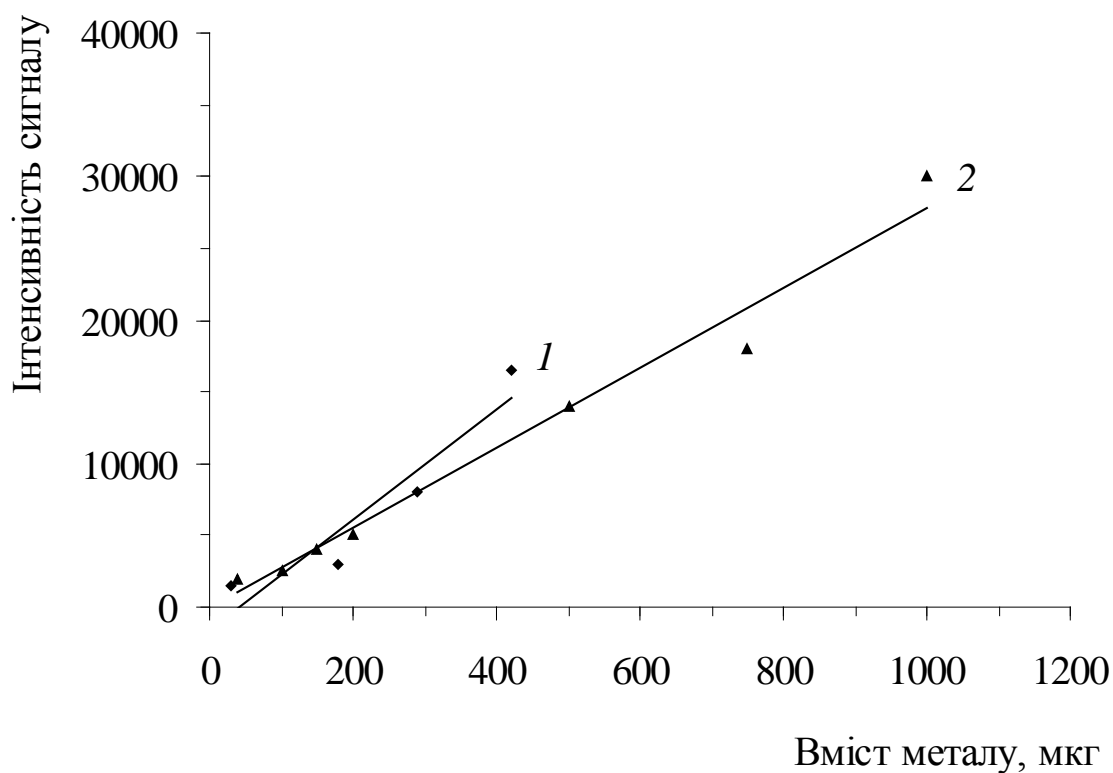


Рис. 3.9. Графіки залежностей інтенсивності характеристичного рентгенівського випромінювання L_{α} -лінії Pb (1), K_{α} -лінії Zn (2), K_{α} -лінії Cu (3), K_{α} -лінії Cd (4) та K_{α} -лінії Mo (5) від маси металів на кремнеземі, хімічно модифікованому оксидом (сила струму 12 мА, напруга 45 В, час експозиції 1000 с).

Аналіз рисунку 3.9 показує, що інтенсивність характеристичного рентгенівського випромінювання для всіх іонів металів прямо пропорційно залежить від вмісту цих іонів у фазі сорбенту. Цей факт доводить можливість використання даного силікагелю з ковалентно закріпленим 8-оксихіноліном у сорбційно-рентгенофлуоресцентному аналізі складних сумішей, наприклад забрудненої води, до складу яких входять іони свинцю(II), цинку(II), міді(II), кадмію(II) та молібдену(VI).

3.5.1. Особливості сумісного сорбційно-рентгенофлуоресцентного аналізу Pb(II), Cd(II), Zn(II), Cu(II) та Mo(VI).

Для перевірки можливості сумісного визначення перелічених іонів токсичних металів рентгено-флуоресцентним методом після їх вилучення та предконцентрування на силікагелі з хімічно закріпленим 8-оксихіноліном було виготовлено модельний розчин об'ємом 50 мл, до складу якого включили 60 мкг свинцю(II) у вигляді $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, 200 мкг цинку(II) у вигляді ZnCl_2 , 20 мкг міді(II) у вигляді $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 5 мкг кадмію(II) у вигляді $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ та 20 мкг молібдену(VI) у вигляді $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Маса кожного іону металу у модельному розчині відповідала двом рівням їх граничної концентрації у питній воді.

Розчин було пропущено самоплином через колонку з 0,2 г сорбенту, після чого силікагель було висушено на повітрі, перетерто в агатовій ступці та досліджено рентгено-флуоресцентним методом. Загальний вигляд спектру характеристичного рентгенівського випромінювання іонів металів, адсорбованих на поверхні модифікованого кремнезему з модельного розчину, наведено на рис. 3.10.

Шляхом порівняння одержаних значень абсолютних інтенсивностей характеристичного рентгенівського випромінювання металів в модельному зразку з калібрувальними графіками для окремих металів (рис. 3.9) було розраховано вміст кожного іону металу в фазі адсорбенту. Одержані результати підсумовано в таблиці 3.13.

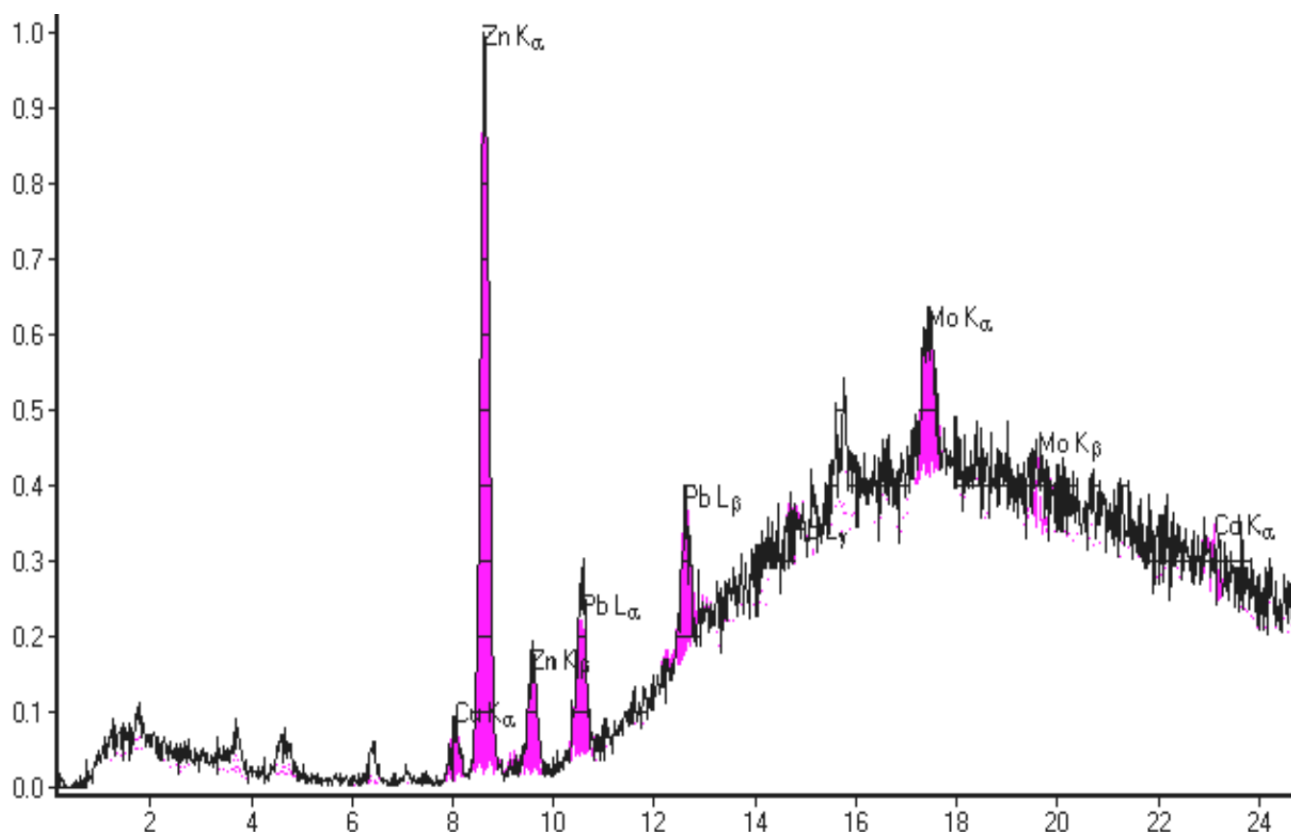


Рис. 3.10. Спектр характеристичного рентгенівського випромінювання модифікованого силікагелю після адсорбції іонів металів з модельного водного розчину, що містив Pb(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Mo(VI) на рівні двох гранично допустимих концентрацій в питній воді.

Згідно з одержаними даними такі іони токсичних металів, як свинець(II) та кадмій(II), після їх попереднього концентрування на силікагелі із закріпленим оксидом можна кількісно визначати рентгенофлуоресцентним методом. Цинк(II) та молібден(II) визначаються розробленим методом тільки на 50-60% і тому сорбційно-рентгенофлуоресцентний аналіз може бути використано тільки для якісного детектування цих елементів. Іони міді(II) визначаються при цьому лише на чверть.

Таблиця 3.13.

Результати сорбційно-рентгенофлуоресцентного визначення іонів токсичних металів з їх предконцентруванням на силікагелі з ковалентно закріпленим 8-оксихіноліном (наважка сорбенту 0,2 г; об'єм розчину 50 мл; швидкість руху розчину 1,5-2 мл/хв)

Іон металу	Введено, мкг	Визначено, мкг	I (інтенсивність характеристичного рентгенівського випромінювання)	Визначено/введено, %
Pb ²⁺	60,0	60,0	732	99,9
Cd ²⁺	5,0	4,8	147	96,0
Zn ²⁺	200,0	112,9	2660	56,5
Mo ⁶⁺	20,0	12,7	713	63,5
Cu ²⁺	20,0	4,8	175	24,0

Відмічений експериментальний факт може бути викликаний двома причинами: погіршенням процесу вилучення цинку(II), міді(II) та молібдену(VI) при сумісній адсорбції іонів цих металів на силікагелі, або зменшенням інтенсивності окремого сигналу в присутності на поверхні адсорбенту інших металів.

Для з'ясування можливих причин було досліджено процеси адсорбції цинку(II), молібдену(VI) і свинцю(II) та інтенсивності їхнього характеристичного рентгенівського випромінювання в присутності надлишку інших іонів токсичних металів.

3.5.2. Вплив іонів важких металів на інтенсивність характеристичного рентгенівського випромінювання молібдену(VI). Для встановлення впливу надлишку свинцю(II) у вихідних розчинах на сорбційно-рентгенофлуоресцентне визначення Мо(VI) на стадії рентгенофлуоресцентного аналізу було порівняно залежності інтенсивностей характеристичного рентгенівського випромінювання

K_{α} -лінії молібдену від його маси у вихідних розчинах без та в присутності 1 мг Pb(II) (рис. 3.11).

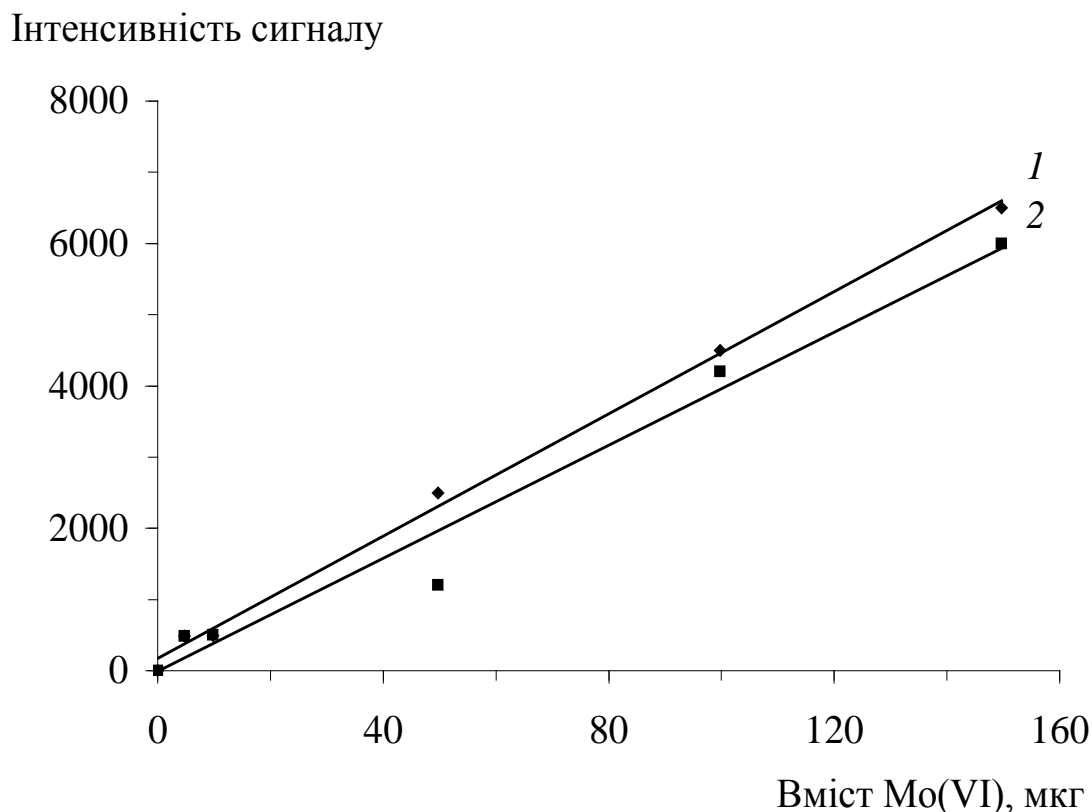


Рис. 3.11. Залежність інтенсивності характеристичного рентгенівського випромінювання K_{α} -лінії молібдену від його маси на поверхні адсорбенту без та в присутності 1 мг іонів свинцю(II).

З рис.3.11 видно, що присутність у фазі сорбенту масових надлишків свинцю(II) зменшує інтенсивність сигналу K_{α} -лінії молібдену, координованого на силікагелі з хімічно закріпленим 8-оксихіноліном.

Отже, основною причиною нечіткого сорбційно-рентгенофлуоресцентного визначення іонів молібдену в присутності іонів інших токсичних металів є зменшення інтенсивності сигналу характеристичного рентгенівського випромінювання K_{α} -ліній молібдену на поверхні силікагелю з хімічно закріпленим 8-оксихіноліном.

3.5.3. Вплив іонів важких металів на інтенсивність характеристичного рентгенівського випромінювання цинку(II).

Для вивчення впливу іонів важких металів на ступінь вилучення іонів цинку з водних розчинів досліджували сорбцію Zn(II) на модифікованому кремнеземі у динамічному режимі з розчинів, що містили іони свинцю та кадмію. Результати, що характеризують вплив присутності іонів Pb(II) та Cd(II) на адсорбцію Zn(II) на кремнеземі з ковалентно закріпленим 8-оксихіноліном, представлено в таблиці 3.14.

Таблиця 3.14.

Ступінь сорбції (R, %) іонів цинку(II) на кремнеземі з ковалентно закріпленим 8-оксихіноліном у присутності інших іонів металів у динамічному режимі ($m_{\text{сорбенту}}=0,2$ г; об'єм розчину 25 мл, швидкість руху розчину 1,5-2 мл/хв)

Вміст Zn ²⁺ , мкг	R, %	R, % у присутності 1 мг Pb(II)	R, % у присутності 500 мкг Cd(II)	R, % у присутності 1 мг Pb(II) та 500 мкг Cd(II)
50	85,56	86,35	99,9	99,9
100	99,9	93,18	99,9	85,53
150	98,83	70,5	99,9	61,35
164	99,9	66,44	99,9	63,58
500	98,82	29,25	93,9	56,25
1000	98,73	14,19	71,25	16,13

З даних таблиці 3.14 випливає, що на ступінь вилучення іонів цинку суттєво впливає наявність у вихідному розчині Pb(II), а присутність іонів кадмію практично не змінює величину адсорбції Zn(II). Причиною такого ефекту, на наш погляд, може бути більша стійкість комплексів іонів свинцю з молекулами 8-оксихіноліну в порівнянні зі стійкістю комплексів цинку(II).

З метою встановлення похибки визначення цинку(II) рентгенофлуоресцентним аналізом на поверхні адсорбенту в присутності свинцю(II) та кадмію(II) було побудовано залежності інтенсивності характеристичного рентгенівського випромінювання K_{α} -лінії цинку від величини його адсорбції з розчинів у відсутності іонів інших металів і з розчинів, що містили 1 мг свинцю(II) чи 500 мкг кадмію(II) або суміш свинцю(II) з кадмієм(II).

Порівняння цих залежностей свідчить про те, що одночасна присутність у фазі сорбенту надлишку іонів свинцю та кадмію практично не впливає на інтенсивність сигналу K_{α} -лінії цинку, координованого на силікагелі з хімічно закріпленим 8-оксихіноліном (рис. 3.12).

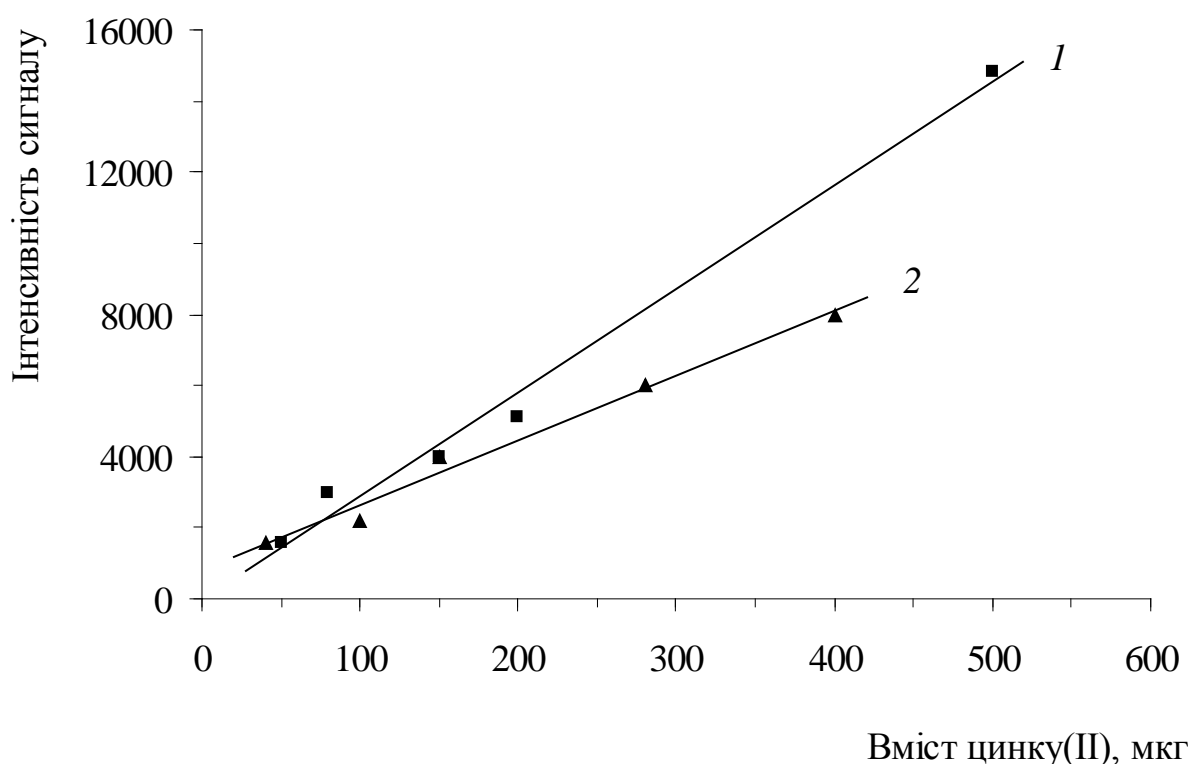


Рис. 3.12. Залежність інтенсивності характеристичного рентгенівського випромінювання K_{α} -лінії Zn від його вмісту на поверхні адсорбенту у відсутності інших іонів металів (1) та в присутності надлишку іонів цинку та кадмію (2).

Результати досліджень інтенсивності характеристичного рентгенівського випромінювання K_{α} -лінії Zn, координованого на поверхні хімічно модифікованого кремнезему, для широкого концентраційного інтервалу Zn(II) та Pb(II) у вихідних розчинах показано на рис. 3.13.

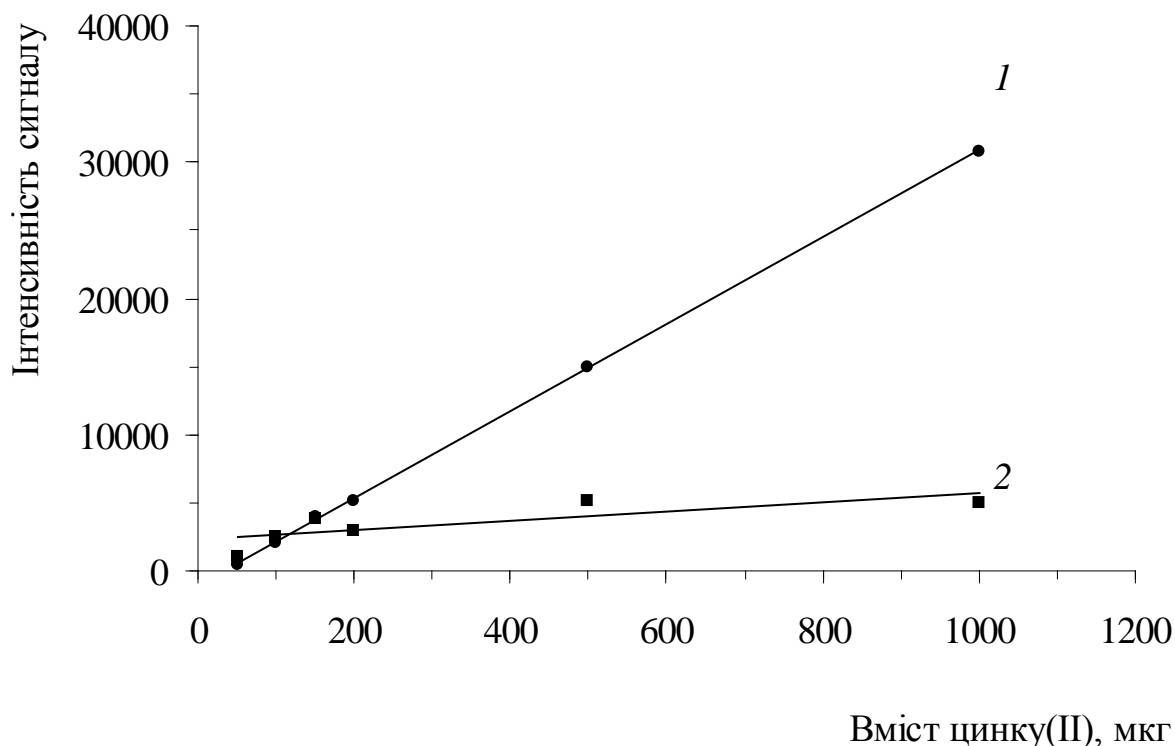


Рис. 3.13. Залежність інтенсивності характеристичного рентгенівського випромінювання K_{α} -лінії Zn від його вмісту на поверхні адсорбенту в відсутності інших металів (1) та в присутності свинцю(II) (2).

З рисунку 3.13 видно, що при вмісті Zn(II), меншому за 200 мкг, присутність свинцю(II) у вихідних розчинах мало впливає на зміну інтенсивності K_{α} -лінії цинку, адсорбованого на силікагелі. Проте при концентраціях Zn(II) в діапазоні 200 мкг – 1 мг наявність іонів Pb(II) у вихідних розчинах призводить до суттєвого зменшення інтенсивності K_{α} -лінії цинку. Це явище можна пояснити не кількісною сорбцією іонів Zn^{2+} на силікагелі з хімічно закріпленим 8-оксихіноліном у присутності іонів Pb^{2+} . Отже, погіршення результатів сорбційно-рентгенофлуоресцентного визначення цинку(II) в присутності іонів

інших токсичних металів може бути викликане не кількісним вилученням цинку(II) в присутності свинцю(II) на стадії предконцентрування на силікагелі з хімічно закріпленим 8-оксихіноліном.

Висновки до розділу

Силікагель із ковалентно зв'язаним 8-оксихіноліном, який одержано одностадійним синтезом з використанням реакції Манніха, кількісно вилучає у статичному режимі сорбції при рН від 4 до 8 іони таких токсичних металів, як свинець(II), цинк(II), алюміній(III), мідь(II), залізо(III) та молібден(VI). Іони кадмію(II) при цьому сорбуються лише частково.

Модифікований адсорбент характеризується задовільною кінетикою вилучення іонів металів і може використовуватись для їх сорбції у динамічному режимі.

Експериментально підтверджено, що здатність до комплексоутворення прищепленого реагенту 8-оксихіноліну знаходиться у відповідній залежності від констант утворення комплексів цього реагенту з іонами металів в розчинах. Встановлено, що сорбційна ємність аміновмісного силікагеля в досліджених умовах майже в 10 разів менша порівняно із тим же силікагелем, що містить на поверхні хімічно закріплений оксин. На відміну від аналогічних хімічно модифікованих кремнеземів, одержаних за допомогою багатостадійних реакцій, синтезований за одностадійною реакцією Манніха адсорбент має значно вищу сорбційну ємність по відношенню до іонів токсичних металів і може бути використаний для ефективного очищення води.

Адсорбція іонів металів на модифікованому кремнеземі відбувається за рахунок комплексоутворення іонів з 8-оксихіноліном, хімічно закріпленим на поверхні кремнезему, що підтверджено даними ЕПР та ІЧ-спектроскопії. Дослідження будови поверхневих комплексів свідчать про координацію металів як через атоми азоту, так і через атоми кисню гідроксигруп іммобілізованих молекул 8-оксихіноліну.

В результаті експериментальних досліджень встановлено, що величини коефіцієнтів розподілу (при $C_{\text{рівн.}} \rightarrow 0$) досягли 1200 і 720 мл/г для СГ-8ох і СХ-8ох відповідно.

Кількісне визначення невеликих концентрацій іонів таких особливо токсичних металів, як свинець та кадмій, у водних розчинах можна здійснювати сорбційно-рентгенофлуоресцентним методом після предконцентрування їх на силікагелі з ковалентно закріпленим 8-оксихіноліном при аналізі багатокомпонентних систем. Іони цинку та молібдену сорбційно-рентгенофлуоресцентним методом визначаються на 50-60%, а тому даний сорбент придатний тільки для якісного детектування цих елементів у попередньому аналізі багатокомпонентних за хімічним складом розчинів.

Показано можливість семиразового використання сорбентів на основі силікагелю і силохрому з хімічно закріпленим 8-оксихіноліном, зокрема для концентрування іонів Cu^{2+} з ацетатних буферних розчинів близько у 50 разів.

РОЗДІЛ 4

ВЛАСТИВОСТІ КРЕМНЕЗЕМІВ З ХІМІЧНО ПРИЩЕПЛЕНИМ 4-(2-ПІРИДИЛАЗО)РЕЗОРЦИНОМ

4.1. Синтез модифікованих кремнеземів

Як уже відмічалось, основну частину досліджень по вивченню комплексоутворення іонів перехідних металів з 4-(2-піридилазо)резорцином на твердих поверхнях присвячено сорбентам з нековалентно закріпленим реагентом. Практично немає відомостей про синтез кремнеземів із ковалентно прищепленими молекулами 4-(2-піридилазо)резорцину, і цілком можливо, що дана робота є першою по дослідженню сорбційних властивостей такого адсорбенту.

Синтез кремнеземів проводили за наступною методикою: наважку 10 мг ПАР (0,04 ммоль) розчиняли в 3 мл етанолу при нагріванні до 60°C. До утвореного розчину додавали 0,1 мл (0,04 ммоль) 3-амінопропілтриетоксисилану, 0,5 мл розчину параформу в етанолі (0,08 ммоль) та 1 г чистого носія. Суміш витримували при 60°C протягом 6 год, перемішуючи. Модифіковані кремнеземи висушували при 100°C протягом 2 год, промивали етанолом, дистильованою водою. Висушували при 120°C протягом 1,5 год [130,150,143].

Силікагель з хімічно прищепленими молекулами ПАР синтезували за одностадійною реакцією Манніха відповідно до схеми, представленої на рис. 4.1.

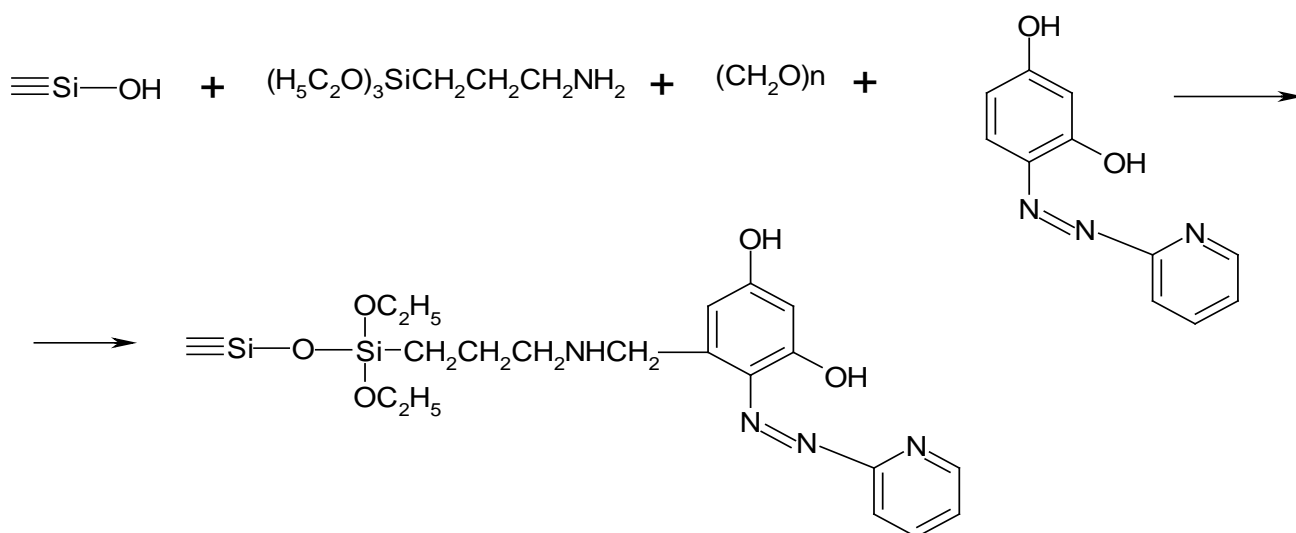


Рис. 4.1. Схема реакції амінометилування в поверхневому шарі кремнеземів за участю 4-(2-піридилазо)резорцину (співвідношення реагентів ПАР : АПТЕС : параформ = 1 : 1 : 2).

4.2. Дослідження фізико-хімічних властивостей адсорбентів з прищепленим ПАР

4.2.1. ІЧ-спектри хімічно модифікованих адсорбентів.

Для підтвердження хімічної іммобілізації 4-(2-піридилазо)резорцину на поверхні кремнезему були досліджені ІЧ-спектри синтезованого сорбенту, які порівнювали зі спектром ПАР.

В ІЧ-спектрі модифікованого кремнезему (рис. 4.2, *a*) смугу валентних коливань ОН-груп реагента ПАР можна ідентифікувати при 3360 см^{-1} . Найбільш інформативною для підтвердження іммобілізації ПАР на поверхні кремнезему є область $1000\text{-}1600\text{ см}^{-1}$. Тут можна відмітити наявність в обох спектрах смуг поглинання при 1580 см^{-1} , що відповідають скелетним коливанням С-Н зв'язків; при 1600 см^{-1} (найбільш інтенсивна смуга) та при 1440 см^{-1} спостерігаються смуги, що відповідають скелетним коливанням ароматичних С-С зв'язків; при 1340 см^{-1} наявні смуги поглинання валентних коливань С-Н груп ароматичної системи.

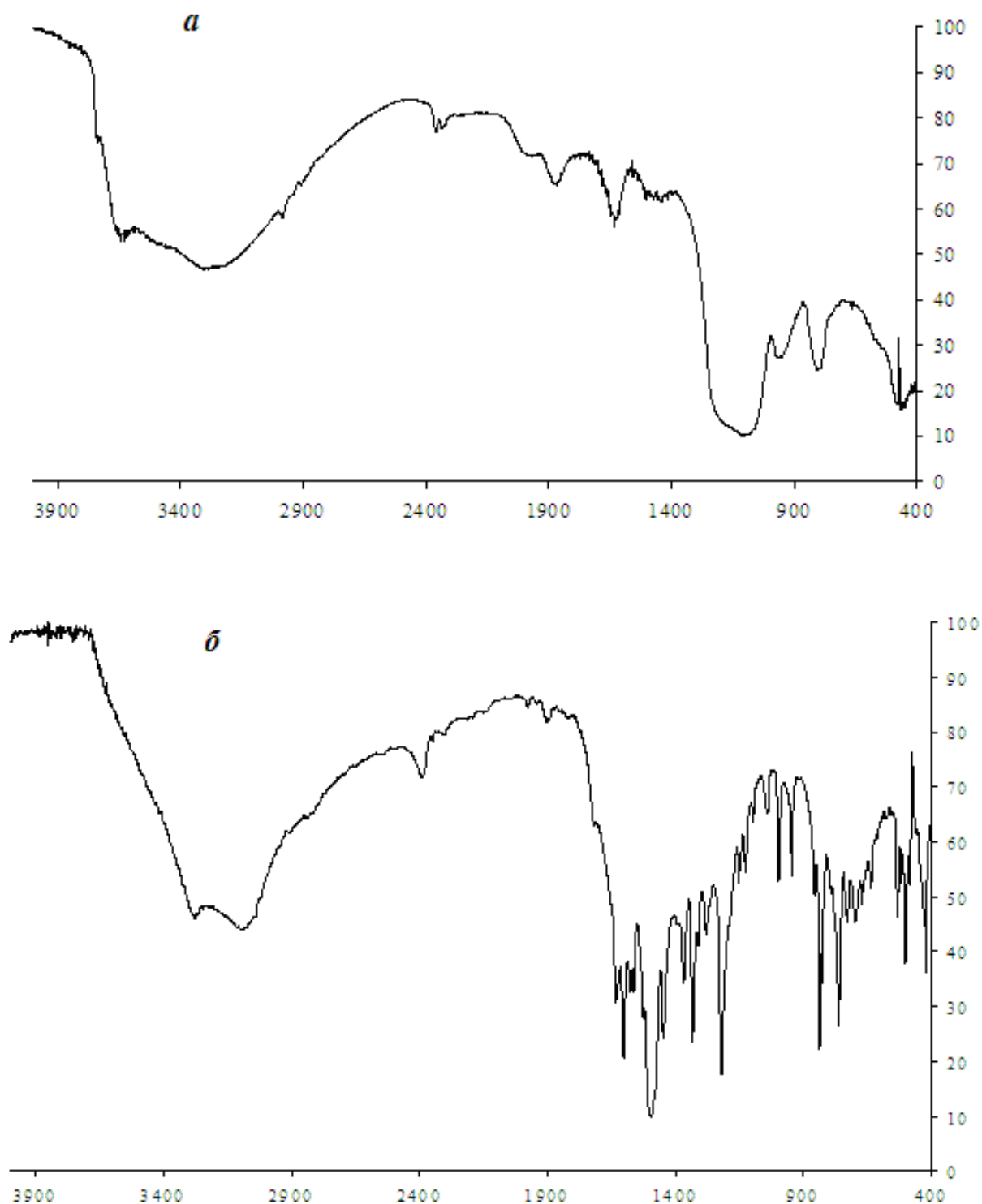


Рис. 4.2. ІЧ-спектри: 4-(2-піридилазо)резорцину (*б*) та кремнезему з ковалентно закріпленим ПАР (*а*).

Зменшення інтенсивності більшості смуг поглинання в ІЧ-спектрі модифікованого кремнезему з іммобілізованими молекулами ПАР у порівнянні з ІЧ-спектром самого 4-(2-піридилазо)резорцину (рис. 4.2, *б*) є невеликим, що

доводить факт досить значної концентрації прищеплених молекул на поверхні кремнезему.

4.2.2. Визначення вмісту прищепленого органічного реагенту.

Для визначення кількості прищепленого до поверхні кремнеземів 4-(2-піридилазо)резорцину 5 мг модифікованого сорбенту (Merck-ПАР, СТ-ПАР та СХ-ПАР) розчиняли в 5 мл 1 М розчину КОН при нагріванні. Визначали оптичну густину утворених розчинів на спектрофотометрі Specord UV-VIS при довжині хвилі 483 нм.

Кількість закріплених функціональних груп реагента визначали методом калібрувального графіку (рис. 4.3). Для побудови калібрувального графіку вимірювали оптичну густину розчину, одержаного розчиненням 5 мг ПАР в 5 мл 1 М розчину КОН.

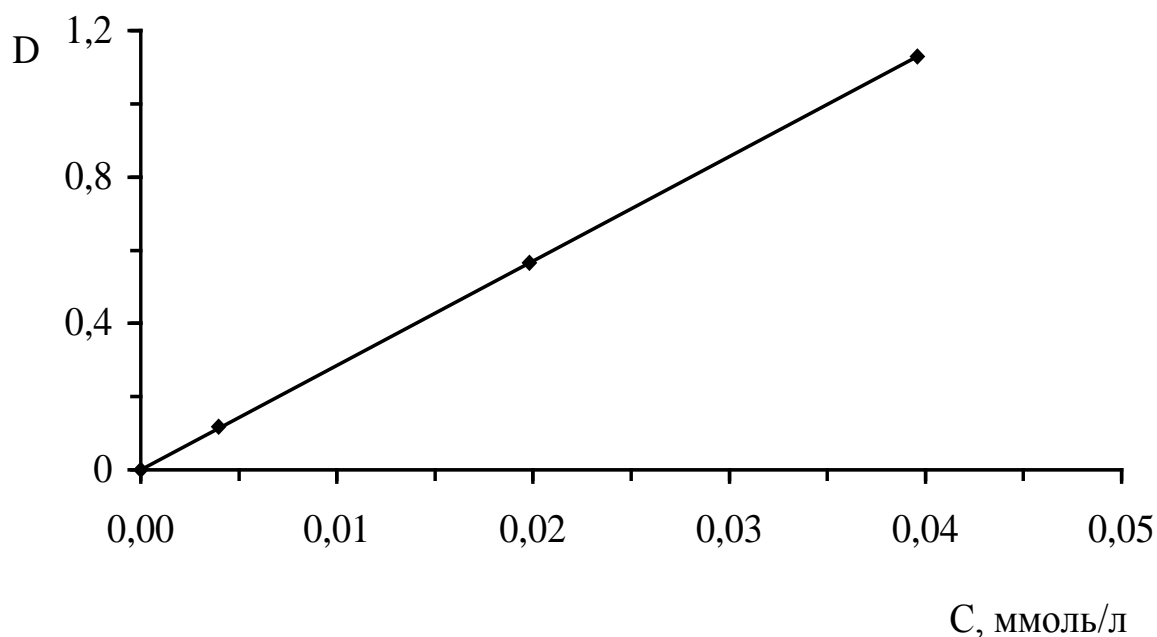


Рис. 4.3. Калібрувальний графік визначення 4-(2-піридилазо)резорцину методом УФ-спектроскопії при довжині хвилі 483 нм.

В таблиці 4.1 наведено результати визначення концентрації прищепленого реагента на поверхні одержаних сорбентів. З результатів досліджень видно, що

максимальний ступінь закріплення молекул ПАР (50 %) відбувається на силікагелі Chemapol.

Таблиця 4.1.

Кількість прищеплених лігандів ПАР на поверхні модифікованих кремнеземів

Сорбент	Взято ПАР для синтезу, ммоль/г	Визначено методом УФ-спектроскопії, ммоль/г
Chemapol-ПАР	0,040	0,020
Merck-ПАР	0,040	0,019
Силохром-ПАР	0,040	0,011

4.3. Дослідження сорбційних властивостей кремнезему з ковалентно закріпленими молекулами ПАР щодо іонів токсичних металів

Згідно з літературними даними [36, 58, 107, 108, 118-119, 132-134] молекули 4-(2-піридилазо)резорцину в розчинах утворюють стійкі комплекси з іонами свинецю(II), міді(II), кадмію(II), нікелю(II), заліза(II,III), кобальту(II), ніобію(V), галію(III) та іншими.

Дослідження сорбційних властивостей одержаних кремнеземів з іммобілізованими молекулами 4-(2-піридилазо)резорцину було розпочато в статичному режимі [151, 152].

4.3.1. Залежність ступеня адсорбції від рН розчину.

Для визначення залежності ступеня адсорбції від рН розчину наважку модифікованого адсорбенту (0,1 г) заливали 25 мл розчину з певною величиною рН, (вміст іонів металу 100 мкг) і струшували протягом 24 год.

Результати, що характеризують зміну ступеня вилучення досліджених іонів металів на силікагелі з ковалентно закріпленим ПАР від кислотності середовища, показано в таблиці 4.2.

Таблиця 4.2.

Залежність ступеня вилучення (%) деяких іонів металів I та II групи токсичності на силікагелі з ковалентно закріпленими на поверхні молекулами 4-(2-піридилазо)резорцину від рН середовища в статичному режимі

Іон металу	рН середовища						
	1,0	1,7	4,0	6,8	7,0	8,0	9,2
Zn^{2+}	55,5	84,6	78,8	92,9	87,5	89,3	71,3
Cd^{2+}	0	0	0	92,0	99,9	92,0	92,4
Pb^{2+}	0	0	21,2	99,9	99,9	99,9	35,6
Cu^{2+}	69,7	36,4	76,6	85,1	83,0	86,4	82,3
Fe^{3+}	0	92,6	23,0	97,5	-	68,8	88,8
Co^{2+}	0	0	72,5	99,9	84,8	84,8	84,8
Ni^{2+}	20,0	50,0	75,0	99,9	-	99,9	99,9

З даних таблиці 4.2 видно, що синтезований кремнезем з хімічно закріпленим ПАР кількісно вилучає в нейтральному та слаболужному середовищі іони таких особливо токсичних металів як Pb(II) та Cd(II), а також кількісно адсорбує іони Ni(II). При цьому відбувається часткове вилучення Co(II), Cu(II), та Fe(III). Використання синтезованого хімічно модифікованого кремнезему у кислій області (при рН=1–4) є неефективним, оскільки він кількісно не вилучає жоден з досліджених іонів металів. Одержані дані, на наш погляд, добре корелюють з даними по стійкості комплексів іонів металів з ПАР у розчинах, за виключенням іонів цинку [140].

4.3.2. Дослідження кінетики сорбції іонів металів.

Результати досліджень кінетичних характеристик синтезованого сорбенту щодо іонів металів при рН=6,8 показано у таблиці 4.3 [153].

Таблиця 4.3.

**Кінетика поглинання (%) деяких іонів металів I та II групи токсичності
кремнеземом з ковалентно закріпленим 4-(2-піридилазо)резорцином у
статичному режимі**

Іон металу	pH	5 хв	10 хв	20 хв	60 хв
Zn^{2+}	6,8	88,8	89,3	89,3	89,3
Cd^{2+}	7,0	99,9	95,5	99,9	99,9
Pb^{2+}	6,8-7,0	99,9	99,9	99,9	99,9
Cu^{2+}	6,8	83,7	75,0	83,0	80,0
Fe^{3+}	6,8	94,2	95,1	95,4	95,8
Co^{2+}	6,8	98,8	99,9	99,9	99,9
Ni^{2+}	6,8	51,3	73,4	79,8	99,9

Аналіз даних таблиці 4.3 показує, що найкращі кінетичні характеристики в нейтральному середовищі даний комплексоутворюючий хімічно модифікований силікагель виявляє по відношенню до іонів свинцю(II), кадмію(II), кобальту(II) та заліза(III), максимальний ступінь вилучення яких досягається вже за 2-5 хвилин контакту. Адсорбція міді(II) та цинку(II) за цей час відбувається на 83 % і 88 % відповідно. Ступінь вилучення нікелю(II) плавно зростає і досягає максимального значення лише через годину контакту.

4.3.3. Визначення концентрацій іонів металів.

Фотометричне визначення іонів $Cu(II)$ за методикою [90]: в пробірку вміщували 0,9 мл розчину, який містив іони Cu^{2+} . Додавали 4 мл індикаторного 0,03%-ного розчину ПАР в $3,1 \cdot 10^{-2}$ М тетрабораті натрію і вимірювали оптичну густину забарвлених розчинів на спектрофотометрі СФ-46 при довжині хвилі 510 нм. Розчин порівняння готували змішуванням 0,9 мл ацетатного буферу з 4 мл індикаторного розчину ПАР [81, 90].

Спектрофотометричне визначення кадмію(II) проводили за методикою [81]: у мірну колбу об'ємом 25 мл додавали 2 мл 0,025 % розчину ПАР та 5 мл буферного розчину з рН 9,8, необхідний об'єм розчину металу і доводили до 25 мл дистильованою водою. Ретельно перемішували і вимірювали оптичну густина розчину при $\lambda=500$ нм.

Спектрофотометричне визначення ртуті(II) проводили в присутності 10^{-3} М розчину сульфодитизону в лужному середовищі при $\lambda=582$ нм [81].

Рівноважну концентрацію свинцю(II) у розчинах визначали атомно-абсорбційним методом на полум'яному спектрометрі С-115-ПМ у полум'ї суміші повітря-пропан-бутан. Для цього готували стандартні розчини з концентраціями металу 0,5-2 мкг/мл і проводили вимірювання при довжині хвилі 283,3 нм і ширині щілини 0,5 нм. Розрахунки рівноважних концентрацій Pb(II) проводили методом порівняння інтенсивностей їх ліній в спектрі з інтенсивністю ліній стандартних розчинів.

Рівноважні концентрації свинцю(II), кадмію(II) у сумішах визначали атомно-абсорбційним методом на полум'яному атомно-абсорбційному спектрофотометрі «Сатурн» у полум'ї суміші повітря-пропан-бутан.

4.3.4. Ізотерми адсорбції.

Робочі розчини, що містили 0,1 – 10,0 ммоль/л іонів Cu(II), Cd(II), Co(II), об'ємом 15 мл, вміщували в колбу і струшували з 0,09 г модифікованого сорбенту протягом 4 год. Після цього відділяли розчин від сорбенту і вимірювали рівноважну концентрацію іонів металів у розчині. Розраховували сорбційну ємність синтезованих адсорбентів [154]. За одержаними результатами побудовані ізотерми адсорбції, що зображено на рис. 4.4.

З рис. 4.4. видно, що сорбційна ємність силікагеля Chemapol, хімічно модифікованого молекулами ПАР, щодо іонів Cu(II) та Cd(II) становить близько 0,02 ммоль/г, а сорбційна ємність силікагеля Merck з прищепленим ПАР щодо іонів Co(II) - близько 0,08 ммоль/г.

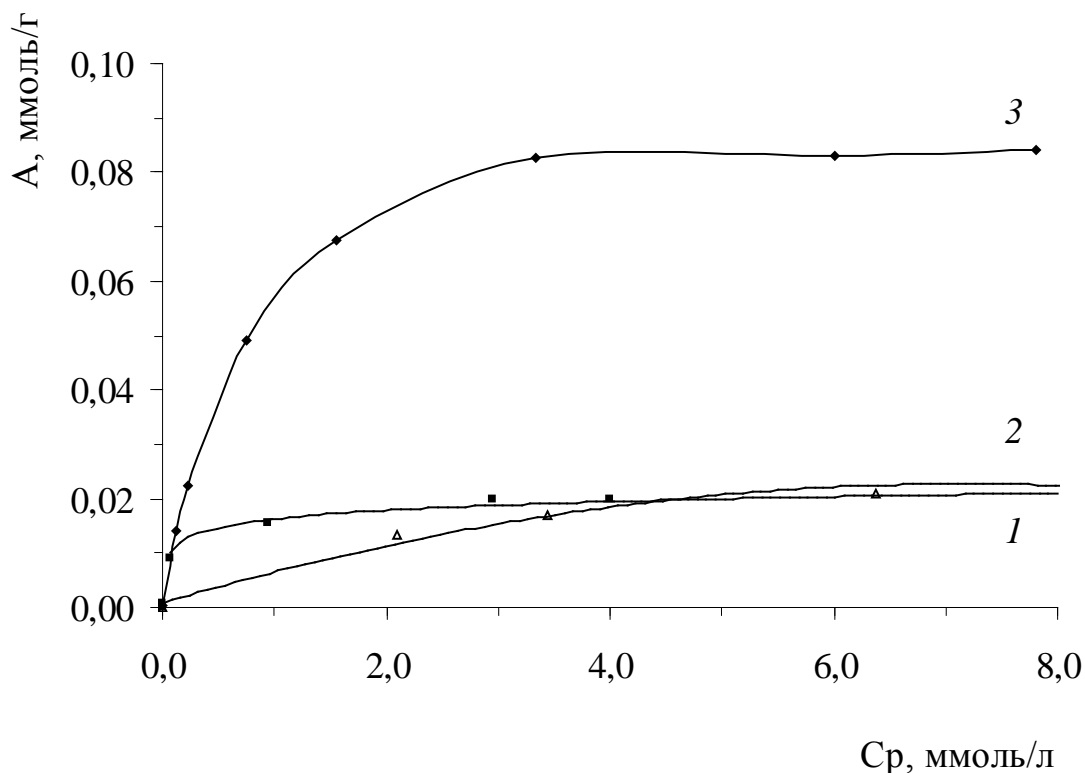


Рис. 4.4. Ізотерми сорбції іонів міді (1), кадмію (2) та кобальту (3) на силікагелях Chemapol (1-2) та Merck (3) із хімічно прищепленими групами 4-(2-піридилазо)резорцину.

4.3.5. Сорбційні властивості силікагелю з ковалентно закріпленим ПАР щодо іонів Pb(II), Cd(II) та Hg(II) у динамічному режимі.

Дослідження були розпочаті з пошуку оптимальних умов сорбції у динамічному режимі. Для цього використовували конусоподібні пластикові колонки довжиною 8 см та максимальним діаметром 8 мм. Розчини, об'ємом від 25 мл до 1 л самовільно пропускали через колонку з сорбентом. Мінімальна маса сорбенту, що вміщували у колонку, становила 0,2 г. Середня швидкість руху розчинів через колонку з сорбентом становила 1,5 – 2 мл/хв.

За обраних умов динамічного режиму було досліджено процеси сорбції іонів свинцю(II), кадмію(II) та ртуті(II) у концентраційному проміжку на рівні 1-20 гранично допустимих концентрацій (ГДК) згідно з ДОСТом питної води України.

Сорбцію іонів металів проводили з розчинів солей окремих металів (табл. 4.4-4.6), а також з розчинів солей сумішей цих металів (табл. 4.7).

Рівноважні концентрації ртуті і кадмію у розчинах визначали спектрофотометричним методом за методиками [79, 81], а свинцю - атомно-абсорбційним методом.

Дані, наведені в таблицях 4.4 - 4.6, засвідчують, що силікагель з ковалентно закріпленим 4-(2-піридилазо)резорцином кількісно вилучає мікрокількості Pb(II), Cd(II) та Hg(II) з водних розчинів при самовільному пропусканні через колонку з сорбентом у широкому концентраційному діапазоні.

Таблиця 4.4.

Сорбція свинцю(II) на кремнеземі з прищепленим ПАР у динамічних умовах (наважка сорбента 0,2 г; об'єм розчину 25 мл; швидкість руху 1,5-2 мл/хв)

Вміст іонів металу у розчині, мкг	Ступінь вилучення, %
10	95,25
25	97,78
75	96,94
100	95,52
300-1000	99,99

Таблиця 4.5.

Сорбція ртуті(II) на кремнеземі з прищепленим ПАР у динамічних умовах (наважка сорбента 0,2 г; об'єм розчину 25 мл; швидкість руху 1,5-2 мл/хв)

Вміст іонів металу у розчині, мкг	Ступінь вилучення, %
2	99,99
5	99,99
10	99,99
20	99,99
50	99,99
100	99,99

Таблиця 4.6.

Сорбція кадмію(II) на кремнеземі з прищепленим ПАР у динамічних умовах (наважка сорбента 0,2 г; об'єм розчину 25 мл; швидкість руху 1,5-2 мл/хв)

Вміст іонів металу у розчині, мкг	Ступінь вилучення, %
25	96,40
100	99,40
200-500	99,99
1000	78,40

Дані, наведені таблиці 4.7, свідчать про те, що хімічно модифікований кремнезем кількісно вилучає (99,99%) іони Pb(II) в інтервалі 10-100 мкг в присутності іонів Cd(II) (100-500 мкг в 50 мл). Одержаний модифікований адсорбент кількісно вилучає (99,99%) іони Cd(II) в інтервалі 5-100 мкг в присутності Pb(II) (100 мкг в 25 мл). Це свідчить про досить широкі можливості практичного застосування синтезованого хімічно модифікованого кремнезему для твердофазного предконцентрування в хімічному аналізі мікрокількостей цих металів.

Таблиця 4.7.

Дослідження сорбції Pb(II) і Cd(II) на кремнеземі з ковалентно закріпленими молекулами ПАР у динамічному режимі при їх сумісній присутності (маса сорбенту 0,2 г, швидкість потоку через колонку 1,5-2 мл/хв)

Іон металу	Вміст іону металу, мкг	Ступінь сорбції (%) у присутності 100 мкг Cd(II)	Ступінь сорбції (%) у присутності 500 мкг Cd(II)	Ступінь сорбції (%) у присутності 100 мкг Pb(II)
Pb(II)	10 - 100	99,99	99,99	-
Cd(II)	5 - 100	-	-	99,99

4.4. Дослідження будови комплексів міді(II) з ковалентно закріпленим ПАР

З метою встановлення будови комплексів міді(II) з молекулами 4-(2-піридилазо)резорцину, хімічно закріпленими на поверхні силікагелю, було досліджено спектри ЕПР модифікованих сорбентів із різною концентрацією адсорбованих іонів металу (рис. 4.5).

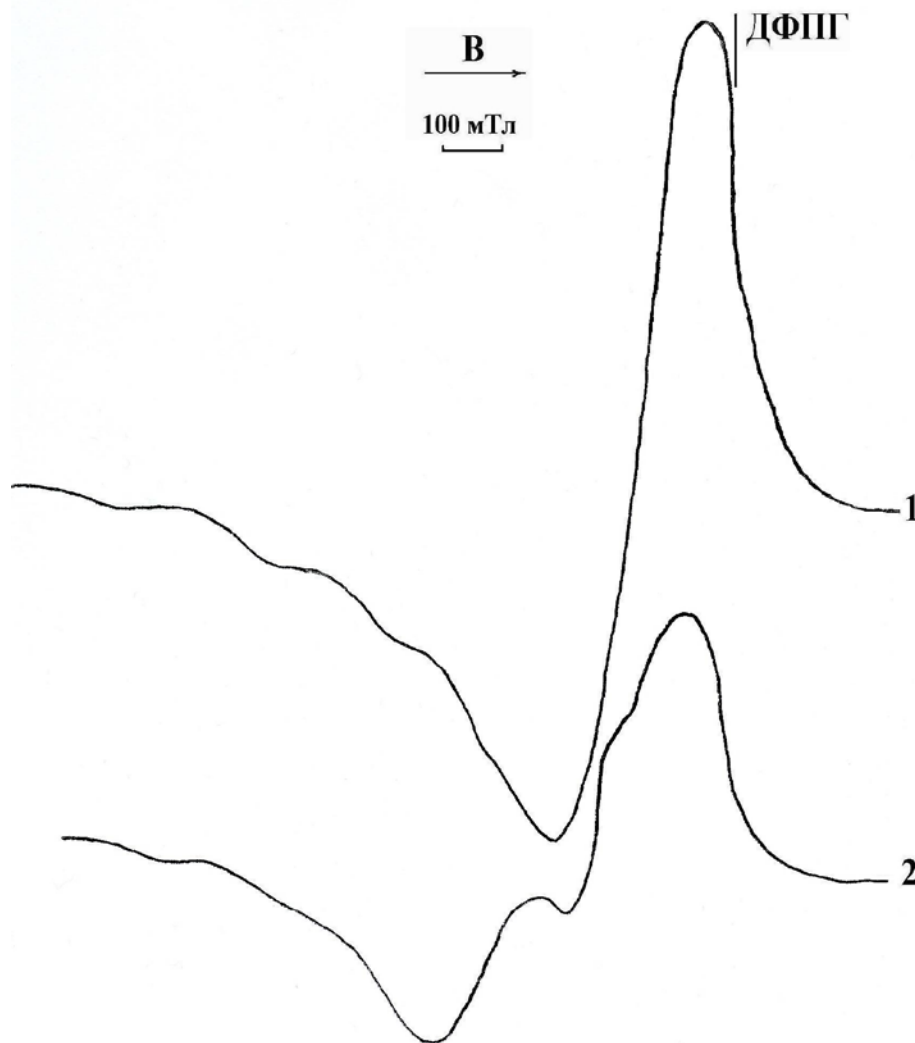


Рис. 4.5. ЕПР спектри комплексів Cu(II) з молекулами 4-(2-піридилазо)резорцину, ковалентно закріпленими на поверхні силікагелю Merck при вмісті координованого металу 0,013 ммоль/г (1) та 0,062 ммоль/г (2).

Спектри ЕПР комплексів міді(II) з молекулами 4-(2-піридилазо)резорцину характеризуються анізотропією і надтонкою структурою і свідчать про те, що мідь на поверхні хімічно модифікованого кремнезему знаходиться у двовалентному стані.

Розраховані зі спектрів значення g -фактору та A_{II} наведено в таблиці 4.8.

Таблиця 4.8.

Параметри спектрів ЕПР комплексів Cu(II) з 4-(2-піридилазо)резорцином, ковалентно закріпленим на поверхні силікагелю

№ зразка	Кількість адсорбованих іонів Cu(II), ммоль/г	Параметри ЕПР-спектрів		
		g_{II}	g_{\perp}	$A_{II} \cdot 10^{-4}, \text{см}^{-1}$
1	0,013	2,38	2,039	179
2	0,062	2,31	2,028	173

Для зразка 1 (з концентрацією координованих іонів металу 0,013 ммоль/г) значення g і A_{II} характерні для октаедричних кисневих комплексів $\text{Cu}[4\text{O}2\text{O}]$ – адуктів бісхелатів міді із сильною аксіальною координацією у 5 і 6 місцях [148], або октаедричних комплексів типу тих, що існують в $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [149]. Такі комплекси можуть утворитися при координації міді(II) атомами кисню двох гідроксигруп двох молекул 4-(2-піридилазо)резорцину та двох молекул води або двох гідроксигруп однієї молекули 4-(2-піридилазо)резорцину та чотирьох молекул води. Результатом такого неklasичного (відмінного від способу координації у розчинах) способу координації Cu(II) молекулами 4-(2-піридилазо)резорцину, ковалентно закріпленими на поверхні силікагелю, є той факт, що мікрокількості Cu(II) на синтезованому ХМК адсорбуються некілкісно (при pH=6-9 до 82-85%), хоча за цих умов у водних розчинах константа стійкості комплексів Cu(II) з молекулами 4-(2-піридилазо)резорцину є найвищою серед вивчених іонів металів.

Збільшення концентрації адсорбованої міді(II) призводить до зменшення g_{II} і A_{II} (табл. 4.8). Розраховані параметри спектру зразка 2 (з концентрацією координованого металу 0,062 ммоль/г) близькі до комплексів чотирикоординованого Cu(II) з координаційним вузлом [2N2O] [142, 155], що відповідає класичному способу координації ПАР з іонами міді у розчинах.

Електронні спектри дифузного відбиття комплексів металів з молекулами ПАР, хімічно закріпленими на поверхні силікагелю (рис. 4.6), характеризуються наступними смугами поглинання у видимій області: для Cu(II) - при $\lambda_{max} = 525$ нм; для Cd(II) - $\lambda_{max} = 510$ нм; для Fe(III) - при $\lambda_{max} = 700$ нм; для Pb(II) - при $\lambda_{max} = 520$ нм і $\lambda_{max} = 700$ нм; для Zn(II) - при $\lambda_{max} = 500$ нм.

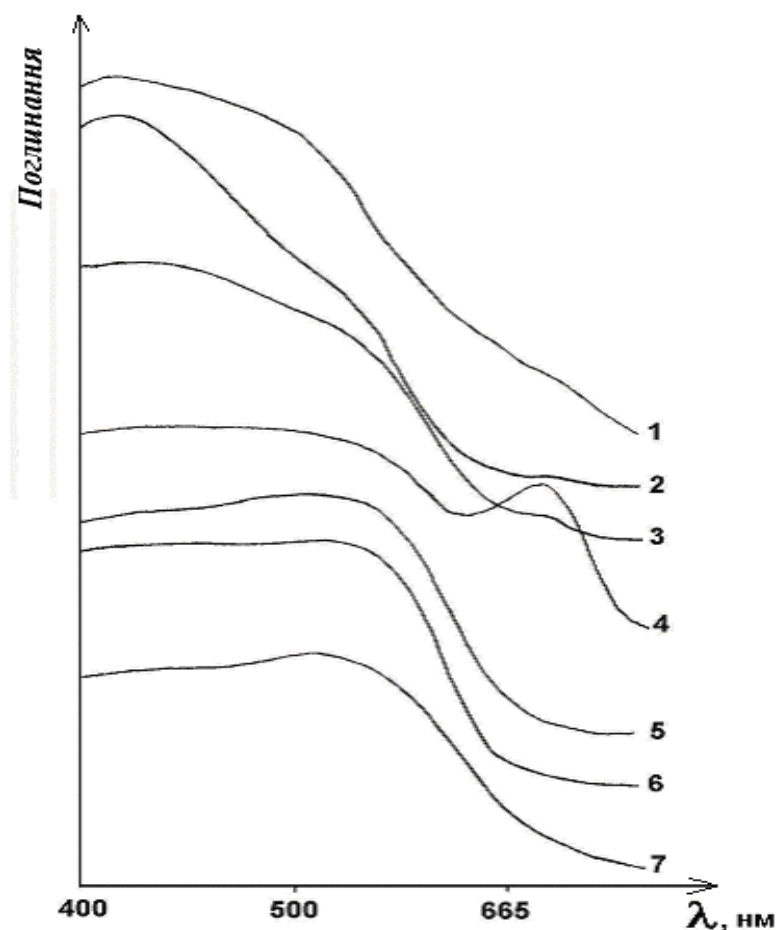


Рис. 4.6. Електронні спектри дифузного відбиття силікагелю Merck (1), 4-(2-піридилазо)резорцину (2) та комплексів Cu(II), Cd(II), Fe(III), Zn(II) і Pb(II) з хімічно закріпленим на поверхні ПАР (3-7 відповідно).

Ці дані підтверджують той факт, що спосіб координації 4-(2-піридилазо)резорцину, хімічно закріпленого на поверхні силікагелю шляхом одностадійної реакції амінометилування щодо Cd(II) і Pb(II) аналогічний їх взаємодії у розчинах. Смуга поглинання при 500 нм для Zn(II) узгоджується з даними робіт [141, 156], де комплекси Zn(II), що утворюються на поверхні модифікованого сорбенту, одержаного золь-гель методом, також характеризуються смугою поглинання в області 500 нм.

4.5. Розробка основ сорбційно-рентгенофлуоресцентного визначення мікрокілЬкостей Pb(II), Cd(II) та Hg(II) з предконцентруванням на силікагелі з ковалентно закріпленням 4-(2-піридилазо)резорцином

Оскільки синтезований модифікований сорбент вилучає токсичні метали в динамічному режимі сорбції кількісно і сумісно, це дозволило використати його для розробки сорбційно-рентгенофлуоресцентного методу для визначення Cd(II), Pb(II) та Hg(II) у природних об'єктах.

Зразки модифікованих адсорбентів з комплексами металів, що були одержані під час вивчення сорбції іонів у динамічному режимі піддавали рентгенофлуоресцентному аналізу. При цьому відпрацьовувався такий режим роботи рентгенофлуоресцентного аналізатору, який дозволяв би відчувати дуже малі кількості кадмію і ртуті (ГДК ртуті в питній воді 1-3 мкг/л; кадмію - 4-5 мкг/л). В результаті було одержано калібрувальні графіки для окремих металів (рис.4.7).

Як видно з рис. 4.7, одержані для цих металів залежності близькі до прямих ліній у дослідженому концентраційному інтервалі. Це свідчить про можливість використання силікагелю з ковалентно закріпленням 4-(2-піридилазо)резорцином у сорбційно-рентгенофлуоресцентному аналізі мікрокілЬкостей свинцю(II), кадмію(II) та ртуті(II).

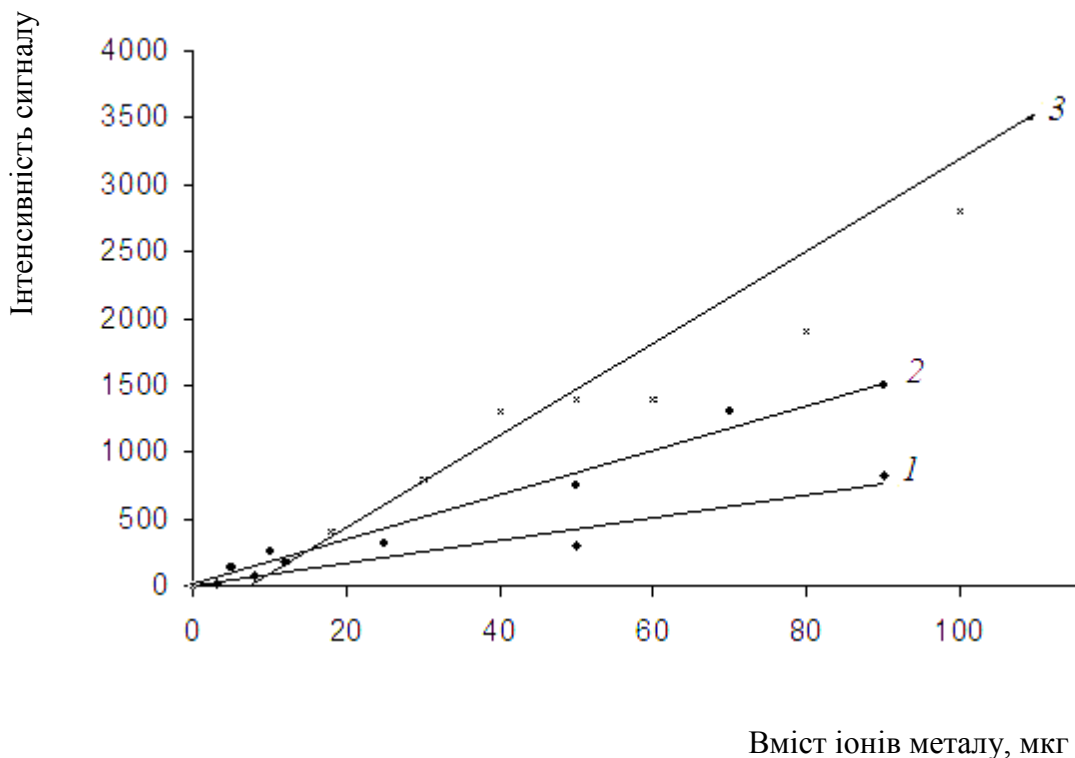


Рис. 4.7. Калібрувальні графіки для сорбційно-рентгенофлуоресцентного визначення іонів Hg (1), Cd (2) та Pb (3) після твердофазного вилучення на кремнеземі, хімічно модифікованому 4-(2-піридилазо)резорцином (сила струму 12 mA, напруга 45 В, час експозиції 1000 с).

4.5.1. Вивчення процесів взаємного впливу іонів металів при рентгенофлуоресцентному визначенні Pb(II), Cd(II) та Hg(II).

Для перевірки можливості сумісного визначення мікрокількостей Pb(II), Cd(II) та Hg(II) рентгенофлуоресцентним методом після їх вилучення та предконцентрування на силікагелі з хімічно закріпленим 4-(2-піридилазо)резорцином були виготовлені модельні розчини - суміші, які включали іони свинцю у вигляді $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, кадмію у вигляді $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ та ртуті у вигляді $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. Маса кожного іону металу відповідала їхнім 1, 2, 5 та 10-ти ГДК у питній воді згідно з ДОСТом України. Ці модельні суміші були пропущені самоплином через колонку з наважкою (0,2 г) хімічно модифікованого кремнезему. Далі зразки сорбенту з координованими металами висушували на

повітрі, засипали у кювету спектрометра без пресування у таблетки та досліджували рентгенофлуоресцентним методом.

Загальний вигляд спектрів характеристичного рентгенівського випромінювання іонів металів на поверхні хімічно модифікованих кремнеземів наведено на рис. 4.8.

За величинами абсолютних інтенсивностей характеристичного рентгенівського випромінювання Pb(II), Cd(II) та Hg(II) модельних зразків, використовуючи індивідуальні калібрувальні залежності інтенсивностей характеристичного рентгенівського випромінювання L_{α} -лінії свинцю, K_{α} -лінії кадмію і L_{α} -лінії ртуті від маси металів у фазі сорбенту (рис. 4.7), було розраховано вміст кожного металу у фазі сорбенту. Одержані результати підсумовано у таблиці 4.9.

Таблиця 4.9.

**Рентгенофлуоресцентне визначення Pb(II), Cd(II) та Hg(II) після
предконцентрування з сумішей на силікагелі з ковалентно закріпленим
4-(2-піридилазо)резорцином**

Введено іонів металу, мкг			Інтенсивність характеристичного рентгенівського випромінювання			Знайдено іонів металу, мкг		
Pb(II)	Cd(II)	Hg(II)	Pb(II)	Cd(II)	Hg(II)	Pb(II)	Cd(II)	Hg(II)
10,0	5,0	2,0	460	218	47	25,5	12,2	5,1
20,0	10,0	4,0	681	299	46	31,8	17,5	5,0
50,0	25,0	10,0	1636	341	63	58,8	20,2	7,2
100,0	50,0	20,0	2923	810	83	95,2	51,0	48,8

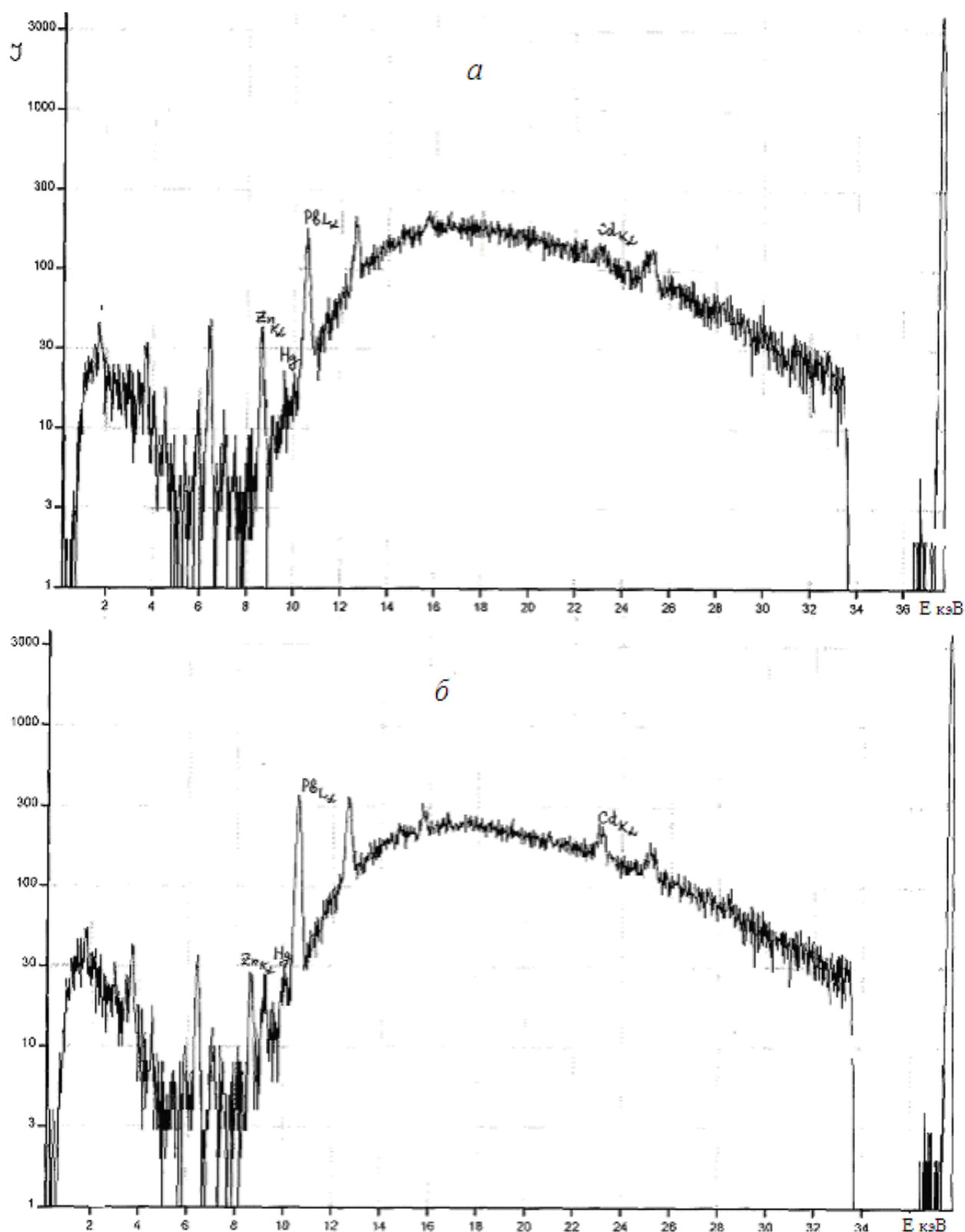


Рис. 4.8. Спектри характеристичного рентгенівського випромінювання модифікованого молекулами ПАР силікагелю після адсорбції з модельних розчинів, що містили свинець(II), кадмій(II), ртуть(II) на рівні п'яти гранично допустимих концентрацій (а) та на рівні десяти гранично допустимих концентрацій (б) у питній воді.

З даних таблиці 4.9 видно, що при сумісному аналізі мікрокількостей Pb(II), Cd(II) та Hg(II) сорбційно-рентгенофлуоресцентним методом після їх предконцентрування на силікагелі з хімічно закріпленим ПАР одержано завищені результати. Цей експериментальний факт свідчить про те, що індивідуальні залежності інтенсивностей характеристичного рентгенівського випромінювання окремих металів від їх маси на сорбенті не завжди можна використовувати у рентгенофлуоресцентному аналізі сумішей цих металів.

Для обґрунтування цього твердження було побудовано та порівняно залежності інтенсивності сигналів характеристичного рентгенівського випромінювання K_{α} -лінії кадмію, L_{α} -лінії свинцю та L_{α} -лінії ртуті, адсорбованих на поверхні даного хімічно модифікованого кремнезему, від маси іонів металів у фазі сорбенту (рис. 4.9 – 4.11) для окремо взятих металів (рис. 4.9 – 4.11, 1) і для цих же металів у потрібних сумішах Pb(II), Cd(II) та Hg(II), в яких маса металів була однаковою (наприклад, 10 мкг Pb(II) + 10 мкг Cd(II) + 10 мкг Hg(II)) (рис. 4.9 – 4.11, 2). Як видно з рисунків 4.9 – 4.11, для всіх досліджених металів інтенсивність сигналів характеристичного рентгенівського випромінювання підвищується у сумішах в порівнянні з інтенсивністю сигналів окремих металів.

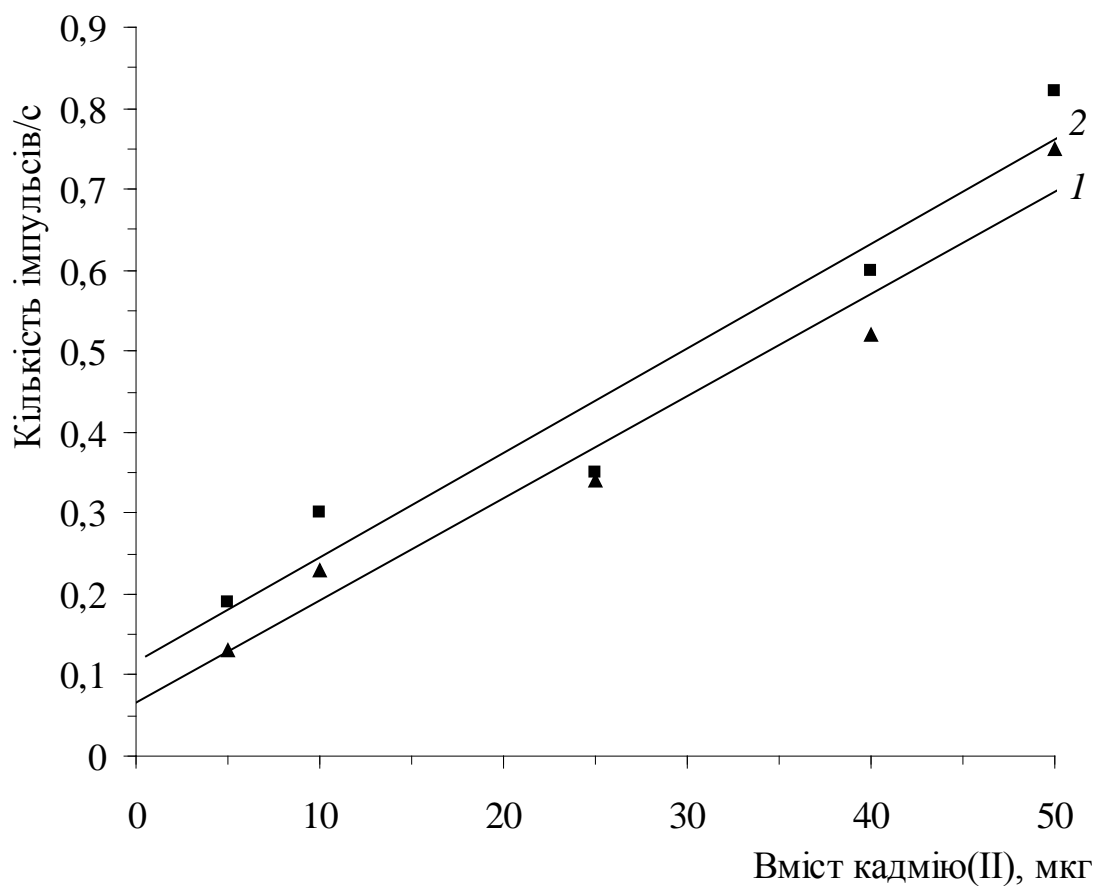


Рис. 4.9. Калібрувальні графіки для сорбційно-рентгенофлуоресцентного визначення кадмію(II) після вилучення на кремнеземі з хімічно прищепленим ПАР з індивідуального розчину (1) та з розчину в присутності інших іонів металів (2).

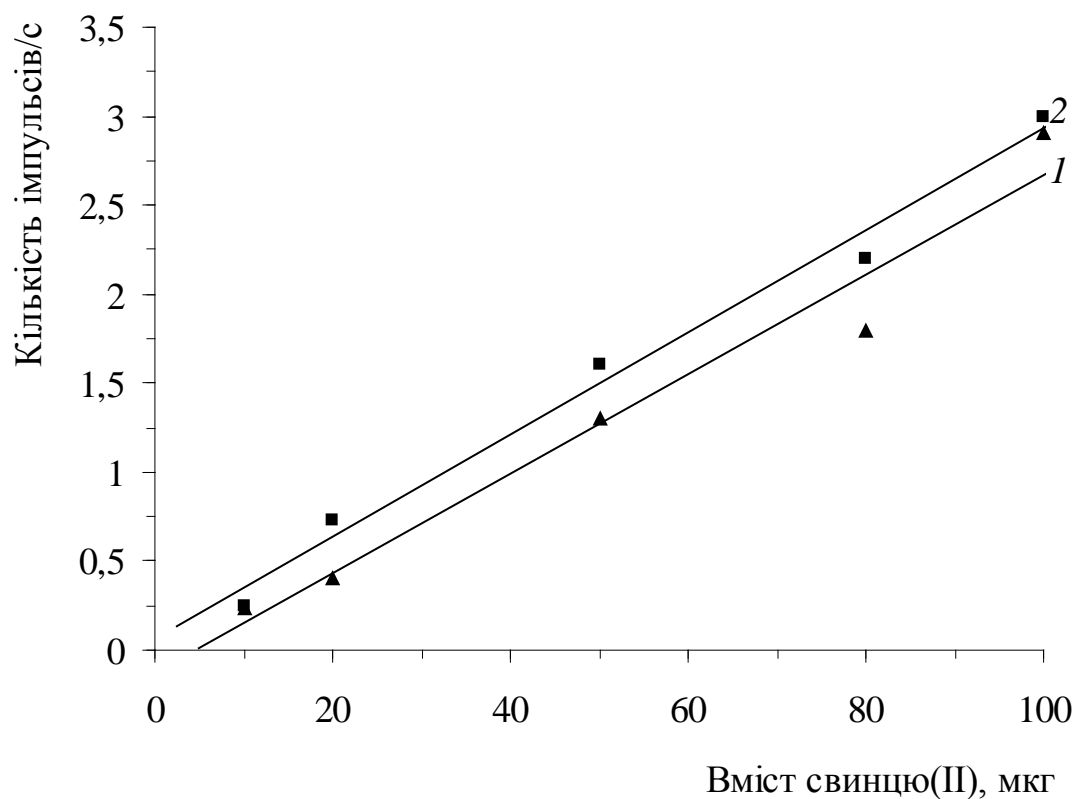


Рис. 4.10. Калібрувальні графіки для сорбційно-рентгенофлуоресцентного визначення свинцю(II) після вилучення на кремнеземі з хімічно прищепленим ПАР з індивідуального розчину (1) та з розчину в присутності інших іонів металів (2).

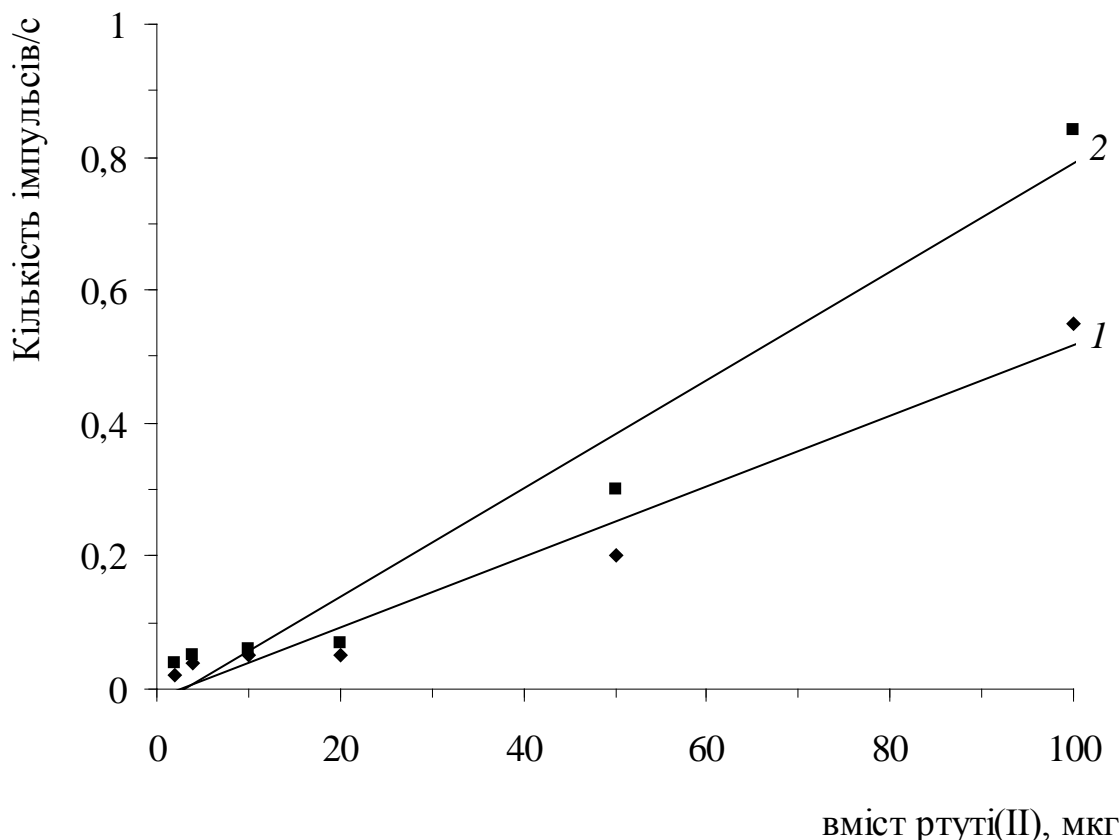


Рис. 4.11. Калібрувальні графіки для сорбційно-рентгенофлуоресцентного визначення ртуті(II) після вилучення на кремнеземі з хімічно прищепленим ПАР з індивідуального розчину (1) та з розчину в присутності інших іонів металів (2).

Отже, залежності інтенсивностей характеристичного рентгенівського випромінювання важких металів від їх вмісту у фазі сорбенту після їх вилучення та предконцентрування на силікагелі з хімічно закріпленим 4-(2-піридилазо)резорцином мають неоднозначний характер і залежать від вмісту у пробах інших важких металів.

З метою вивчення впливу надлишкових мас свинцю(II) на інтенсивність характеристичного рентгенівського випромінювання K_{α} -лінії кадмію після сумісної адсорбції Pb(II) та Cd(II) на силікагелі з ковалентно закріпленим ПАР була побудована залежність інтенсивності K_{α} -лінії кадмію від маси цього металу

у фазі сорбенту в присутності 100 мкг Рb (рис. 4.12, 2) та здійснено порівняння з індивідуальною калібрувальною кривою для Cd у відсутності інших металів (рис. 4.12, 1).

Як видно з рис. 4.12, у присутності невеликих надлишкових мас Рb інтенсивність характеристичного рентгенівського випромінювання K_{α} -лінії Cd підвищується. Цей факт можна пояснити ефектом додаткового збуждення K_{α} -лінії кадмію характеристичним випромінюванням атомів свинцю, як більш важкого металу [86, 87].

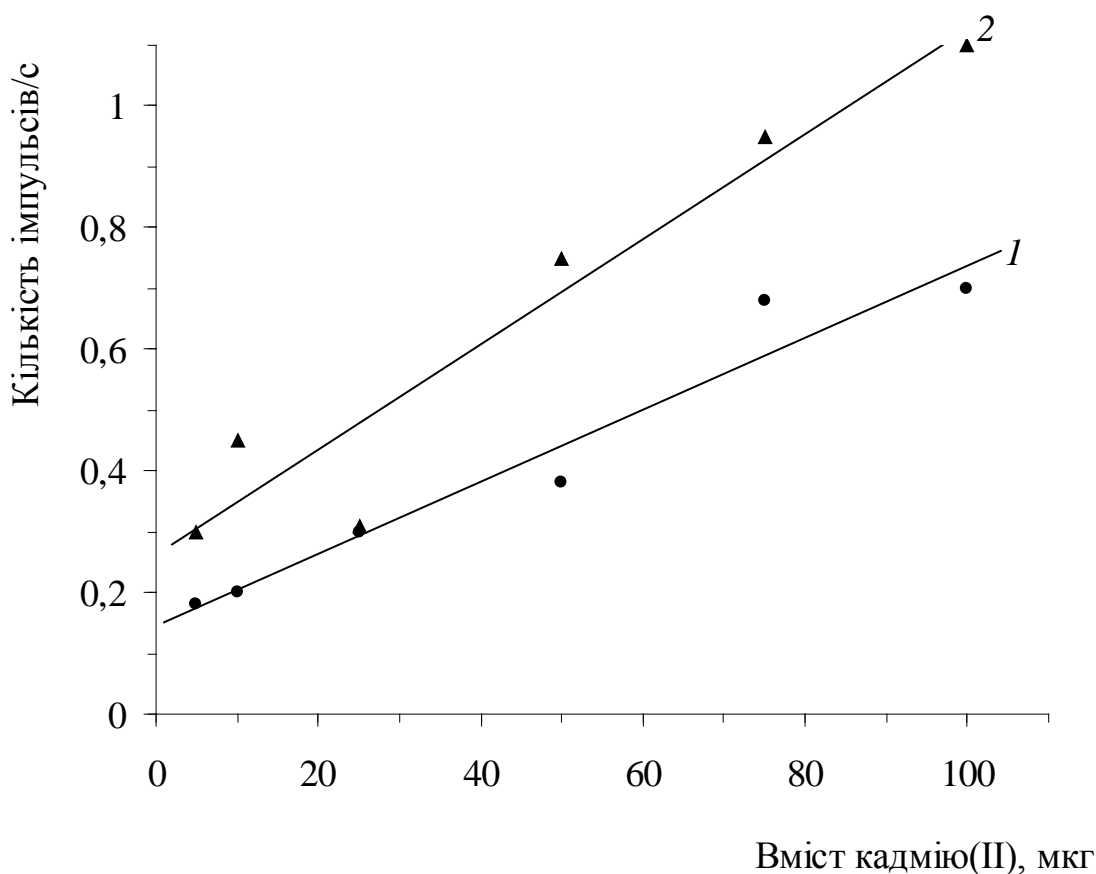


Рис. 4.12. Залежність інтенсивності характеристичного рентгенівського випромінювання K_{α} -лінії кадмію, адсорбованого модифікованим кремнеземом, від вмісту кадмію(II) у фазі сорбента у відсутності інших іонів металів (1) і в присутності 100 мкг іонів свинцю (2).

Аналогічні результати було одержано при дослідженні впливу надлишкових мас Cd(II) та Pb(II) на інтенсивність сигналу L_{α} -лінії Hg після сумісної адсорбції цих металів на силікагелі з ковалентно закріпленим ПАР (рис. 4.13). З цих даних можна зробити висновок про те, що у присутності навіть невеликих надлишкових мас Cd(II) чи Pb(II) (100 мкг), інтенсивність характеристичного рентгенівського випромінювання L_{α} -лінії Hg суттєво підвищується (рис. 4.13, 2, 3). Ці спостереження в цілому узгоджуються з теорією рентгенофлуоресцентного аналізу сумішей важких металів, яка носить назву „абсорбційних ефектів” [86, 87].

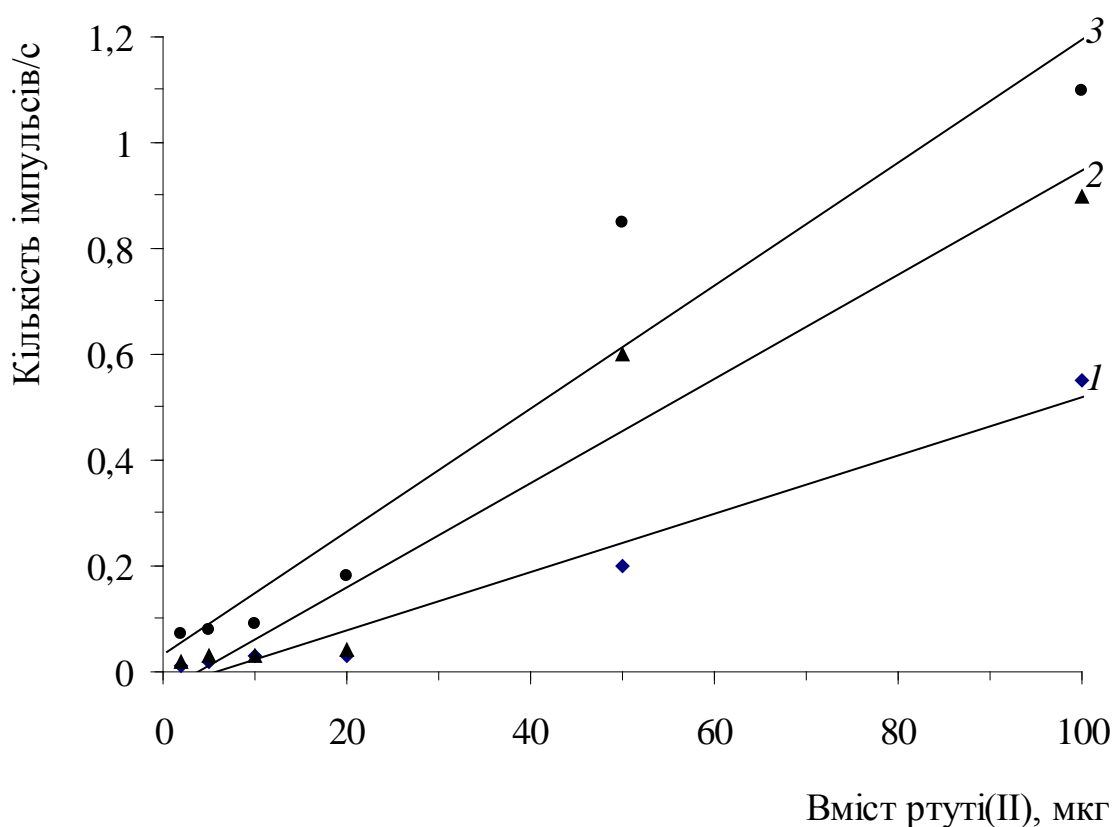


Рис. 4.13. Залежність інтенсивності характеристичного рентгенівського випромінювання L_{α} -лінії ртуті, адсорбованої модифікованим кремнеземом, від вмісту ртуті(II) у фазі сорбента у відсутності інших металів (1) та в присутності однакових кількостей іонів кадмію (2) та свинцю (3).

Для з'ясування впливу надлишкових мас Cd(II) на інтенсивність сигналу L_{α} -лінії Pb після сумісної адсорбції Pb(II) та Cd(II) на силікагелі з ковалентно закріпленим 4-(2-піридилазо)резорцином було побудовано залежності інтенсивності L_{α} -лінії свинцю від маси Pb(II) у фазі сорбенту (рис. 4.14) в присутності 100 мкг Cd (рис. 4.14, 2) та 500 мкг Cd (рис. 4.14, 3), які було порівняно з індивідуальною калібрувальною кривою для Pb(II) у відсутності інших металів (рис. 4.14, 1).

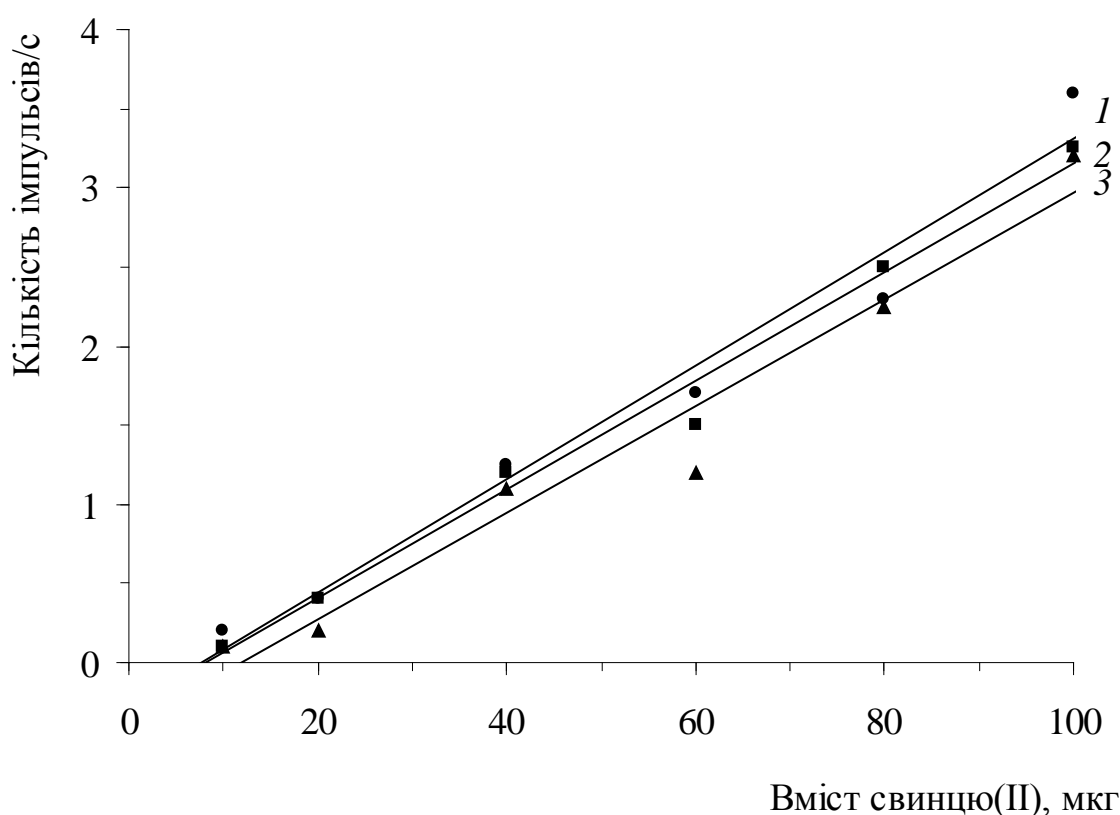


Рис. 4.14. Залежність інтенсивності характеристичного рентгенівського випромінювання L_{α} -лінії свинцю, адсорбованого модифікованим кремнеземом, від вмісту свинцю(II) у фазі сорбенту у відсутності інших іонів металів (1) та в присутності 100 мкг (2) і 500 мкг (3) іонів кадмію.

З рисунка 4.14 слідує, що при сумісному твердофазному вилученні іонів Pb^{2+} в присутності мікрокількостей кадмію(II) відбувається зменшення інтенсивності лінії характеристичного рентгенівського випромінювання свинцю.

Ефект зменшення інтенсивності L_{α} -лінії свинцю в присутності в фазі сорбента надлишку іонів кадмію можна пояснити тим, що оскільки коефіцієнти поглинання L_{α} -лінії свинцю іонами кадмію є більшими, ніж у іонів свинцю, то введення у зразки іонів цього металу призводить до послаблення сигналу іонів свинцю і зниження інтенсивності їх характеристичного рентгенівського випромінювання [157].

4.5.2. Сорбційно-рентгенофлуоресцентне визначення мікрокількостей Pb(II), Cd(II) та Hg(II) у воді р. Либідь та Дніпро.

Для перевірки можливостей практичного використання розробленого методу сорбційно-рентгенофлуоресцентного визначення мікрокількостей Pb(II), Cd(II) та Hg(II) після їх вилучення та попереднього концентрування на силікагелі з хімічно закріпленим 4-(2-піридилазо)резорцином було досліджено води річок м. Києва Дніпро (район Московського мосту) та Либідь (район вулиці Байкової – зразок I; район ст. Метро Либідська – зразок II) у зимовий період з використанням цього методу. Для цього по 1 л води кожної з річок пропускали через колонку з адсорбентом, упарювали об'єм води до 50 мл і вимірювали після цього інтенсивності характеристичного рентгенівського випромінювання Pb, Cd та Hg в зразках адсорбенту, а концентрацію іонів у розчині визначали атомно-абсорбційним спектральним методом.

Вміст Pb(II), Cd(II) та Hg(II) в зразках адсорбенту визначали з використанням калібрувальних графіків сумішей цих іонів металів (рис. 4.9-4.11, 2). Результати вимірювань наведено у табл. 4.10.

Таблиця 4.10.

**Вміст металів, визначений рентгено-флуоресцентним методом у воді
р. Либідь до і після її контакту з адсорбентом у динамічному режимі
(маса сорбенту 0,25 г; об'єм води 50 мл)**

Іони, що визначали	Вміст іонів металів до сорбції (мг/л)		Вміст іонів після контакту з сорбентом (мг/л)	
	Зразок I	Зразок II	Зразок I	Зразок II
Pb ²⁺	<0,1	0,1	<0,1	<0,1
Cd ²⁺	<0,01	0,04	<0,01	<0,01
Zn ²⁺	<0,1	0,066	<0,1	<0,01
Mn ²⁺	0,008	0,01	0,008	0,009
Fe ²⁺	0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Ni ²⁺	<0,5	0,063	<0,5	<0,05
Cu ²⁺	0,008	0,008	<0,008	<0,1
Co ²⁺	<0,1	<0,1	<0,1	<0,005

Отримані результати порівняно з результатами вимірів атомно-абсорбційного аналізу, який широко використовується у аналітичних лабораторіях екологічного профілю (таблиця 4.11).

Таблиця 4.11.

Вміст Pb(II) Cd(II) та Hg(II) (мкг/л) у воді р. Либідь (I та II зразок) та р. Дніпро, визначений атомно-абсорбційним та сорбційно-рентгенофлуоресцентним* методами

Іон металу	Атомно-абсорбційний аналіз			Сорбційно-рентгенофлуоресцентний аналіз		
	р. Дніпро	р. Либідь (I)	р. Либідь (II)	р. Дніпро	р. Либідь (I)	р. Либідь (II)
Pb ²⁺	100	< 5	5	125±5	20±2	30±2
Cd ²⁺	< 10	< 10	2	8±2	< 2	< 2
Hg ²⁺	-	-	-	10±5	4±2	< 2

*після вилучення на кремнеземі, модифікованому молекулами ПАР

Як видно з таблиці 4.11, результати сорбційно-рентгенофлуоресцентного визначення мікрокілківностей Pb(II), Cd(II) та Hg(II) після їх вилучення та предконцентрування на силікагелі з хімічно закріпленим 4-(2-піридилазо)резорцином в цілому корелюють зі значеннями концентрацій цих металів, знайденими полум'яним атомно-абсорбційним аналізом після упарювання води у 20 разів. Але треба відмітити, що розроблений нами метод є більш швидким, простим у виконанні, а тому більш точним.

Як видно з таблиці 4.11, вміст іонів свинцю та кадмію у воді р. Либідь, що визначений полум'яним атомно-абсорбційним методом, є непевним. При цьому вміст іонів свинцю у воді, визначений сорбційно-рентгенофлуоресцентним методом, поступово збільшується при переході від I до II зразка. Це пояснюється тим, що воду першого зразка відібрано вище по течії річки, а між місцями забору I та II проб у річку виведено зливні труби.

Висновки до розділу

У цьому розділі показано можливість одностадійного хімічного прищеплення ПАР до поверхні кремнеземів за участю 3-амінопропілтриетоксисилана і параформу шляхом синтезу з використанням реакції Манніха. Визначені методом УФ-спектроскопії концентрації функціональних груп 4-(2-піридилазо)резорцину, прищеплених до поверхні силікагеля Chemapol та Merck становлять 0,020 та 0,019 ммоль/г відповідно, а до поверхні силохрому - 0,011 ммоль/г.

Силікагель з ковалентно закріпленим на поверхні 4-(2-піридилазо)резорцином кількісно вилучає з нейтральних розчинів мікрокількості Pb(II), Cd(II) та Hg(II) у статичному і динамічному режимах сорбції.

Досліджені спектри ЕПР комплексів міді(II) з прищепленим 4-(2-піридилазо)резорцином характеризуються анізотропією і надтонкою структурою сигналу g_{\parallel} і свідчать про те, що мідь на поверхні даного хімічно модифікованого кремнезему знаходиться у двовалентному стані, а будова комплексів залежить від концентрації координованого металу на поверхні.

Електронні спектри дифузного відбиття комплексів іонів металів з молекулами ПАР, хімічно закріпленого на поверхні силікагелю підтверджують той факт, що спосіб координації 4-(2-піридилазо)резорцину, хімічно закріпленого на поверхні силікагелю шляхом одностадійної реакції амінометилювання, щодо Cd(II) і Pb(II) аналогічний їхній взаємодії з ПАР у розчинах.

Встановлено, що при сумісному аналізі мікрокількостей Pb, Cd та Hg сорбційно-рентгенофлуоресцентним методом після їх предконцентрування на силікагелі з хімічно закріпленим 4-(2-піридилазо)резорцином необхідно використовувати калібрувальні криві для кожного металу з урахуванням присутності інших іонів у розчинах.

Розроблений нами метод сорбційно-рентгенофлуоресцентного визначення мікрокілЬкостей Pb(II), Cd(II) та Hg(II) після їх вилучення та предконцентрування на силікагелі з хімічно закріпленим 4-(2-піридилазо)резорцином можна ефективно застосовувати для аналізу природних та техногенних об'єктів.

РОЗДІЛ 5

ВЛАСТИВОСТІ КРЕМНЕЗЕМІВ З ХІМІЧНО ПРИЩЕПЛЕНИМ 1-(2-ПІРИДИЛАЗО)-2-НАФТОЛОМ

5.1. Синтез модифікованих кремнеземів за одностадійною реакцією амінометилювання

Для вилучення, твердофазного концентрування та хроматографічного розділення іонів перехідних металів в основному використовували неорганічні адсорбенти з адсорбованим на поверхні носія 1-(2-піридилазо)-2-нафтолом. У даній роботі молекули ПАН були ковалентно закріплені на поверхні силікагелів Merck і Chemapol відповідно до схеми, наведеної на рис. 5.1.

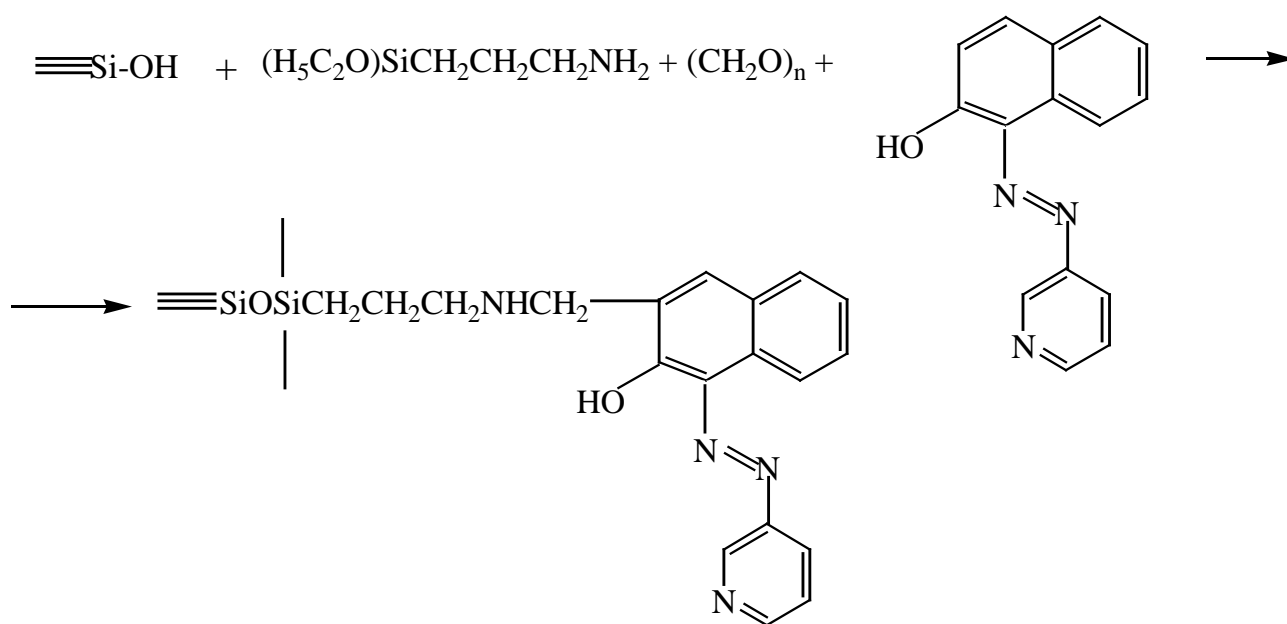


Рис. 5.1. Схема ковалентного закріплення молекул ПАН на поверхні силікагелю.

Синтез кремнеземів, хімічно модифікованих 1-(2-піридилазо)-2-нафтолом проводили за наступною методикою: наважку реагента 99,7 мг (0,4 ммоль) розчиняли в 1-6 мл спирту при 60°C. До утвореного розчину додавали 0,18 мл (0,8 ммоль) АПТЕС і 48 мг (1,6 ммоль) параформальдегіду. Загальний об'єм

суміші доводили до 15 мл і додавали 2 г чистого носія. Реакцію проводили в термостаті при 60°C протягом 5 год, періодично перемішуючи реагуючу суміш. Одержаний продукт висушували при 120°C, промивали 15 разів по 10 мл етанолом і знову висушували до сталої маси. Співвідношення компонентів синтезу реагент : альдегід : амін становило 1 : 4 : 2 [150].

5.2. Дослідження фізико-хімічних властивостей адсорбентів, модифікованих 1-(2-піридилазо)-2-нафтолом

5.2.1. ІЧ-спектри хімічно модифікованих адсорбентів.

Для підтвердження хімічної іммобілізації молекул 1-(2-піридилазо)-2-нафтолу було досліджено ІЧ-спектри синтезованого сорбенту та порівняно з ІЧ-спектром молекул ПАР (рис. 5.2).

В ІЧ-спектрі модифікованого сорбенту (рис. 5.2, 3) в областях $<1200\text{ см}^{-1}$ і $3000\text{-}3800\text{ см}^{-1}$ спостерігаються інтенсивні смуги поглинання кремнеземної матриці, проте смугу при 3360 см^{-1} можна віднести до валентних коливань ОН-груп прищепленого 1-(2-піридилазо)-2-нафтолу. Найбільш інформативною для доказу іммобілізації ПАН на поверхні кремнезему є область $1000\text{-}1600\text{ см}^{-1}$. Тут можна відмітити наявність в обох спектрах смуг поглинання (рис. 5.2, 1, 3) при 1580 см^{-1} , що відповідають скелетним коливанням С-N зв'язків; при 1600 см^{-1} (найбільш інтенсивна смуга) та при 1440 см^{-1} спостерігають смуги, що відповідають скелетним коливанням ароматичних С-С зв'язків; при 1340 см^{-1} наявні смуги поглинання валентних коливань С-Н ароматичної системи.

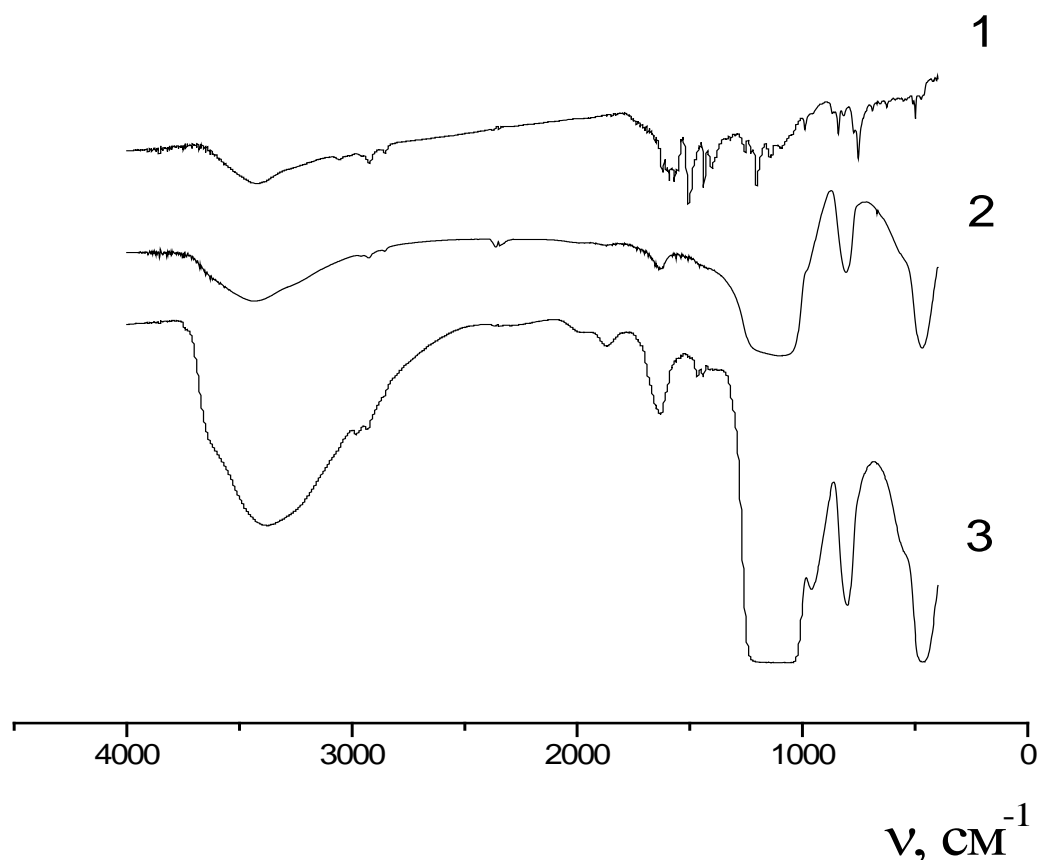


Рис. 5.2. ІЧ-спектри 1-(2-піридилазо)-2-нафтолу (1), вихідного силікагелю (2) та кремнезему, модифікованого ПАН (3).

5.2.2. Визначення вмісту прищепленого органічного реагенту.

Для визначення кількості прищепленого до поверхні кремнеземів 1-(2-піридилазо)-2-нафтолу 5 мг модифікованого сорбенту розчиняли в 5 мл 1 М розчину КОН при нагріванні. Визначали оптичну густину утворених розчинів на спектрофотометрі Specord UV-VIS при довжині хвилі 460 нм. Кількість закріплених функціональних груп реагента визначали за калібрувальним графіком (рис. 5.3).

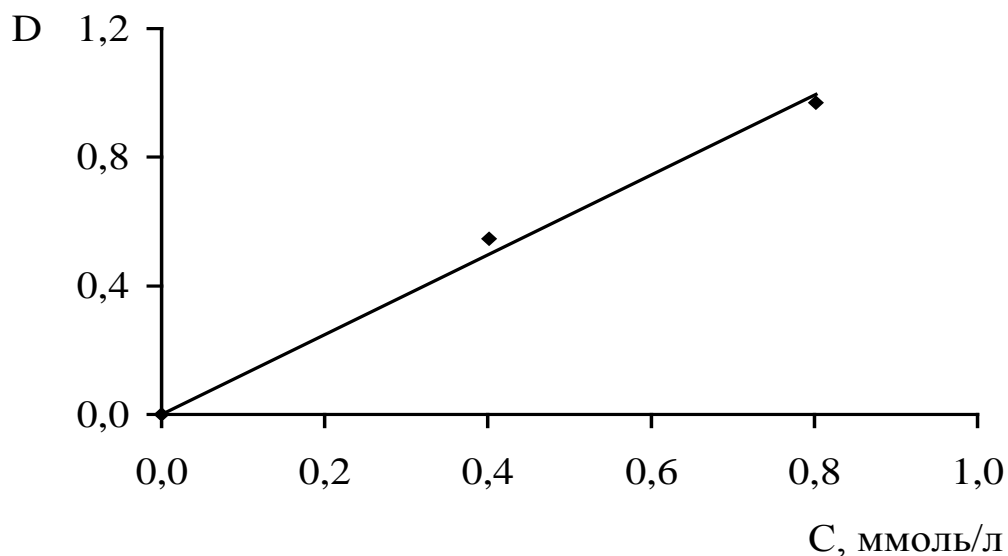


Рис. 5.3. Калібрувальний графік визначення 1-(2-піридилазо)-2-нафтолу методом УФ-спектроскопії при довжині хвилі 460 нм.

Для побудови калібрувального графіку вимірювали оптичну густину розчину, одержаного розчиненням 5 мг чистого реагента ПАР в 5 мл 1 М розчину КОН.

Одержані хімічно модифіковані кремнеземи і концентрація прищеплених функціональних груп на їхній поверхні представлено в таблиці 5.1.

Таблиця 5.1.

Кількість прищеплених лігандів ПАН до поверхні модифікованих кремнеземів

Сорбент	Взято ПАН для синтезу, ммоль/г	Визначено методом УФ-спектроскопії, ммоль/г
Chemapol-ПАН	0,40	0,112
Merck-ПАН	0,40	0,115
Силохром-ПАН	0,40	0,157

5.3. Дослідження сорбційних властивостей кремнезему з ковалентно закріпленням 1-(2-піридилазо)-2-нафтолом щодо іонів токсичних металів

Згідно з літературними даними [79-81] молекули 1-(2-піридилазо)-2-нафтолу утворюють в розчинах стійкі комплекси з іонами таких металів, як свинець(II), мідь(II), кадмій(II), нікель(III), залізо(II, III), кобальт(II), цинк(II), галій(III), манган(II) тощо.

Дослідження сорбційних властивостей одержаних кремнеземів з іммобілізованими молекулами 1-(2-піридилазо)-2-нафтолу було розпочато у статичному режимі. Для цього використовували 0,1 г адсорбенту, що заливали розчином іонів металу, об'ємом 25 мл. Для досліджень були вибрані іони таких особливо токсичних металів, як свинець(II) та кадмій(II), токсичний метал - цинк(II) та іони нетоксичних металів, до яких ПАН має високу спорідненість і які можуть знижувати селективність сорбенту - залізо(III), кобальт(II) та нікель(II) [151, 152, 154].

5.3.1. Залежність ступеня адсорбції від рН розчину.

Наважку сорбенту (0,1 г) заливали 25 мл розчину, що містив 100 мкг іонів відповідного металу і струшували протягом 24 год. Далі розчини відділяли від сорбенту фільтруванням і визначали рівноважну концентрацію іонів у розчині відповідними методами. Результати зміни ступеня вилучення металів на силікагелі з ковалентно закріпленими молекулами 1-(2-піридилазо)-2-нафтолу від кислотності середовища показано у табл. 5.2.

За даними таблиці можна зробити висновок про те, що синтезований хімічно модифікований кремнезем проявляє кращі сорбційні властивості в нейтральних та лужних розчинах. При цьому іони Zn(II) вилучаються на 92-97 % в межах рН 6,86 – 9,18, іони Pb(II) вилучаються на 92 % при рН = 6,86-8,01, а Ni(II) – при рН 8,01-9,18. Модифікований адсорбент вилучає на 95 % також іони Cd(II) і Cu(II) з лужних розчинів при рН 9,18. Максимальний ступінь вилучення іонів Fe(III) складає 83 %. Слід відмітити, що кількісно адсорбент з хімічно

прищепленим ПАН не вилучає з водних розчинів жоден із досліджених іонів металів.

Таблиця 5.2.

Залежність ступеня адсорбції (%) токсичних металів на силікагелі з ковалентно закріпленим на поверхні 1-(2-піридилазо)-2-нафтолом від рН середовища в статичному режимі

Іон металу	Значення рН середовища					
	1	1,68	4,01	6,86	8,01	9,18
Zn^{2+}	68	80	56	93	97	92
Cd^{2+}	75	18	8	28	18	95
Pb^{2+}	0	16	0	92	92	59
Fe^{3+}	28	46	53	79	83	72
Cu^{2+}	75	18	8	28	17	95
Co^{2+}	0	26	0	0	32	72
Ni^{2+}	0	0	0	0	97	89

5.3.2. Дослідження кінетики сорбції іонів металів.

Результати досліджень кінетичних характеристик синтезованого адсорбенту щодо кожного з досліджених металів у нейтральному середовищі в статичних умовах показано у табл. 5.3.

Аналіз одержаних даних свідчить, що даний комплексотвірний хімічно модифікований силікагель виявляє хороші кінетичні характеристики щодо всіх досліджених іонів металів, максимальний ступінь вилучення яких досягається вже за 5 хвилин контакту. Отже, такий адсорбент може використовуватись для їх вилучення з водних розчинів у динамічному режимі.

Таблиця 5.3.

Кінетика вилучення (%) деяких перехідних металів на кремнеземі з ковалентно закріпленим на поверхні 1-(2-піридилазо)-2-нафтолом у статичному режимі адсорбції

Іон металу	pH	5 хв	10 хв	20 хв	60 хв
Zn ²⁺	8	72	76	85	94
Cd ²⁺	8	84	73	87	82
Pb ²⁺	8	93	90	96	90
Cu ²⁺	8	77	77	83	93
Fe ³⁺	8	93	80	90	94
Co ²⁺	9	75	73	82	73
Ni ²⁺	8	13	19	19	17

5.3.3. Ізотерми адсорбції.

Для встановлення сорбційної ємності силикагелю з хімічно закріпленими на поверхні молекулами 1-(2-піридилазо)-2-нафтолу було побудовано ізотерми сорбції іонів кадмію(II), кобальту(II), міді(II). Експеримент проводили за такою методикою: наважку сорбенту (0,09 г) заливали 15 мл розчину (pH 8,01), що містив 0,01-1,4 ммоль/л іонів відповідного металу і струшували протягом 4 год. Після цього адсорбент відділяли від розчину фільтруванням через паперовий фільтр і вимірювали концентрацію іонів металів у рівноважних розчинах атомно-абсорбційним методом.

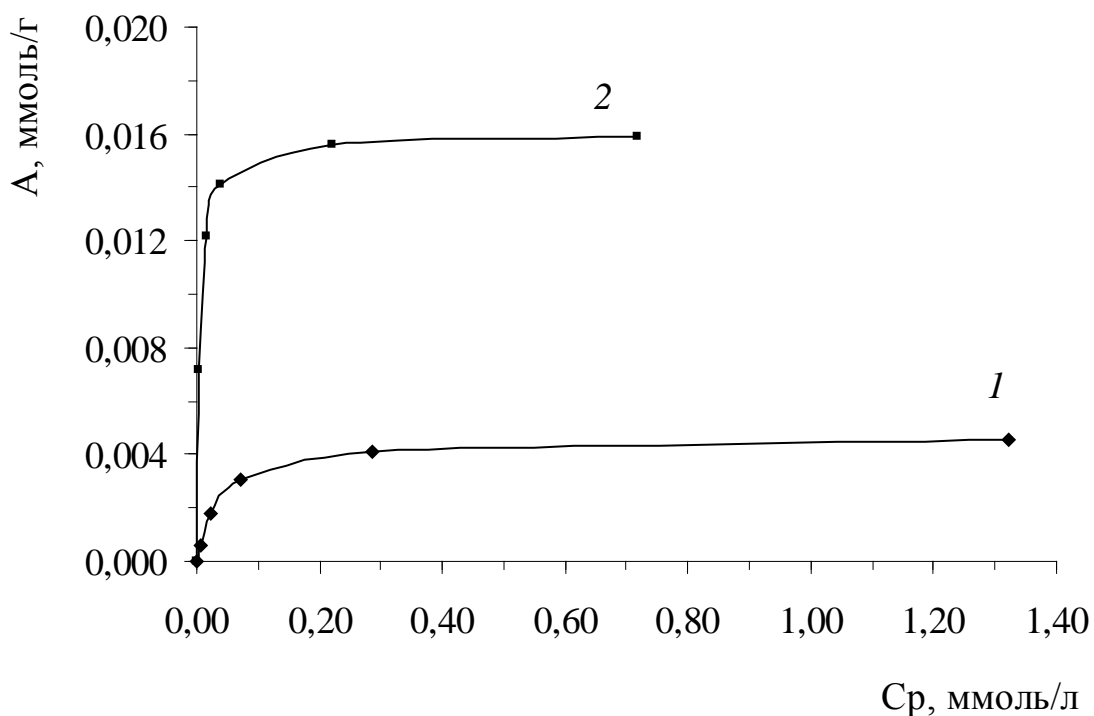


Рис. 5.4. Ізотерми сорбції іонів кадмію (1) та кобальту (2) на силікагелі Merck із закріпленими до поверхні групами 1-(2-піридилазо)-2-нафтолу.

З ізотерм адсорбції іонів металів на силікагелях, синтезованих за одностадійним синтезом з використанням реакції Манніха (рис. 5.4 - 5.5) видно, що силікагель Chemapol з прищепленим ПАН має вищу сорбційну ємність щодо цих металів порівняно з модифікованим силікагелем Merck. Сорбційна ємність щодо іонів кобальту для силікагелів Merck та Chemapol з іммобілізованим ПАН становить відповідно $1,6 \cdot 10^{-2}$ та $3 \cdot 10^{-2}$ ммоль/г, а силікагелю Chemapol щодо іонів міді - $5 \cdot 10^{-2}$ ммоль/г та кадмію - $4 \cdot 10^{-2}$ ммоль/г.

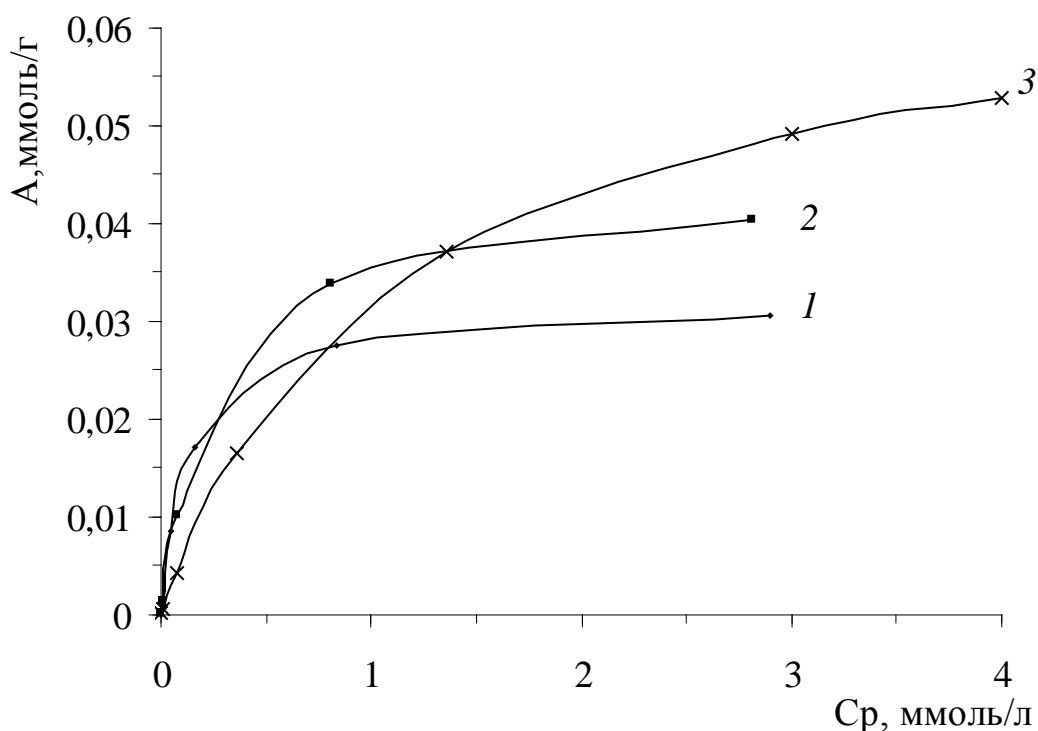


Рис. 5.5. Ізотерми сорбції іонів кобальту (1), кадмію (2) та міді (3) на силікагелі Chemarol із закріпленими до поверхні групами 1-(2-піридилазо)-2-нафтолу.

5.4. Дослідження будови комплексів іонів металів з 1-(2-піридилазо)-2-нафтолом, ковалентно закріпленим на поверхні силікагелю

З метою встановлення будови комплексів міді(II) з 1-(2-піридилазо)-2-нафтолом, ковалентно закріпленим на поверхні силікагелю за реакцією Манніха, були одержані спектри ЕПР для зразків з різною концентрацією міді(II) на поверхні (рис. 5.6). Спектри характеризуються анізотропією і надтонкою структурою сигналу і свідчать про те, що мідь на поверхні даного комплексотвірного кремнезему знаходиться у двовалентному стані.

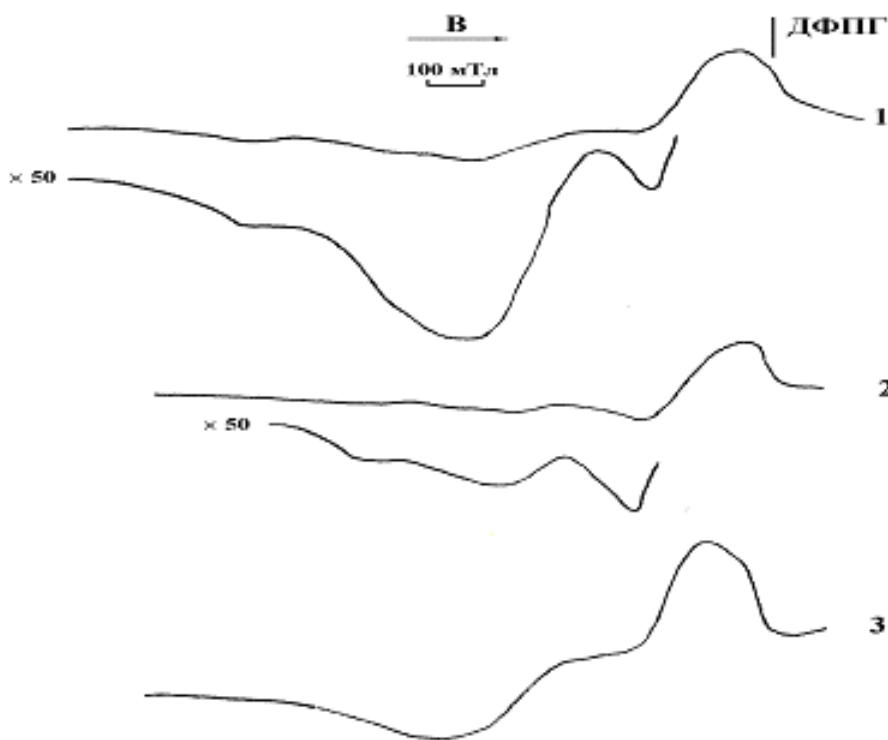


Рис. 5.6. Спектри ЕПР комплексів Cu(II) з 1-(2-піридилазо)-2-нафтолом, хімічно закріпленим на поверхні силикагелю, в зразках, що містили адсорбовану мідь(II) у кількостях 0,01; 0,05 та 0,20 ммоль/г (1-3 відповідно).

Розраховані зі спектрів значення g -фактору і A_{II} показано у табл. 5.4. Форма та розраховані параметри ЕПР спектрів дають можливість стверджувати, що:

- При концентрації міді(II) на поверхні сорбенту, меншій за концентрацію молекул реагенту (зразок 1), оточення міді(II) у комплексі з хімічно закріпленими молекулами 1-(2-піридилазо)-2-нафтолу відповідає чотирикоординованій міді з координаційним вузлом $[2\text{N}2\text{O}]$ [155, 142].
- При збільшенні концентрації міді(II) на поверхні сорбенту (зразок 2) в ЕПР спектрі простежуються сигнали від декількох комплексів, параметри яких є

близькими. Це може бути пов'язано з викривленням площинної структури комплексів.

- При концентрації міді(II) на поверхні сорбенту, більшій за концентрацію молекул реагенту (зразок 3), сигнал надтонкого розщеплення є розмитим, хоча при цьому асиметрія та анізотропія форми спектра зберігаються (рис. 5.6).

Таблиця 5.4.

Параметри спектрів ЕПР комплексів Cu(II) з хімічно закріпленим на поверхні силікагелю 1-(2-піридилазо)-2-нафтолом

Зразок	Вміст іонів міді, ммоль/г	g_{\parallel}	g_{\perp}	A_{\parallel}
№1	0,01	2,254	2,030	147
№2	0,05	2,276	2,025	149
№3	0,20	-	2,047	-

Для визначення будови комплексів токсичних іонів металів з 1-(2-піридилазо)-2-нафтолом, хімічно закріпленим на поверхні силікагелю за реакцією Манніха, було одержано також електронні спектри дифузного відбиття (рис. 5.7).

Зі спектрів видно, що крім смуг поглинання самого реагенту спостерігаються перегини від $d-d$ переходів для Zn(II) - при 580 нм, для Pb(II) - при 620 нм, для Cu(II) та Cd(II) - при 550 нм. Ці значення добре корелюють зі значеннями смуг поглинання $d-d$ переходів цих металів у комплексах з ПАН у розчинах [83, 158, 159]. Це свідчить про те, що спосіб координації цих іонів металів з молекулами ПАН на поверхні кремнезему аналогічний їх взаємодії у розчинах.

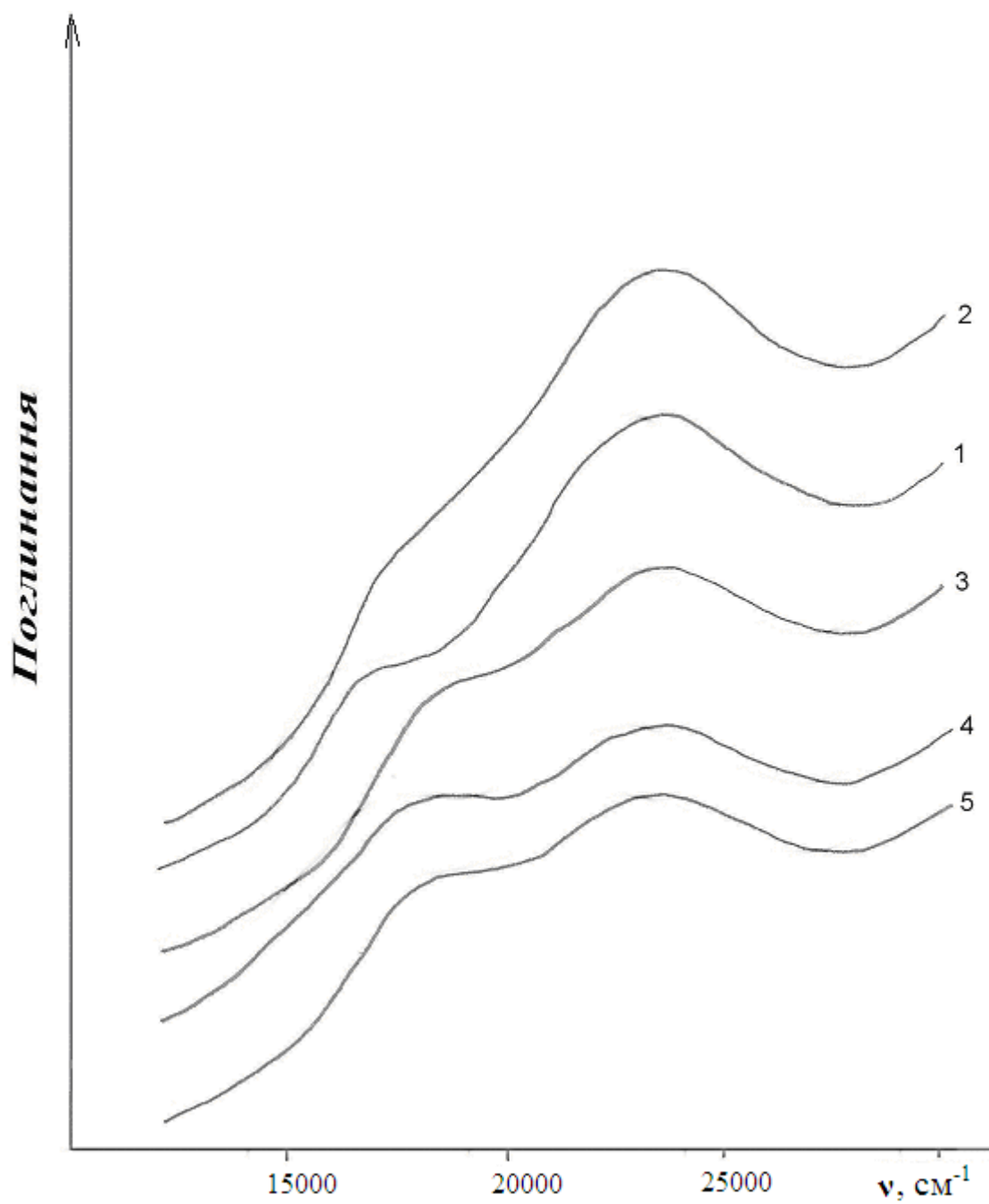


Рис. 5.7. Електронні спектри дифузного відбиття силикагелю з хімічно закріпленим на поверхні 1-(2-піридилазо)-2-нафтолом (5) та його комплексів з Cu(II), Cd(II), Pb(II) та Zn(II) (1-4 відповідно).

Висновки до розділу

Силікагель з ковалентно закріпленим на поверхні 1-(2-піридилазо)-2-нафтолом, проявляє кращі сорбційні властивості в нейтральних та лужних розчинах щодо іонів Zn(II), Pb(II), Ni(II), Cd(II) і Cu(II). Кількісно даний адсорбент з хімічно прищепленим ПАН не вилучає з водних розчинів жоден із досліджених іонів металів.

Комплексотвірний хімічно модифікований кремнезем характеризується хорошими кінетичними параметрами щодо іонів вивчених металів і може використовуватись для їх вилучення з розчинів у динамічному режимі сорбції.

Дослідження комплексів Cu^{2+} із закріпленим 1-(2-піридилазо)-2-нафтолом методом ЕПР засвідчують утворення на поверхні переважно плоскоквадратних комплексів з координаційним вузлом $[2\text{N}2\text{O}]$ і викривленням плоскоквадратної структури зі збільшенням маси координованого Cu(II). За даними електронних спектрів дифузного відбиття комплексів Cu(II), Cd(II), Pb(II) та Zn(II) з ПАН, хімічно закріпленим на поверхні силікагелю, спостерігаються невеликі перегини від $d-d$ переходів металів в області 500 – 550 нм, що відповідають максимумам поглинання комплексів цих металів з 1-(2-піридилазо)-2-нафтолом у розчинах.

ВИСНОВКИ

1. На основі аналізу літературних даних встановлено доцільність використання реакції амінометилування для одержання хімічно модифікованих кремнеземних адсорбентів з прищепленими аналітичними реагентами фенольного типу.

2. Із застосуванням реакції Манніха розроблено одностадійний метод синтезу комплексотвірних хімічно модифікованих кремнеземів, при якому оптимальні мольні співвідношення компонентів реагент : аміновмісний силан : альдегід становлять відповідно 1 : 1 : 2 при закріпленні на поверхні 8-оксихіноліну та 4-(2-піридилазо)резорцину та 1 : 2 : 4 у випадку іммобілізації 1-(2-піридилазо)-2-нафтолу. Встановлено, що перебіг реакції амінометилування залежить від природи альдегіду.

3. За даними ІЧ- та УФ-спектроскопії визначено якісний і кількісний вміст прищеплених у результаті реакції амінометилування функціональних груп та показано, що до 1 г кремнеземного носія (силікагель, силохром) таким методом вдається прищепити до 0,44 ммоль оксину, 0,02 ммоль ПАР і 0,16 ммоль ПАН.

4. Модифіковані адсорбенти характеризуються задовільною кінетикою сорбції іонів металів та практично кількісно вилучають з нейтральних та слаболужних розчинів у статичному режимі адсорбції такі токсичні іони металів, як Zn(II), Pb(II), Cu(II) Cd(II), Ni(II), Fe(III).

5. Показано можливість багаторазового використання адсорбентів із іммобілізованим 8-оксихіноліном для попереднього концентрування іонів металів з водних розчинів у динамічному режимі сорбції приблизно в 50 разів.

6. Методами ЕПР та електронної спектроскопії дифузного відбиття встановлено, що іони міді на поверхні хімічно модифікованого кремнезему знаходиться у двовалентному стані. Комплекси з ковалентно прищепленим оксином утворюються переважно за рахунок координації міді з атомами кисню гідроксигрупи та атомами азоту реагента, а з ковалентно прищепленими

гетероциклічними азосполуками (ПАР, ПАН) утворюються переважно плоскоквдратні комплекси, що відповідають чотирикоординованій міді.

7. Показано, що кремнеземи з хімічно закріпленими оксином і ПАР можна ефективно застосовувати для концентрування мікрокількостей Pb(II), Cd(II) і Hg(II) та наступного їх визначення сорбційно-рентгенофлуоресцентним методом при аналізі природних та техногенних водних розчинів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Запорожец О.А., Гавер О.М., Сухан В.В. Иммобилизация аналитических реагентов на поверхности носителей // Успехи химии. - 1997. - Т.66, №7. - С. 702-712.
2. Кузьмин Н.М., Золотов Ю.А. Концентрирование следов элементов. - М.: Наука, 1988. - 286 с.
3. Лисичкин Г.В., Фадеев А.Ю., Сердан А.А. и др. Химия привитых поверхностных соединений / Под ред. Лисичкина Г.В. - М.: Физматлит, 2003. - 592 с.
4. Тёртых В.А., Белякова Л.А. Химические реакции с участием поверхности кремнезёма. - Киев: Наук. думка, 1991. - 264 с.
5. Медицинская химия и клиническое применение диоксида кремния / Под ред. А.А.Чуйко. - К.: Наук. думка, 2003. - 416 с.
6. Химия поверхности кремнезема / Под ред. А.А. Чуйко. - К., - 2001. - Ч. 1. - 736 с.
7. Зайцев В.Н. Комплексообразующие кремнезёмы: синтез, строение привитого слоя и химия поверхности. - Харьков: Фолио, 1997. - 240 с.
8. Pierce T.B., Peck P.F. The extraction of mercury by dithizone retained on silica gel // Anal. Chim. Acta. - 1962. - Vol. 26. - P. 557-567.
9. Vydra F., Markova V. Analytical use of the sorption of metal complexes of 1,10-phenanthroline and related compounds on silica // Talanta. - 1962. - Vol. 9. - P. 449.
10. Киселёв А.В. Молекулярные взаимодействия на коротких расстояниях // Журн. физ. химии. -1964. - Т.38, №12. - С. 2753-2773.
11. Щербакова К.Д. Химическое модифицирование поверхности твёрдых тел и её применение для газовой хроматографии // Автореф. дис. доктора хим. наук / М., 1967. - 29 с.
12. Модифицированные кремнезёмы в сорбции, катализе и хроматографии / Под. ред. Лисичкина Г.В. - М.: Химия, 1986. - 248 с.

13. Тёртых В.А., Чуйко А.А., Неймарк И.Е. Исследование взаимодействия γ -аминопропил- и β -цианэтил-триэтоксисиланов с поверхностью аэросила методом инфракрасной спектроскопии // Теорет. и эксперим. химия. - 1965. - Т. 1, № 3. - С. 400-405.
14. Tikhomirova T.A., Fadeeva V.I., Kudryavtsev G.V., Nesterenko P.N., Ivanov V.M., Savitchev A.T., Smirnova N.S. Sorption of noble-metal ions on silica with chemically bonded nitrogen-containing ligands // Talanta. - 1991. - Vol. 38, N 3. - P. 267-274.
15. Нестеренко П.Н., Иванов А.В., Галёва Н.А., Сеневирагне Дж.Б.Ч. Комплексообразующие и кислотно-основные свойства силикагелей с привитыми олигоэтиленаминами // Журн. аналит. химии - 1997. - Т. 52, № 8. - С. 814-820.
16. Бровко В.С., Скворцов Н.К., Рейхсфельд В.О. Химия и практическое применение кремний- и фосфорорганических соединений. - Л., 1981. - С. 59-69.
17. Goswami A., Singh A.K. 1,8-Dihydroxyanthraquinone anchored on silica gel: synthesis and application as solid phase extractant for lead(II), zinc(II) and cadmium(II) prior to their determination by flame atomic absorption spectrometry // Talanta. - 2002. - Vol. 58. - P. 669-678.
18. Goswami A., Singh A.K. Silica gel functionalized with resacetophenone: synthesis of a new chelating matrix and its application as metal ion collector for their flame atomic absorption spectrometric determination // Anal. Chim. Acta. - 2002. - Vol. 454. - P. 229-240.
19. Полонская И.Н., Белякова Л.А., Тёртых В.А. Синтез и свойства кремнезема с химически закрепленными серосодержащими соединениями / Синтез и физико-химические свойства неорганических и углеродных сорбентов. - К.: Наук. думка, 1986. - С. 9-16.
20. Полонская И.Н., Белякова Л.А., Тёртых В.А. Некоторые сорбционные свойства кремнеземов с химически закрепленными азотсодержащими

- органическими соединениями // Укр. хим. журн. - 1996. - Т. 62, № 4. - С. 85-89.
21. Nondek L. Liquid chromatography on chemically bonded electron donors and acceptors // J. Chromatogr. - 1986. - Vol. 373. - P. 61-80.
 22. Маркин С.В., Кудрявцев Г.В., Юдин А.В., Вертинская Т.Э., Лисичкин Г.В. Синтез и свойства азореагентов, химически связанных с поверхностью кремнезёма // Журн. общ. химии - 1985. - Т. 55, № 12. - С. 2761 - 2764.
 23. Котляр С.С., Тертых В.А., Янишпольский В.В. Комплексы металлов с бензолазо-8-оксихинолином, иммобилизованном на поверхности кремнезёма // Коорд. химия - 1985. - Т.11, №8. - С. 1055 - 1070.
 24. Elmahadi H.A.M., Greenway G.M. Immobilized chloroxine as a preconcentration reagent for atomic absorption spectrometry // Microchem J. - 1996. - Vol. 53. - P. 188-194.
 25. Landing W.M., Haraldsson C., Paxeus N. Vinyl polymer agglomerate-based transition-metal cation chelating ion-exchange resin containing the quinolin-8-ol functional group // Anal. Chem. - 1986. - Vol. 58, N 14. - P. 3031-3035.
 26. Luehrmann M, Stelter N., Kettrup A. Synthesis and properties of metal-collecting phases with silica-immobilized quinolin-8-ol // Fresenius Z. Anal. Chem. - 1985. - Vol. 322, N 1. - P. 45-52.
 27. Перекалин В.В., Зонис С.А. Органическая химия. - М.: Просвещение, 1982. - 560 с.
 28. Общая органическая химия / Под ред. Д. Бартона и У. Д. Оллиса. Т. 3. Азотсодержащие соединения. - М.: Химия, 1982. - 450 с.
 29. Общая органическая химия / Под ред. Д. Бартона и У. Д. Оллиса. Т. 1. Стереохимия, углеводороды, галогенсодержащие соединения.- М.: Химия, 1981. - 356 с.
 30. Philips J.P., Fernando Q. Chelating properties of 8-quinolinol Mannich bases // Contribut. from the Chem. Depart. of the Univ. of Louisville. - 1953. - Vol. 75. - P. 3768 -3769.

31. Youngman Mark A., Dax Scott L. Mannich reactions of a resin-bound terminal alkyne // *Tetrahedron Lett.* - 1997. - Vol.38, N 36. - P. 6347-6350.
32. Lan Chi-Ren, Yang Mo-Hsiung. Synthesis, properties and applications of silica-immobilized 8-quinolinol. Part 1. Characterization of silica-immobilized 8-quinolinol synthesized via a Mannich reaction // *Anal. Chim. Acta.* - 1994. - Vol. 287. - P. 101-110.
33. Haesebroek G.G., De Schepper A.J. Metal extraction by ion exchange. U. S. Patent 5 316 683. - 1994. - 7 p.
34. Bernal J.P., De San Miguel E.R., Aguilar J.C., Salazar G., Gyves J. De. Adsorption of metallic cations on silica gel-immobilized 8-hydroxyquinoline // *Separ. Sci. Tech.* - 2000. - Vol. 35, N 10. - P. 1661-1679.
35. Willie S.N., Tekgul H., Sturgeon R.E. Immobilization of 8-hydroxyquinoline onto silicone tubing for the determination of trace-elements in seawater using flow-injection ICP-MS // *Talanta.* - 1998. - Vol. 47, N 2. - P. 439-445.
36. Lan Chi-Ren, Yang Mo-Hsiung. On-line column preconcentration of copper, nickel and cadmium from sea water and determination by inductively-coupled plasma atomic emission spectrometry. Synthesis, properties and applications of silica-immobilized 8-quinolinol. Part 2 // *Anal. Chim. Acta.* - 1994. - Vol. 287. - P. 111-117.
37. Abbasse G., Ouddane B., Fischer J.C. Determination of trace levels of dissolved vanadium in seawater by use of synthetic complexing agents and inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy (ICP-AES) // *Anal. Bioanal. Chem.* - 2002. - Vol. 374, N 5. - P. 873-878.
38. Sato K., Monden M., Goto T. Preconcentration of trace cadmium from water samples using 4-(2-Pyridylazo)-resorcinol/Capriquat loaded silica gel // *Bunseki Kagaku.* - 1999. - Vol 48, N 2. - P. 261-264.
39. Sato K., Goto T. Determination of nickel(II) and cobalt(II) in an aqueous solution using 4-(2-pyridylazo)-resorcinol/Capriquat-loaded silica gel // *Bunseki Kagaku.* - 1998. - Vol. 47, N 10. - P. 735-738.

40. Hirata S., Aihara M., Hashimoto Y., Mallika G.V. On-line column preconcentration for the determination of cobalt in sea water by flow-injection chemiluminescence detection // *Fres. J. Anal. Chem.* - 1996. - Vol. 355, № 5-6. - P. 676-679.
41. Хольцбехер З., Дивиш Л., Крал М., Шуха Л., Влачил Ф. Органические реагенты в неорганическом анализе. - М.: Мир, 1979. - 752 с.
42. Бабко А.К., Пилипенко А.Т. Фотометрический анализ. - М.: Химия, 1968. - 388 с.
43. Бирюк Е. А., Равицкая Р. В. О взаимодействии алюминия, галлия и индия с 8-оксихинолином и ферроном // *Журн. аналит. химии.* – 1971. – Т.26, №9. – С.1752-1755.
44. Назаренко В.А., Костенко И.Г., Бирюк Е.А. Константы стойкости однородно- и смешаннолигандных комплексов алюминия с 8-оксихинолином, его галогенпроизводными и 5-бромсалицилфлуороном // *Журн. аналит. химии.* - 1980. - Т.35, №11. - С.2111-2114.
45. Белявская Т.А. Практическое руководство по гравиметрии и титриметрии. - М.: Изд-во Моск. ун-та, 1986. - 159 с.
46. Коренман И.М. Органические реагенты в неорганическом анализе. - М.: Химия, 1980. - 384 с.
47. Бусев А.И., Типцова В.Г., Иванов В.М. Руководство по аналитической химии редких элементов. - М.: Химия, 1978. - 432 с.
48. Kumar M; Rathore D.P.S; Singh A.K. Quinoline anchored on Amberlite XAD-2. A new matrix for solid-phase extraction of metal ions for flame atomic absorption spectrometric determination // *Fresen. J. Anal. Chem.* - 2001. - Vol.370, N 4. - P. 377-382.
49. Armagan F; Soylak M; Elci L; Dogan M. Solid phase extraction of some metal ions on Diaion-20 resin prior to flame atomic absorption spectrometric analysis // *J. of Trace and Microprobe Techn.* - 2002. - Vol.20, N 1. - P. 15-27.
50. Moawed E.A., Zaid M.A.A., El-Shahat M.F. Analytical application of polyurethane foam functionalized with quinolin-8-ol for preconcentration and

- determination of trace metal ions in wastewater // Журн. аналит. химии. - 2006. - Т.61, №5. - С. 499-505.
51. Alimarin I. P., Basova E. M., Malykhin A.Yu., Bol'shova T.A. Separation of some platinum metal 8-hydroxyquinolates by normal phase high-performance liquid chromatography // Talanta. - 1990. - Vol. 37, N5. - P. 485-489.
 52. Sturgeon R.E., Berman S.S., Willie S.N. Concentration of trace metals from sea-water by complexation with 8-hydroxyquinoline and adsorption on C₁₈-bonded silica gel // Talanta. - 1982. Vol. 29. - P. 167-171.
 53. Halicz L., Gavrieli I., Dorfman E. On line method for inductively coupled plasma mass spectrometric determination of rare earth elements in highly saline brines // J. Anal. Atom. Spectr. - 1996. - Vol. 11, N 9. - P. 811-814.
 54. Chen J., Huang C. Z., Hu B., Jiang Z.C. Speciation of aluminum in drink samples by 8-hydroxyquinoline loaded silylanization silica gel microcolumn separation with off-line ICP-MS detection // J. Agricult. Food Chem. -2004. - Vol. 52, N 23. - P. 6843-6847.
 55. Kajiya T., Aihara M., Hirata S. Determination of rare earth elements in seawater by inductively coupled plasma mass spectrometry with on-line column pre-concentration using 8-quinolinole-immobilized fluorinated metal alkoxide glass // Spectrochim. Acta. Part B - Atomic spectr. - 2004. - Vol. 59, N 4. - P. 543-550.
 56. Sharma R.K., Mittal S., Koel M. Analysis of trace amounts of metal ions using silica-based chelating resins: a green analytical method // Critical Rev. Anal. Chem. - 2003. - Vol. 33, N 3. - P. 183-197.
 57. Martins A.O., da Silva E.L., Laranjeira M.C.M., de Favere V.T. Application of chitosan functionalized with 8-hydroxyquinoline: Determination of lead by flow injection flame atomic absorption spectrometry // Microchim. Acta. - 2005. - Vol. 150, N 1. - P. 27-33.
 58. Azeredo L.C., Stureon R.E., Curtius A.J. Determination of trace metals in sea-water by graphite-furnace atomic-absorption following online separation and

- pre-concentration // *Spectrochimica Acta*. - 1993. - Vol. 48B, Part B, N 1. - P. 91-98.
59. Armagan F., Soylak M., Elci L., Dogan M. Solid phase extraction of some metal ions on Diaion-20 resin prior to flame atomic absorption spectrometric analysis // *J. Trace Microprobe T.* - 2002. - Vol 20, N 1. - P. 15-27.
 60. Шарма И., Шивахар Г.С. Спектрофотометрическое определение тантала 5-хлор-7-йод-8-оксихинолином // *Журн. аналит. химии*. – 1981. – Т.36, № 1. – С. 183-185.
 61. Gurnani V., Singh A.k., Venkataramani B. Cellulose functionalized with 8-hydroxyquinoline: new method of synthesis and applications as a solid phase extractant in the determination of metal ions by flame atomic absorption spectrometry // *Anal. Chim. Acta*. - 2003. - Vol. 485, N 2. - P. 221-232.
 62. Goswami A., Singh A.k., Venkataramani B. 8-Hydroxyquinoline anchored to silica gel via new moderate size linker: synthesis and applications as a metal ion collector for their flame atomic absorption spectrometric determination // *Talanta*. - 2003. - Vol. 60, N 6. - P. 1141-1154.
 63. Gladis J.M., Rao T.P. Solid phase extractive preconcentration of uranium on to 5,7-dichloroquinoline-8-ol modified naphthalene // *Anal. Lett.* - 2002. - Vol 35, N 3. - P. 501-515.
 64. Клейменова О.К., Немодрук А.А., Гибало И.М. Азореагенты на основе N-оксида 8-оксихинолина в качестве аналитических реагентов. Фотометрическое определение Pd^{2+} 5-(2-окси-3,5-динитрофенилазо)-N-оксид 8-оксихинолином // *Журн. аналит. химии*. – 1980. – Т. 35, № 11. – С.2170-2178.
 65. Skinner C.D., Salin E.D. Preconcentration and adsorption of metal chelates with analysis by direct sample insertion inductively coupled plasma atomic emission spectrometry // *J. Anal. Atomic Spectr.* - 2003. - Vol. 18, N 5. - P. 495-500.
 66. Jerónimo P.C. A., Araújo A.N., Conceição M., Montenegro B.S.M. Development of a sol-gel optical sensor for analysis of zinc in pharmaceuticals // *Sensors and Actuators B: Chemical*. - 2004. - Vol. 103. - P. 169-177.

67. Wen B., Shan X. Improved immobilization of 8-hydroxyquinoline on polyacrylonitrile fiber and application of the material to the determination of trace metals in seawater by inductively coupled plasma mass spectrometry // *Anal. Bioanal. Chem.* - 2002. - Vol. 374, N 5. - P. 948-954.
68. Кичкирук О.Ю., Янишпольський В.В., Тьортих В.А. Адсорбція йонів металів кремнеземами із закріпленням на поверхні оксином // *Вісник Харківського національного університету. Хімія* - 2005. - Т. 36, № 669. - С. 25-28.
69. Glushchenko O.V., Yanovska E.S., Kichkiruk O.Yu., Tertykh V.A. Adsorption properties of silica gel with covalently bound 8-hydroxyquinoline towards toxic metal ions // *Funct. Mater.* - 2006. - Vol. 13, N 2. - P. 265-269.
70. Yanovska E.S., Glushchenko O.V., Karmanov V.I., Kichkiruk O.Yu., Tertykh V.A. Adsorption of Toxic Metal Ions onto Silica with Covalently Bound 8-Hydroxyquinoline // *Ads. Sci. Tech.* - 2006. - Vol. 24, N 3. - P. 229-238.
71. Глущенко О.М., Кичкирук О.Ю., Яновська Е.С. Сорбційні властивості кремнеземів з ковалентно закріпленням 8-оксихіноліном щодо йонів токсичних металів // *Шоста всеукраїнська конференція студентів і аспірантів.* - Київ. - 2005. - С. 12.
72. Yamane T., Watanabe K., Mottola H.A. Continuous-flow system for determination of cobalt in sea- and river water. Online preconcentration-separation coupled with catalytic determination // *Anal. Chim. Acta.* - 1988. - Vol. 207, N 1-2. - P. 331-336.
73. Nakashima S., Sturgeon R.E., Willie S.N., Berman S.S. Determination of trace metals in sea-water by graphite - furnace atomic-absorption spectrometry with pre-concentration on silica-immobilized quinolin-8-ol in a flow system // *Frezenius Z. Anal. Chem.* - 1988. - Vol. 330, N 7. - P. 592-595.
74. Beauchemin D., McLaren J.W., Mykytiuk A.P., Berman S.S. Determination of trace metals in an open ocean water reference material by inductively coupled plasma mass spectrometry // *J. Anal. Atom. Spectrom.* - 1988. - Vol. 3, N 2. - P. 305-308.

75. Beauchemin D., McLaren J.W., Mykytiuk A.P., Berman S.S. Determination of trace metals in a river water reference material by inductively coupled plasma mass spectrometry // *Anal. Chem.* - 1987. - Vol. 59, N 5. - P. 778-783.
76. Yang X., Risinger L., Johansson G. Removal of humic acid and surfactant interferences in trace metal determinations by differential pulse anodic-stripping voltammetry with use of adsorption and chelate ion-exchanger columns in a flow-injection system // *Anal. Chim. Acta.* - 1987. - Vol. 192, N 1. - P. 1-8.
77. McLaren J.W., Mykytiuk A.P., Willie S.N., Berman S.S. Determination of trace metals in sea-water by inductively coupled plasma mass spectrometry with pre-concentration on silica-immobilized 8-hydroxyquinoline [quinolin-8-ol] // *Anal. Chem.* - 1985. - Vol. 57, N 14. - P. 2907-2911.
78. Панова О.Ю., Янишпольский В.В., Тёртых В.А. Новые подходы к ковалентному закреплению 8-оксихинолина на поверхности кремнезёма // *Материалы I Всероссийской конференции "Химия поверхности и нанотехнологии"*. - С.-Петербург - Хилово (Россия). - 1999. - С. 39.
79. Иванов В. М. Гетероциклические азотсодержащие азосоединения. - М.: Химия, 1982. - 125 с.
80. Бургер К. Органические реагенты в неорганическом анализе. - М.: Мир, 1975. - 272 с.
81. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. - М.: Мир, 1971. - 503 с.
82. Cheng K. L., Bray R. H. 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol as a possible analytical reagent // *Anal. Chem.* - 1955. - Vol. 27, N5.- P. 782-785.
83. Попова Т.В., Толмачев В.Л., Аль Ансари С.В., Щеглова Н.В. Экстракционно-фотометрическое определение палладия на основе реакции комплексообразования с 1-(2-пиридилазо)- 2- нафтолом // *Журн. аналит. химии* - 2001. - Т. 56, № 4. - С. 412-416.
84. Бусев А.И. Аналитическая химия молибдена. - М.: Изд-во АН СССР, 1962. - 302 с.
85. Спиваковский В.Б. Аналитическая химия олова. - М.: Наука, 1975. - 251 с.

86. Умланд Ф., Янсен А., Тириг Д., Вюнш Г. Комплексные соединения в аналитической химии. Теория и практика применения. - М.: Мир, 1975. - 680 с.
87. Фрумина Н.С., Кручкова Н.С., Муштакова С.П. Аналитическая химия кальция. - М.: Наука, 1974. - 251 с.
88. Шемирани Ф., Абкенар Ш.Д. Концентрирование и определение следов никеля с использованием 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола, закрепленного на оксиде алюминия с нанесенным поверхностно-активным веществом // Журн. аналит. химии - 2004. - Т. 59, № 4. - С. 369-372.
89. Тахер М.А., Балани С., Пури В.К. Атомно-адсорбционное определение следов никеля после предварительного концентрирования на нафталине с иммобилизированным использованием 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола или его комплекса на микрокристаллическом нафталине // Журн. аналит. химии - 2000. - Т. 55, № 10. - С. 1080-1085.
90. Иванов А.В., Фигуровская В.Н., Иванов В.М. Молекулярная абсорбционная спектроскопия комплексов 4-(2-пиридилазо)резорцина как альтернатива атомно-абсорбционной спектроскопии // Вестн. Моск. ун-та. Сер.2. - Химия. - 1992. - Т. 33, № 6. - С. 570-574.
91. Dimosthenis L. Giokas, Evangelos K. Paleologos, Mamas I. Prodromidis, Miltiades I. Karayannis. Development of 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol-modified polymeric membranes for the effective batch pre-concentration and determination of zinc traces with flame atomic absorption spectrometry // Talanta. - 2002. - Vol. 56. - P. 491-498.
92. Narina Ibrahim, Soylak Mustafa. The uses of 1-(2-pyridylazo) 2-naphtol (PAN) impregnated Ambersorb 563 resin on the solid phase extraction of traces heavy metal ions and their determinations by atomic absorption spectrometry // Talanta. - 2003. - Vol. 60. - P. 215-221.
93. Bahramifart Nader, Yamini Yadollah. On-line preconcentration of some rare earth elements in water samples using C18-cartridge modified with 1-(2-pyridylazo)-2-naphtol (PAN) prior to simultaneous determination by

- inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) // *Anal. Chim. Acta.* - 2005. - Vol. 540. - P. 325-332.
94. Азарова Ж.М., Моросанова Е.И., Золотов Ю.А. Ксерогели, модифицированные 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом и диметилглиоксимом. Индикаторные трубки для определения никеля // *Журн. аналит. химии* - 2000. - Т. 55, № 7. - С. 714-718.
95. Моросанова Е.И., Великородный А.А., Никулин И.В., Пуганова Е.А., Золотов Ю.А. Ксерогели, модифицированные 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом и ксиленоловым оранжевым. Индикаторные трубки для определения меди (II) и железа (III) в растворах // *Журн. аналит. химии* - 2000. Т. 55, № 5. - С. 539-545.
96. Canada M.J.A., Reguera M.I.P., Diaz A.M. An integrated reaction-retention and spectrophotometric detection flow system for the determination of nickel // *Fres. J. Anal. Chem.* - 1999. - Vol. 363, N 1. - P. 59-63.
97. Ayoracanada M.J., Pascualreguera M.I., Molinadiaz A. Continuous flow-through solid-phase spectrophotometric determination of trace amounts of zinc // *Anal. Chim. Acta.* - 1998. – Vol. 375, N 1-2. - P. 71-80.
98. Madden J.E., Cardwell T., Catrall R., Deady L.W. Nafion-based optode for the detection of metal-ions in flow-analysis // *Anal. Chim. Acta.* - 1996. – Vol. 319, N 1-2. - P. 129-134.
99. Ershova N.I., Ivanov V.M. Diffuse reflection spectroscopy of indium sorbates with immobilized heterocyclic azo compounds // *Anal. Chim. Acta.* - 1998. - Vol. 364, N 1-3. - P. 235-241.
100. Bahramifar N., Yamini Y. On-line preconcentration of some rare earth elements in water samples using C-18-cartridge modified with 1-(2-pyridylazo) 2-naphtol (PAN) prior to simultaneous determination by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) // *Anal. Chim. Acta.* - 2005. - Vol. 540, N 2. - P. 325-332.
101. Ponce L.C., Zamora P.P., Bueno M.I.M.S. Energy-Dispersive X-ray-fluorescence spectrometric determination of lead after liquid-solid extraction

- with 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol immobilized on silica // *Quim. Nova.* - 1996. – Vol. 19, N 1. - P. 30-32.
102. Cornejo Ponce L., Peralta Zamora P., Bueno M.I.M.S. Pre-concentration of rare earths using silica gel loaded with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (PAN) and determination by energy dispersive X-ray fluorescence // *Talanta.* - 1998. - Vol. 46, N 6. - P. 1371-1378.
 103. Пилипенко А.Т., Пилипенко Л.А., Зубенко А.И. Органические реактивы в неорганическом анализе. - К.: Наук. думка, 1994. - 134 с.
 104. Пятницкий И.В. Аналитическая химия кобальта. - М.: Наука, 1965. - 159 с.
 105. Hniličková M., Sommer L. 4-(2-pyridylazo)resorcin als chelatometrischer Indikator // *Coll. Czech. Chem. Commun.* - 1961. - Vol. 26. - P. 2189-2204.
 106. Коренман И.М. Органические реагенты в неорганическом анализе. - М.: Химия, 1980. - 384 с.
 107. Engström E., Jönebring I., Karlberg B. Assessment of a screening method for metals in seawater based on the non-selective reagent 4-(2-pyridylazo)resorcinol (PAR) // *Anal. Chim. Acta.* - 1998. - Vol. 371. - P. 227-234.
 108. Hashem E. Y. Spectrophotometric studies on the simultaneous determination of cadmium and mercury with 4-(2-pyridylazo)-resorcinol // *Spectrochim. Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectrosc.* - 2002. – Vol. 58. -P. 1401-1410.
 109. Малютина Т.М., Конькова О.В. Аналитический контроль в металлургии цветных и редких металлов. - М.: Металлургия, 1988. - 321 с.
 110. Iroki M., Herak M. J Extraction and spectrophotometric determination of gallium with 4-(2-pyridylazo)resorcinol // *Anal. Chim. Acta.* - 1976. – Vol. 87. - P. 193-199.
 111. Sommer L., Novotná H. Complexation of aluminium, yttrium, lanthanum and lanthanides with 4-(2-pyridylazo)resorcinol (PAR) // *Talanta.* - 1967. – Vol. 14. - P. 457-471.

112. Arya S. P., Mahajan M., Jain P. Spectrophotometric determination of vitamin C with iron(II)-4-(2-pyridylazo)resorcinol complex // *Anal. Chim. Acta.* - 2001. - Vol. 427. - P. 245-251.
113. Tsuyoshi A; Hoshino H; Yotsuyanagi T. Retention selectivity between 4-(2-pyridylazo)resorcinol and its cobalt chelate in the solid phase extraction systems and its application to the on-line preconcentration for reversed phase HPLC // *Chem. Lett.* - 2001. - N 4. - P. 302-303.
114. Sun H.L., Liu H.M., Tsai S.J.J. Quantitative analysis of manganese, chromium and molybdenum by ion-pair reversed-phase high-performance liquid chromatography with pre-column derivatization and UV-visible detection // *J. Chromatogr.* - 1999. - Vol. 857, N 1-2, - P. 351-357.
115. Nagarkar S. G., Eshwar M. C. Rapid extractive spectrophotometric determination of gold(III) with 4-(2-pyridylazo)-resorcinol // *Anal. Chim. Acta.* - 1974. - Vol. 71. - P. 461-463.
116. Vachirapatama N., Dicinoski G. W., Townsend A. T., Haddad R. Determination of vanadium as 4-(2-pyridylazo)resorcinol–hydrogen peroxide ternary complexes by ion-interaction reversed-phase liquid chromatography // *J. Chrom.* - 2002. - Vol. 17. - P.221-227.
117. Morosanova E., Velikorodny A., Zolotov Y. New sorbents and indicator powders for preconcentration and determination of trace-metals in liquid samples // *Fresenius J. Anal. Chem.* - 1998. - Vol. 361, N 3. - P. 305-308.
118. Malcik N., Caglar P., Narayanaswamy R. Investigations into optical sensing of cupric ions using several immobilized reagents // *Quim. Anal.* - 2000. - Vol. 19, N S1. - P. 94-98.
119. Ayoracana M.J., Pascualreguera M.I., Molinadiaz A. Continuous flow-through solid-phase spectrophotometric determination of trace amounts of zinc // *Anal. Chim. Acta.* - 1998. - Vol. 375, N 1-2. - P. 71-80.
120. Balaji T., Sasadharan M., Matsunaga H. Naked eye detection of cadmium using inorganic-organic hybrid mesoporous material // *Anal. Bioanal. Chem.* - 2006. - Vol. 384, N 2. - P. 488-494.

121. Yusof N.A., Ahmad M. A flow cell optosensor for determination of Co(II) based on immobilised 2-(4-pyridylazo)resorcinol in chitosan membrane by using stopped flow, flow injection analysis // *Sensors and Actuators B.: Chemical.* - 2002. - Vol. 86. - P. 127-133.
122. Araújo A.N., Costa R.C.C., Alonso-Chamarro J. Colorimetric determination of copper in aqueous samples using a flow injection system with a pre-concentration poly(ethylenimine) column // *Talanta.* - 1999. – Vol. 50. - P. 337-343.
123. Швоева О.П., Дедкова О.П., Саввин С.Б. Определение свинца 4-(2-пиридилазо)резорцином после сорбции тиосульфатного комплекса на волокнистом сорбенте, наполненном АВ-17 // *Журн. анал. химии.* - 2001. - Т. 56. - С. 1080-1083.
124. Басова Е.М., Большова Т.А., Шпигун О.А., Иванов В.М. Хроматографические методы определения металлов в виде хелатов с гетероциклическими азосоединениями // *Журн. анал. химии* - 1993. - Т. 48, № 7. - С. 1094-1115.
125. Морозко С.А., Иванов В.М. Тест-методы в аналитической химии. Иммунизация 4-(2-пиридилазо)резорцина (ПАР) и 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола (ПАН) на целлюлозах и кремнезёмах // *Журн. анал. химии* - 1996. - Т. 51, № 6. - С. 631-637.
126. Ueda K., Koshino Y., Yamamoto Y. Preconcentration of uranium in sea-water with heterocyclic azo-dyes supported on silica gel // *Anal. Lett.* - 1985. - Vol. 18, N A18. - P. 2345-2359.
127. Narin I., Soylak M., Elci L., Dogan M. Separation and enrichment of chromium, copper, nickel and lead in surface seawater samples on a column filled with Amberlite XAD-2000 // *Anal. Lett.* - 2001. - Vol. 34, N 11. - P. 1935-1947.
128. Tsuyoshi A., Hoshino H., Yotsuyanagi T. Retention selectivity between 4-(2-pyridylazo)resorcinol and its cobalt chelate in the solid phase extraction systems and its application to the on-line preconcentration for reversed phase HPLC // *Chem. Letters* - 2001, N 4. - P. 302-303.

129. Janos P. Reversed-phase liquid chromatography of metal chelates of 4-(2-pyridylazo) resorcinol: retention model and its verification // *Anal. Chim. Acta.* - 2000. - Vol. 414. - P. 113-122.
130. Панова О.Ю., Янишпольский В.В., Тёртых В.А., Запорожец О.А., Сухан В.В. Ковалентное связывание 4-(2-пиридилазо)резорцина с поверхностью кремнезёмных матриц // *Материалы II Международной конференции "Химия высокоорганизованных веществ и научные основы нанотехнологии"*. - С.-Петербург (Россия). - 1998. - С. 195.
131. Tertykh V.A., Yanovska E.S., Dadashev A.D., Karmanov V.I., Kichkiruk O.Yu. X-ray-fluorescence determination of lead, cadmium, zinc, and mercury adsorbed on silica from solutions with trace amounts of toxic metals // *Book of Abstracts of International Congress on Analytical Sciences.* - Moscow. - 2006. - P. 660.
132. Караваєва Н.М., Яновська Є.С., Кичкирук О.Ю. Сорбційні властивості силікагелю з ковалентно закріпленням 1-(2-піридилазо)-2-нафтолом щодо йонів токсичних металів // *Сьома всеукраїнська конференція студентів і аспірантів "Сучасні проблеми хімії"*. Тези доповідей. - Київ. - 2006. - С. 24.
133. Tange H., Yasuda M., Goto T. Determination of trace antimony(III) in water by graphite-furnace AAS after preconcentration with 4-(2-pyridylazo) resorcinol and Capriquat loaded silica gel // *Bunseki Kagaku.* - 2000. - Vol. 49, N 4. - P. 239-243.
134. Брыкина Г.Д., Крысина Л.С., Смирнов И.П., Козырева Г.В., Большова П.А. Получение, свойства и практическое применение кремнезёмов, химически модифицированных тиазольными азосоединениями // *Журн. аналит. химии* - 1989. - Т. 44, № 12. - С. 2186-2190.
135. Иванов В.М., Морозко С.А., Золотов Ю.А. Определение кобальта в водопроводной воде методом спектроскопии диффузного отражения с сорбционным концентрированием // *Журн. аналит. химии* - 1993. - Т. 48, № 8. - С. 1389-1398.

136. Canada M.J.A., Reguera M.I.P., Diaz A.M. An integrated reaction-retention and spectrophotometric detection flow system for the determination of nickel // Fresenius J. Anal. Chem. - 1999. - Vol. 363, N 1. - P. 59-63.
137. Huang S.D. Use of 4-(2-pyridylazo)resocinol or 2-(2-pyridylazo)-5-dimethylaminophenol as chelating agent for determination of cadmium in seawater by atomic absorption spectrometry with on-line flow-injection sorbent extraction // Anal. Chim. Acta. - 1998. - Vol. 376, N 3. - P. 305-311.
138. Narin I., Soylak M., Elci L., Dogan M. Separation and enrichment of chromium, copper, nickel and lead in surface seawater samples on a column filled with amberlite XAD-2000 // Anal. Lett. - 2001. - Vol. 34, N 11, - P. 1935-1947.
139. Shemirani F., Akhavi B.T.S. Preconcentration and determination of trace cadmium using 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (PAN) immobilized on surfactant-coated alumina // Anal. Lett. - 2001. - Vol. 34, N 12. - P. 2179-2188.
140. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. - М.: Химия, 1967. - 480 с.
141. Kivelson D., Neiman R. ESR studies on the bonding in copper complexes // J. Chem. Phys. - 1961. - Vol. 35, N 1.- P. 149 - 163.
142. Альтшулер С.А., Козырев Б.М. Электронный парамагнитный резонанс. - М.: Наука, 1972. - 543 с.
143. Tertykh V.A., Yanishpolskii V.V., Bereza L.V., Panova O.Yu. New surface reactions for immobilization of active compounds on silicas // III Polish-Ukrainian Symposium "Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and Their Technological Applications". - Lviv, Ukraine. - September 22-24, 1998. - P. 68.
144. Tertykh V.A., Yanovska E.S, Kichkiruk O.Yu., Dadashev A.D. Adsorption and complexing properties of silica with analytical reagents covalently grafted via one-stage Mannich reaction // Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and Their Technological Applications. Abstracts. - Lviv-Uzhissia (Ukraine). - September, 26-30, 2006 - P. 168.

145. Tertykh V.A., Yanishpolskii V.V., Panova O.Yu. Covalent attachment to the silica surface of some phenol derivatives by the use of the single-stage aminomethylation reaction // Abstracts of the 28th International Vacuum Microbalance Techniques Conference (IVMTC²⁸). - Kyiv (Ukraine). - 1999. - P. 106.
146. Кичкирук О.Ю., Кусяк Н.В., Янишпольський В.В., Тьортих В.А. Оптимізація процесу іммобілізації 8-оксихіноліну за одностадійною реакцією Манніха // Магістеріум. Хімічні науки. - 2006. - Т.24. - С. 72-75.
147. Кичкирук О.Ю., Кусяк Н.В., Русецька С.О. Сорбція іонів міді на кремнеземах, модифікованих функціональними групами оксину // III Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів. Тези доповідей. - Харків. - 2005. - С. 8.
148. Шкляев А.А., Ануфриенко В.Ф., Огородников В.Д. Изучение аддуктов плоских комплексов меди методом ЭПР // Журн. структур. химии. - 1973. - Т. 14, №6. - С. 994 - 1002.
149. Тихомирова Н.Н., Замараев К.И. Исследование азотсодержащих комплексов меди методом электронного парамагнитного резонанса // Журн. структ. химии. – 1963. - Т. 4, № 2. - С. 224 - 230.
150. Tertykh V.A., Yanishpolskii V.V., Panova O.Yu. Covalent attachment of some phenol derivatives to the silica surface by use of single-stage aminomethylation // J. Therm. Anal. Calor. - 2000. - V.62. - P. 545-549.
151. Кичкирук О.Ю., Кусяк Н.В., Тьортих В.А. Дослідження адсорбції кобальту і кадмію модифікованими кремнеземами, синтезованими за реакцією Манніха // Міжнародна наукова конференція "Мембранні та сорбційні процеси і технології". - Київ. - 2007. - С. 59.
152. Кичкирук О.Ю., Кусяк Н.В., Тьортих В.А. Адсорбція кобальту на модифікованих кремнеземах, синтезованих за одностадійною реакцією амінометилування (Манніха) // Перша Всеукраїнська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених "Хімічні проблеми сьогодення". - Донецьк. - 2007. - С. 9.

153. Лагода Ю.М., Яновська Е.С., Кичкирук О.Ю., Кузовенко В.А. Сорбційні властивості силікагелю з ковалентно закріпленим 4-(2-піридилазо)резорцином щодо йонів токсичних металів // Шоста всеукраїнська конференція студентів і аспірантів "Сучасні проблеми хімії". - Київ. – 17-18 травня 2005 р. - С. 30.
154. Кичкирук О.Ю., Кусяк Н.В., Тьортих В.А. Адсорбційні властивості кремнеземів з іммобілізованими 4-(2-піридилазо)резорцином та 1-(2-піридилазо)-2-нафтолом щодо йонів кобальту і кадмію // Наукові записки. Хім. науки і техн. - 2007. - Т. 66. - С. 43-46.
155. Яновская Э.С., Кузовенко В.А., Тертых В.А., Кичкирук О.Ю. Комплексообразование тяжелых металлов с 4-(2-пиридилазо)резорцином, химически закрепленным на силикагеле // Коорд. химия. - 2007. - Т. 33, № 8. - С. 627-631.
156. Маров И.Н., Костромина Н.А. ЭПР и ЯМР в химии координационных соединений. - М.: Наука, 1979. - 267 с.
157. Яновская Э.С., Карманов В.И., Слободяник Н.С. Особенности рентгенофлуоресцентного определения следов токсичных металлов с предварительным извлечением и концентрированием на силикагеле, химически модифицированном меркаптогруппами. // Журн. аналит. химии. – 2007. – Т. 62, № 6. – С. 611-615.
158. Живописцев В. П., Селезнёва Е.А. Аналитическая химия цинка. - М.: Наука, 1975. - 176 с.
159. Yanovska E.S., Tertykh V.A., Kichkiruk O.Yu., Dadashev A.D. Adsorption and complexing properties of silicas with analytical reagents grafted via the Mannich reaction // Adsorption Science and Technology - 2007. - Vol. 25, N. 1-2. - P. 81-87.