УДК 544.72:543.05:543.42:544.43

О. М. Чеботарьов, О. М. Гузенко, О. М. Жуковецька, Д. В. Снігур Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, 65082, Одеса, вул. Дворянська, 2, alexch@ukr.net, guzenko@onu.edu.ua

СОРБЦІЙНЕ ВИЛУЧЕННЯ МЕРКУРІЮ(ІІ) У ВИГЛЯДІ КОМПЛЕКСУ З КАРМОАЗІНОМ НА АНІОНІТІ АВ-17-8 У ДИНАМІЧНОМУ РЕЖИМІ

Із залученням динамічних і кінетичних кривих, що враховують зміну коефіцієнту швидкості процесу сорбції від часу його протікання проведено оцінку механізму формування адсорбційних шарів у сорбційної колонці при вилученні комплексу меркурію(II) з 4-сульфо-2(4'-сульфонафталін-1'-азо)нафтолом-1) поверхнею аніонообмінника AB-17-8 у динамічному режимі. На підставі розрахованих масообмінних коефіцієнтів процесу сорбції та відповідної ізотерми встановлено оптимальні умови вилучення комплексу, а саме: об'ємна швидкість пропускання сорбату через сорбційну колонку становить не менш – 2 см³/хв.; діаметр колонки – 10,0 мм; мінімальна наважка сорбенту – 0,05 г; діаметр зерен іоніту – 0,43÷0,50 мм. Одержані данні в подальшому можуть бути використані для розробки тест-системи у варіанті індикаторної трубки, а також і кількісного сорбційно-спектроскопічного визначення меркурію(II) у водах різних категорій.

Ключеві слова: меркурій(II), кармоазін, сорбція, кінетика, динамічний режим.

Сполуки меркурію займають одне з перших місць по токсичності серед хімічних речовин, які становлять загрозу для живих організмів, що обумовлено їх високою рухливістю і здатністю легко проникати в організм людини з водою, їжею та повітрям (ГПК у поверхневих та господарсько-побутових водах – 0,0005 мг/см³; у стічних водах – 0,005 мг/см³) [1, 2]. У зв'язку з цим, актуальною задачею залишається пошук нових вибіркових органічних реагентів або створення твердофазних реагентів на основі відомих аналітичних реагентів та відповідних сорбентів.

Серед органічних реагентів (ОР), що взаємодіють з іонами меркурію(II) з утворенням забарвлених продуктів реакції, в основному використовуються наступні: дитизон, тіокетон Міхлера, нафтілкарбазон, ксиленоловий оранжевий, дифенілкарбазон та ін. [3]. Однак, більшість ОР характеризуються недостатньою селективністю та потребують маскування або відокремлення заважаючих макро- та мікроелементів, що ускладнює методику визначення цільового йону металу. Особливий інтерес представляють реакції комплексоутворення, які супроводжуються зміною окисно-відновного потенціалу (ОВП) хімічної системи, у наслідок чого проходить взаємне окиснення-відновлення металу і OP та утворення стійкої комплексної сполуки (КС) [4, 5]. Основною перевагою таких реакцій в хімічному аналізі є збільшення їх вибірковості. Враховуючи останнє, слід звернути увагу на органічні редокс-реагенти, одним із яких є 4-сульфо-2(4'-сульфонафталін-1'-азо)нафтол-1 (кармоазін – КАН), який широко використовується в якості барвника (Е122) в харчовій і фармацевтичної промисловостях. Так, в роботах [4, 5] показано, що серед полівалентних p- та d-елементів з КАН здатні взаємодіяти такі редокс-пари як: Hg_{2}^{2+}/Hg_{2}^{2+} (0,907 B), $SeO_{4}^{2-}/SeO_{3}^{2-}$ (1,15 B), VO_{4}^{-}/VO^{+} (1,26 B), CrO_{4}^{2-}/Cr^{3+} (1,33 B) ta MnO_4/Mn^{2+} (1,51 В), що обумовлено величиною їх ОВП.

У роботі авторів [4] вперше досліджено особливості реакції комплексоутворення в окисно-відновній системі меркурій(II) - КАН та визначені її хіміко-аналітичні характеристики ($\lambda = 590$ нм, pH_{компл.} 6,4, c_{min} = 0,014 мг/см³, $\epsilon = 1,5 \cdot 10^3$). Встановлено, що у досліджуваній системі меркурій(ІІ) відновлюється до меркурію(І), а кармоазін окислюється до кармоазону (КОН) з подальшою їх взаємодією та утворенням забарвленого у червоно-фіолетовий колір аніонного комплексу Hg(I)-КОН складу Me:L = 1:1. Останній може бути рекомендований в якості аналітичної форми при розробці індикаторних трубок (IT), які працюють у динамічному режимі й заповнені твердим носієм (сорбентом). Перевага таких ІТ полягає в простоті й зручності визначення речовин-токсикантів. При цьому процеси сорбції-десорбції необхідно розглядати як багатостадійний гетерогенний процес, який включає ряд закономірностей масопереносу при обтіканні часток сорбенту суцільною рідкою фазою розчину сорбату з врахуванням гідродинамічних умов [6-8]. Найважливішими параметрами, які характеризують ефективність і фізико-хімічні особливості гетерогенних систем, що працюють в динамічному режимі сорбції, є термодинамічні й, в першу чергу, кінетичні [9, 10]. Вивчення впливу властивостей сорбенту, складу розчину, швидкості його пропускання через сорбційну колонку, температури й інших факторів на термодинамічні й кінетичні характеристики процесу сорбції, є необхідним етапом при дослідженні механізму формування адсорбційного шару на поверхні гранул сорбенту.

Як відомо, сорбційне концентрування в статичних та динамічних умовах застосовують як для вилучення металів у вигляді катіонів, аніонів і їхніх комплексів, так і в поєднанні з відомими способами попереднього одержання забарвлених сполук з органічним або неорганічним реагентом у розчині або на поверхні модифікованого сорбенту [11, 12]. Так, враховуючи встановлену авторами роботи [4] високу вибірковість реакції комплексоутворення меркурію(ІІ) з КАН, доцільно обрати спосіб концентрування з попереднім отриманням КС Hg(I)–КОН.

Метою даної роботи є вивчення внеску кінетичних параметрів на ефективність сорбційного вилучення меркурію(ІІ) у вигляді його комплексу з 4-сульфо-2(4'-сульфонафталіном-1'-азо)нафтолом-1 аніонообмінником AB-17-8 у динамічному режимі.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Приготування вихідного розчину комплексу Hg(I)-КОН проводили за методикою [4] наступним чином: в ряд мірних колб місткістю 25 см³ послідовно вносили 0,08 – 0,11 – 0,15 – 0,19 – 0,23 – 0,26 см³ розчину Hg(II) з концентрацією $1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³, 11 см³ ацетатного буферного розчину (pH 6,4) та аліквотні кількості розчину KAH ($1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³) відповідно: 1,25 - 1,90 - 2,50 - 3,00 - 3,75 - 4,25 см³. Потім доводили до мітки ацетатним буферним розчином з pH 6,4 та ретельно перемішували. Світлопоглинання отриманих розчинів вимірювали через 60 хв на спектрофотометрі СФ-46 у скляній кюветі з товщиною оптичного шару l = 3 мм при довжині хвилі 590 нм відносно розчину холостого досліду.

Динамічне сорбційне концентрування здійснювали за допомогою сильноосновного органополімерного аніонообмінника AB-17-8 (СІ-форма) при варіюванні наступних параметрів: діаметр зерен сорбенту різних фракцій – d₃, мм: 0,15÷0,30 – $0,30\div0,40-0,40\div0,43-0,43\div0,50$, які знаходилися у термостатованій при 20°C сорбційній колонці діаметром – $d_{\rm g}$, мм: 4 – 6 – 8 – 10; початкова концентрація комплексу на вході в сорбційну колонку – $c_{\rm поч}$ ·10⁻⁵, моль/дм³: 3,2 – 4,4 – 6,0 – 7,6 – 9,2 – 10,4; маса наважки сорбенту – m_c, г: 0,05–0,10–0,15; об'ємна швидкість (V_{об}) пропускання розчину КС через сорбційну колонку від 2,0 до 8,0 см³/хв. З метою забезпечення сталості гідродинамічних умов експерименту, при варіюванні маси наважки сорбенту, а отже й часу контакту фаз, для збереження постійного сумарного об'єму твердої фази, використовували комбіноване завантаження сорбційної колонки аніонообмінником AB-17-8 з добавкою інертного носія (здрібнений тефлон відповідного фракційного складу).

Отримані данні опрацьовували за допомогою наступних математичних рівнянь:

$$\begin{split} \mathbf{Q} &= \frac{\mathcal{C}_{\text{поч.}} - \mathcal{C}_{\text{зап.}}}{\mathbf{M}_{\text{c}}} \cdot \mathbf{V}_{\text{p-Hy}}, \\ & \mathbf{\tau}_{\text{конг.}} = \frac{\mathbf{V}_{\text{сорб.}}}{\mathbf{V}_{\text{об.}}}, \\ & \boldsymbol{\beta} = \frac{\mathbf{dM}}{\mathbf{L} \cdot \mathbf{F} \cdot \Delta \mathbf{c} (1 - \varepsilon) \tau}, \end{split}$$

де Q – кількість сорбованого КС у фазі сорбенту, мг/г; m_c – маса наважки сорбенту, г; V_{p-Hy} – об'єм робочого розчину КС, який був у контакті з фазою сорбенту, см³; т_{конт.} – час контакту розчину КС з фазою сорбенту, хв.; V_{сорб.} – об'єм сорбенту у колонці, см³; в – коефіцієнт масообміну, с⁻¹; dM – величина сорбції в кг за 1 с; Δc – середня рушійна сила процесу, кг/м³ ($\Delta c = c_{nov} - c_{3an}$); F – площа поперечного перерізу сорбційної колонки, м²; ε – пористість шару аніоніту; V_{об} – об'єм на швидкість пропускання розчину крізь шар сорбенту, см³/хв.; τ – час при виході на плато, хв. ($\tau = V_{p,Hy} \cdot V_{of}$, де V_{p-Hy} – об'єм розчину КС при виході на плато, що спостерігалось на вихідної кривої, см³); H_c – висота шару сорбенту, м; S_{κ} – площа поперечного перерізу сорбційної колонки, м²; $\Delta c \approx c_{nov}$ – середня концентрація КС у сорбційній колонці, кг/м³.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Як відомо [9, 10] побудова динамічних кривих сорбції дозволяє оцінити не тільки робочі характеристики сорбенту, але й одержати інформацію про специфіку формування адсорбційних шарів на їхній поверхні. Із цією метою отримані вихідні криві сорбції комплексу Hg(I)-KOH іонітом AB-17-8 у динамічному режимі (рис. 1).

При порівняльному аналізі вихідних кривих можна відмітити ідентичність їх форми, а також наявність трьох ділянок, які характеризують відповідні етапи формування адсорбційних шарів КС на поверхні аніоніту. Ділянка І свідчить про початок формування первинного шару на поверхні сорбенту; ділянка II – про завершення формування монослою; ділянка III – про формування більш щільного адсорбційного шару. Цей факт можна пояснити наступним чином. Основним процесом, який визначає адсорбційну взаємодію у досліджуваній системі є електростатичне

притяжіння негативно зарядженого комплексу позитивно зарядженою поверхнею аніоніту та утворення міцного моношару комплексу. Додаткове закріплення комплексу обумовлене гідрофобними взаємодіями між молекулами КС та фенільними радикалами матриці AB-17-8. При цьому адсорбційний моношар КС частково гідрофобізує поверхню гранул аніоніту й імовірно розташовується переважно планарно (ділянки I та II). У подальшому, формування додаткових адсорбційних шарів (ділянка III) на гідрофобізованій поверхні, може бути пов'язано з частковою переорієнтацією молекул КС відносно поверхні сорбенту, у наслідок чого з'являються нові адсорбційні центри, які до цього були блоковані молекулами КС.





Fig. 1. The initial sorption curves of Hg(I)-KON complex by AV-17-8 surface $(C_{init,Hg(II)} = 0.15 \text{ mg/cm}^3; d_k = 4 \text{ mm}, \text{m}_s = 0.1 \text{ g}; d_s = 0.43 \div 0.50 \text{ mm}; V_{v^2} \text{ cm}^3/\text{min}: 1-2, 2-4, 3-8).$

Для виявлення індивідуальних особливостей сорбції комплексу на AB-17-8 проведено обробку відповідних ділянок вихідних кривих, отриманих при варіюванні V_{o6} , d_{κ} , d_{3} та m_{c} у координатах $Q = f(\tau_{\kappa_{oHT}})$ та розраховані (таблиця) числові значення коефіцієнтів швидкості процесу сорбції (В, мг/(г·хв)).

Як видно з таблиці, малі числові значення коефіцієнта В можна пояснити як впливом структури матриці аніоніту AB-17-8, так і впливом просторової будови комплексу Hg(I)-KOH. Так, при формуванні адсорбційного шару зазначений вище процес переорієнтації КС відносно поверхні сорбенту, а отже й коефіцієнт швидкості процесу сорбції, може уповільнюватися при збільшенні m_c i d₃ та прискорюватися при збільшенні V₀₆ i d_k. Останнє підтверджують графічні залежності коефіцієнта масообміну (β , 1/c) від часу контакту розчину сорбату з фазою сорбенту, які отримані при варіюванні m_c, d₃, V₀₆ та d_к (рис. 2).

Таблиця

Числові значення коефіцієнту В системи Н	Hg(I)-KOH – AB-17-8
--	---------------------

Table

Параметр		В, мг/(г·хв)		
системи		Ділянка І	Ділянка II	Ділянка III
$V_{o6},$ cM^3/XB	2	0,0011	0,0007	0,0005
	4	0,0012	0,0007	0,0006
	8	0,0028	0,0012	0,0007
d _k , MM	4	*	0,0019	0,0001
	6	*	0,0023	0,0007
	8	0,0015	*	0,0012
	10	0,0060	*	0,0015
mc, r	0,05	0,0059	*	0,0030
	0,10	0,0020	*	0,0009
	0,15	0,0011	*	0,0004
d ₃ , MM	0,15÷0,30	0,0025	*	0,0005
	0,30÷0,40	0,0016	*	0,0004
	0,40÷0,43	0,0009	*	0,0001
	0,43÷0,50	0,0005	*	0,0001

The values of the coefficient B of the system Hg(I)-CON-AV-17-8

* відсутність або мала вираженість відповідної ділянки на вихідній кривій сорбції не дозволяє розрахувати коефіцієнт В.

Як видно з рис. 2, на низхідних ділянках отриманих кривих спостерігається зменшення коефіцієнта масообміну з подальшою стабілізацією на протязі тривалого часу. Однак, при проведенні вилучення КС у сорбційній колонці з $d_{\kappa} = 10$ мм (крива 4 на рис. 26) та $V_{of} = 2$ см³/хв (крива 1 на рис. 2а) коефіцієнт β залишається сталим у широкому часовому інтервалі.

На підставі отриманих експериментальних даних побудовано ізотерму сорбції комплексу Hg(I)-КОН аніонітом AB-17-8 у динамічному режимі (рис. 3).

За класифікацією Джайлса [13] отриману ізотерму можна віднести до S-типу, що вказує на взаємодії типу сорбат-сорбат в досліджуваній системі. Наявність на ізотермі пологої ділянки, яка переходить у невелике плато з подальшім збільшенням величини адсорбції (А), підтверджує вище наведені міркування щодо специфіки формування адсорбційних шарів при вилученні комплексу Hg(I)-KOH аніонітом AB-17-8 у динамічному режимі та узгоджується з описаними вище процесами на відповідних ділянках вихідної кривої.

Таким чином, в результаті даної роботи досліджено особливості сорбційного вилучення меркурію(II) у вигляді його комплексу з кармоазіном аніонообмінником AB-17-8 у динамічному режимі. Показано, що при виборі оптимальних умов концентрування комплексу Hg(I)-KOH, можливий досить широкий діапазон геометричних параметрів сорбційної колонки та фракції іоніту. Визначено, що оптимальна об'ємна швидкість пропускання сорбату через сорбційну колонку повинна бути не менш ніж 2 см³/хв., діаметр сорбційної колонки — 10,0 мм, мінімальна наважка сорбенту — 0,05 г, діаметр зерен іоніту — 0,43 \div 0,50 мм.



Рис. 2. Залежність коефіцієнта масообміну від часу контакту розчину сорбату з фазою сорбенту (а – при варіюванні V₀₆, см³/хв: *1*-2; *2*-4; *3*-8; б – при варіюванні d_к, мм: *1*-4; *2*-6; *3*-8; *4*-10; в – при варіюванні m_c, г: *1*-0,05; *2*-0,1; *3*-0,15; г – при варіюванні d₃, мм: *1*-0,15÷0,30; *2*-0,30÷0,40; *3*-0,40÷0,43; *4*-0,43÷0,50).

Fig. 2. The dependence of the mass transfer coefficient on the contact time of the sorbate solution with the sorbent phase (a – V_{v_r} cm³/min: l-2; 2-4; 3-8; $6-d_{s_r}$, mm: l-4; 2-6; 3-8; 4-10; B – m_s, g: l - 0.05; 2 - 0.1; 3 - 0.15; $\Gamma - d_{s_r}$, mm: $l - 0.15 \div 0.30$; $2 - 0.30 \div 0.40$; $3 - 0.40 \div 0.43$; $4 - 0.43 \div 0.50$).

Результати проведених експериментів можна застосувати для розробки візуально-кольорометричної тест-методики визначення меркурію(II) за допомогою індикаторних трубок, а також кількісного – з використанням методу спектроскопії дифузного відбиття.



Рис. 3. Ізотерма сорбції комплексу Hg(I)-КОН аніонітом АВ-17-8 в динамічному режимі.

Fig. 3. The sorption isotherm of the complex Hg(I) -CON by anion resin AV-17-8 in dynamic mode.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

- Майстренко В.Н., Хамитов Р.З., Будников Г.К. Эколого-аналитический мониторинг супер экотоксикантов. – М.: Химия. – 1996. – 320 с.
- 2. Гладышев В.П., Левицкая С.А. Аналитическая химия ртути. М.: Мир, 1971. 324 с.
- Роева Н.Н., Саввин С.Б. Органические реагенты для спектрофотометрического определения ртути // Журн. аналит. химии. – 1992. – Т. 47, №10-11. – С. 1750–1764.
- Чеботарёв А.Н., Ефимова И.С. 4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо)нафтол-1 редокс-реагент для спектрофотометрического определения ртути(II) // Вісник Харьківського нац. ун-ту. Хімія. – 2008. – № 820. Вип. 16(39). – С. 136-141.
- Chebotarev A.N., Raboshvil E.V., Snigur D.V., Polishchuk A.A. Karmoazin as a single redox reagent for spectrophotometric determination of Mn, Cr, Se, and V in different categories of water // J. Water Chem. Technol. – 2015. – Vol.37. – P.172-178. https://doi.org/10.3103/S1063455X15040049
- Корольков Н.М., Михайлов Ю.А. Массообменные процессы химической технологии. Жидкостная сорбция. – Рига: Наука, 1976. – 246 с.
- Коган В.Б. Теоретические основы типовых процессов химической технологии / В. Б. Коган Л.: Химия, 1977. – 592 с.
- Когановский А.М., Клименко Н.А., Левченко Т.М., Рода И.Г. Адсорбция органических веществ из воды. Л.: Химия, 1990. – 256 с.
- 9. Веницианов Е.В., Ковалев И.Б., Цизин Г.И. Оптимизация динамического сорбционного концентрирования в аналитической химии // В сб.: Теор. и пр. сорбц. процессов. Межвузовский сб. науч. трудов. – Ворнеж.: Воронежск. гос. университет. – № 23. – 1998. – С. 24.
- 10. *Цизин Т.И., Статкус М.А.* Сорбционное концентрирование микрокомпонентов в динамических условиях. М.: ЛЕНАНД, 2016. 480 с.
- 11. *Чеботарёв А.Н., Гузенко Е.М.* Использование динамического концентрирования при определении хрома в различных объектах // Вісник ОНУ. Хімія 2007. Т. 12, № 1.– С. 15–32.
- 12. Костенко Е.Е., Штокало М.И. Твердофазная спектрофотометрия эффективный метод определения тяжелых металлов в пищевых объектах // Журн. аналит. химии. 2004. Т. 59, № 12. С. 1276–1282.
- Giles C.H., MacEwan T.H., Nakhwa S.N., Smith D. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids // J. Chem. Soc. – 1960. – N 0 – P. 3973–3993. https://doi.org/10.1039/JR9600003973

Стаття надійшла до редакції 01.10.2019

А. Н. Чеботарев, Е. М. Гузенко, Е. М. Жуковецкая, Д. В. Снигур Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова, 65082, Одесса, ул. Дворянская, 2, alexch@ukr.net, guzenko@onu.edu.ua

СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ МЕРКУРИЯ(II) В ВИДЕ КОМПЛЕКСА С КАРМОАЗИНОМ НА АНИОНИТЕ АВ-17-8 В ДИНАМИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ

С использованием динамических и кинетических кривых, учитывающих изменение коэффициента скорости процесса сорбции от времени его продолжительности, проведена оценка механизма формирования адсорбционных слоев в сорбционной колонке при извлечении меркурия(II) в виде комплекса с 4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо)нафтолом-1 поверхностью анионообменных коэффициентов процесса сорбции и соответствующей изотермы установлены оптимальные условия извлечения комплекса, а именно: объемная скорость пропускания сорбата через сорбционную колонку составляет не менее – 2 см³/мин; диаметр колонки – 10,0 мм; минимальная навеска сорбента – 0,05 г; диаметр зерен ионита – 0,43 \div 0,50 мм. Полученные данные в дальнейшем могут быть использованы для разработки тест-системы в варианте индикаторной трубки, а также и количественного сорбционно-спектроскопического определения меркурия(II) в водах различных категорий.

Ключевые слова: меркурий(II), кармоазин, сорбция, кинетика, динамический режим.

A. N. Chebotarev, E. M. Guzenko, E. M. Zhukovetska, D. V. Snigur Odessa I. I. Mechnikov National University, Dvoryankaya str., 2, Odessa, 65082, Ukraine; email: alexch@ukr.net, guzenko@onu.edu.ua

SORPTION OF MERCURY(II) AS A COMPLEX WITH KARMOAZIN ON ANIONITE AV-17-8 IN DYNAMIC MODE

In present paper, the kinetic features of mercury(II) adsorption from dilute aqueous solutions in a dynamic mode was studied. Using dynamic and kinetic curves that take into account the change in the rate coefficient of the sorption process versus its duration, the mechanism of the formation of adsorption layers in the sorption column during the sorption of mercury (II) in the form of its complex with 4-sulfo-2-(4'-sulfonaphthalene-1'-azo)naphthol-1 (Carmoasine) which formed after coresponding redox-reaction by surface of the organopolymer anion exchanger AV-17-8 in dynamic mode. Azo dye carmoazine, which is a selective reagent for mercury(II), was used for its preliminary binding to a strong complex prior to sorption removal. The main process that determines the adsorption interaction in the studied system is the electrostatic attraction of the anionic complex to the positively charged surface of the anionite and the formation of a strong monolayer. The additional fixation of complex is due to the hydrophobic interactions between its molecules and the phenyl radicals of the AV-17-8 matrix. Based on the calculated mass transfer coefficients of the sorption process and the corresponding sorption isotherm, the optimal conditions for the extraction of the complex are established, namely: the volumetric rate of transmission of the sorbate through the sorption column is at least $-2 \text{ cm}^3/\text{min}$; column diameter -10.0 mm; the minimum weight of the sorbent is 0.05 g; the diameter of the ionite grains is $0.43 \div 0.50$ mm. Based on the complex of the experimental results obtained and their interpretation, taking into account the known provisions, a mechanism of sorption in the dynamic mode and the formation of adsorption layers in the studied system was proposed. The data obtained can then be used to develop a test system in the form of an indicator tubes and as well as for quantitative sorption-spectroscopic determination of mercury(II) in various categories of waters.

Keywords: mercury(II), sorption, oranopolymeric anion-exchangers, AV-17-8, carmoazine, dynamic mode.

REFERENCES

- 1. Majstrenko V.N., Hamitov R.Z., Budnikov G.K. Jekologo-analiticheskij monitoring super jekotoksikantov [Ecological and analytical monitoring of super ecotoxicants]. Moscow, Khimia, 1996, 320 p. (in Russian)
- Gladyshev V.P., Levickaja S.A. Analiticheskaja himija rtuti [Analytical chemistry of mercury]. Moscow, Mir, 1971, 324 p. (in Russian)
- 3. Roeva N.N., Savvin S.B. Organicheskie reagenty dlja spektrofotometricheskogo opredelenija rtuti. Zhurn. analit. himii., 1992, vol. 47, no 10-11, pp. 1750-1764. (in Russian)
- Chebotarev A.N., Efimova I.S. 4-sul'fo-2(4'-sul'fonaftalin-1'-azo)naftol-1 redoks-reagent dlja spektrofotometricheskogo opredelenija rtuti(II). Visnik Har'kivs'kogo nac. un-tu. Khimia, 2008, no 16(39), pp. 136-141.
- Chebotarev A.N., Raboshvil E.V., Snigur D.V., Polishchuk A.A. Karmoazin as a single redox reagent for spectrophotometric determination of Mn, Cr, Se, and V in different categories of water. J. Water Chem. Technol., 2015, vol. 37, pp.172-178. https://doi.org/10.3103/S1063455X15040049
- 6. Korol'kov N.M., Mihajlov Ju.A. *Massoobmennye processy himicheskoj tehnologii. Zhidkostnaja sorbcija* [Mass transfer processes of chemical technology. Liquid sorption.]. Riga. Nauka, 1976, 246 p. (*in Russian*)
- 7. Kogan V.B. *Teoreticheskie osnovy tipovyh processov himicheskoj tehnologii* [Theoretical foundations of typical processes of chemical technology]. Leningrad, Khimia, 1977, 592 p. (*in Russian*)
- 8. Koganovskij A.M., Klimenko N.A., Levchenko T.M., Roda I.G. *Adsorbcija organicheskih veshhestv iz vody* [Adsorption of organic matter from water]. Leningrad: Khimia, 1990, 256 p. (*in Russian*)
- 9. Venicianov E.V., Kovalev I.B., Cizin G.I. *Optimizacija dinamicheskogo sorbcionnogo koncentrirovanija v analiticheskoj himii*. Teor. i pr. sorbc. processov. Mezhvuzovskij sb. nauch. trudov. Vornezh.: Voronezhsk. gos. universitet., 1998, no 23, pp. 24. (*in Russian*)
- Cizin G.I., Statkus M.A. Sorbcionnoe koncentrirovanie mikrokomponentov v dinamicheskih uslovijah [Sorption preconcentration of microcomponents in dynamic conditions]. Moscow, LENAND, 2016, 480 p. (in Russian)
- 11. Chebotarev A.N., Guzenko E.M. Ispol'zovanie dinamicheskogo koncentrirovanija pri opredelenii hroma v razlichnyh ob'ektah. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2007, vol. 12, no 1, pp. 15-32. (in Russian)
- 12. Kostenko E.E., Shtokalo M.I. Tverdofaznaja spektrofotometrija jeffektivnyj metod opredelenija tjazhelyh metallov v pishhevyh ob'ektah. Zhurn. analit. himii, 2004, vol. 59, no 12, pp. 1276–1282. (in Russian)
- Giles C.H., MacEwan T.H., Nakhwa S.N., Smith D. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. J. Chem. Soc., 1960, no 10, pp. 3973–3993. https://doi.org/10.1039/JR9600003973