

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова
Факультет хімії та фармації
Кафедра аналітичної хімії

Дипломна робота

на здобуття ступеня вищої освіти магістра

на тему: **«Особливості сорбційного вилучення аналітичних
реагентів класу хлориду 6,7-дигідроксибензопірилію
органополімерними сорбентами»**

«The features of analytical reagents sorption extraction of the 6,7-dihydroxybenzopyrilium
chloride class by organopolymer sorbents»

Виконала: студентка заочної форми навчання
спеціальності 102 Хімія

Хомицька Яна Сергівна

Керівник: к. х. н., доц. Гузенко О. М. _____
(підпис)

Рецензент: к. х. н., доц. Перлова О. В.

Рекомендовано до захисту:
протокол засідання кафедри
№ 6 від 17 грудня 2018 р.

Захищено на засіданні екзаменаційної комісії № ____
протокол № ____ від « ____ » _____ 2018 р.
Оцінка _____ / _____ / _____
(за національною шкалою, за шкалою ECTS, бал)

Завідувач кафедри

_____ к. х. н., доц. Чеботарьов О. М.
(підпис)

Голова екзаменаційної комісії

_____ к. х. н., доц. Чеботарьов О. М.
(підпис)

Одеса – 2018

РЕФЕРАТ

Дипломна робота виконана на кафедрі аналітичної хімії Одеського національного університету імені І. І. Мечникова і присвячена дослідженню особливостей сорбційного вилучення аналітичних реагентів класу хлориду 6,7-дигідроксибензопірилію органополімерними сорбентами. Робота є частиною та логічним продовженням наукових досліджень, що проводяться за важливішою тематикою кафедри НДР №145 «Обґрунтування вибору методів концентрування, розділення та визначення мікрокількостей речовин з близькими фізико-хімічними властивостями».

Мета роботи: встановлення особливостей сорбційного вилучення хлорид 6,7-дигідроксо-2,4-диметил бензопірилію (ДМДОХ) та хлорид 6,7-дигідроксо-2,4-дифеніл бензопірилію (ДФДОХ) органополімерними сорбентами у статичному режимі.

Досліджено механізм формування адсорбційних шарів при вилученні ДМДОХ та ДФДОХ на поверхні органополімерних сорбентів у статичному режимі. Шляхом обробки отриманих експериментальних даних розраховані масообмінні та термодинамічні параметри сорбційних систем.

Можлива область застосування: виявлення важких металів у водах різних категорій.

Ключові слова: хлорид 6,7-дигідроксо-2,4-диметил бензопірилій, хлорид 6,7-дигідроксо-2,4-дифеніл бензопірилій, катіонообмінник КУ-2-8, катіонообмінник КБ-4п-2.

Дипломна робота складається з: 60 стор. машинописного тексту, 4 рис., 12 табл., 104 використаних джерел літератури.

ЗМІСТ

	Стор.
ВСТУП	4
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	5
1.1 Синтез, хіміко-аналітичні та комплексоутворюючі властивості похідних 6,7-дигідроксибензопірилію	5
1.2 Загальна характеристика органополімерних сорбентів	11
1.3 Модифіковані сорбенти в практиці хімічного аналізу	15
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	25
2.1 Об'єкти дослідження та апаратура	25
2.2 Методики проведення експерименту	26
2.2.1 Методика підготовки іонітів для використання.....	26
2.2.2 Методика спектрофотометричного визначення ДОХ	26
2.2.3 Оптимізація умов сорбції за методом латинських квадратів	28
2.2.4 Методика вилучення ДОХ за допомогою іонітів у статичному режимі	29
2.2.5 Методика вивчення десорбції ДОХ з поверхні сорбентів	30
2.3. Результати та їх обговорення	31
2.3.1. Дослідження процесу сорбційного вилучення ДОХ органополімерними сорбентами у статичному режимі	32
2.3.2. Вивчення процесу десорбції ДОХ з поверхні катіоніту КУ-2-8	35
2.3.3. Дослідження термодинамічних параметрів гетерогенних систем типу «розчин ДОХ – поверхня органополімерного сорбенту».....	36
ВИСНОВКИ	47
ЛІТЕРАТУРА	48

ВСТУП

Одним з перспективних напрямків розвитку фотометричних методів контролю за вмістом токсичних металів у водах різних категорій, є створення нових або використання вже відомих реагентів в якості селективних і чутливих органічних реагентів. Хлориди 2,4-заміщених 6,7- та 7,8-дигідроксобензопірилієвих основ, так званих *о*-диоксіхроменолів (ДОХ), використовують в практиці хімічного аналізу в якості реагентів для спектрофотометричного визначення іонів ряду полівалентних металів.

Вперше *о*-диоксіхроменоли були запропоновані Полукетовим і Кононенко для фотометричного визначення германію, цирконію та гафнію. У подальшому їх застосовували для екстракційно-фотометричного визначення молібдену, вольфраму, і ряду інших елементів. Враховуючи те, що вище вказані елементи знаходяться в реальних об'єктах в досить малих концентраціях, виникає потреба їх концентрування сорбентами різної природи. Особливий інтерес представляють органополімерні іоніти, які характеризуються високими коефіцієнтами концентрування та можливістю розробки комбінованих методик сорбційно-спектроскопічного визначення речовин.

Мета роботи: встановлення особливостей сорбційного вилучення хлорид 6,7-дигідроксо-2,4-диметил бензопірилію (ДМДОХ) та хлорид 6,7-дигідроксо-2,4-дифеніл бензопірилію (ДФДОХ) органополімерними сорбентами у статичному режимі.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні *задачі*:

- отримати ряд градувальних графіків спектрофотометричного визначення ДОХ при різних значеннях рН;
- оптимізувати умови сорбційного вилучення ДОХ за допомогою органополімерних сорбентів у статичному режимі;
- дослідити десорбцію ДОХ з поверхні органополімерних сорбентів;
- отримати ізотерми сорбції ДОХ при різних температурах 20 – 25 – 30 – 35 – 40°C;
- розрахувати термодинамічні параметри сорбційних систем типу «ДОХ – поверхня органополімерного сорбенту».

Методи дослідження: спектрофотометрія, рН-метрія, сорбція.

ВИСНОВКИ

1. Досліджено особливості сорбційного вилучення ДМДОХ та ДФДОХ органополімерними сорбентами у статичному режимі.
2. Оптимізовані параметри сорбційного вилучення ДМДОХ та ДФДОХ катіонообмінником КУ-2-8 у статичному режимі:
 - система I «ДМДОХ – катіоніт КУ-2-8» при $pH\ 3$ та $pH\ 5$: $\tau_{\text{конт}} = 30\ \text{хв}$; $m_c = 0,4\ \text{г}$; $d_3 = 0,30 \div 0,43\ \text{мм}$; при $pH\ 7$: $\tau_{\text{конт}} = 40\ \text{хв}$; $m_c = 0,6\ \text{г}$; $d_3 = 0,30 \div 0,43\ \text{мм}$;
 - система II «ДФДОХ – катіоніт КУ-2-8» при $pH\ 3$: $\tau_{\text{конт}} = 30\ \text{хв}$; $m_c = 0,4\ \text{г}$; $d_3 = 0,30 \div 0,43\ \text{мм}$; при $pH\ 5$: $\tau_{\text{конт}} = 40\ \text{хв}$; $m_c = 0,4\ \text{г}$; $d_3 = 0,30 \div 0,43\ \text{мм}$; при $pH\ 7$: $\tau_{\text{конт}} = 40\ \text{хв}$; $m_c = 0,6\ \text{г}$; $d_3 = 0,30 \div 0,43\ \text{мм}$;
3. Встановлено, що при обробці сорбенту КУ-2-8 після вилучення ДМДОХ та ДФДОХ $\text{H}_2\text{O}_{\text{дист.}}$ десорбція у досліджуваних системах не відбувається, на відміну від цього, при обробці сорбенту розчинами $1\text{M}\ \text{H}_2\text{SO}_4$ або $1\text{M}\ \text{NaOH}$ чисельні значення $S_{\text{дес}}$ не перевищували 30%.
4. За допомогою ізоTERM адсорбції у гетерогенних системах «ДМДОХ – катіоніт КУ-2-8» та «ДФДОХ – катіоніт КУ-2-8» проведено порівняльний аналіз механізмів формування адсорбційного шару при варіюванні рН розчинів та температури. Встановлено, що отримані ізоТЕРМИ сорбції відносяться до L3-типу.
5. Розраховані значення граничної адсорбції та термодинамічних параметрів сорбційних систем «ДМДОХ – катіоніт КУ-2-8» та «ДФДОХ – катіоніт КУ-2-8». Показано, що формування адсорбційного шару відбувається доволіно за змішаним механізмом.

ЛІТЕРАТУРА

1. Неницеску К.Д. Органическая химия / Пер. с рум. Л. Бырлэдяну; под. ред. М.И. Кабачника / К.Д. Неницеску – М.: Изд-во иностр. лит., 1962. – 862 с.
2. Вавзоне С. Гетероциклические соединения: Пер. с англ. / Под. ред. Эльдерфильда / С. Вавзоне. – М.: Изд-во иностр. лит., 1954. – 650с.
3. Танцюра Г. Ф. ИК-спектры о-диоксихроменолов и их комплексов / Г. Ф. Танцюра, Н. Л. Оленович // Украинский химический журнал. – 1981. – Т.47, №1. – С. 105–107.
4. Кононенко Л.И. Фотометрическое определение германия при помощи о-диоксихроменолов / Л.И. Кононенко, Н.С. Полуэктов // Журн. аналит. химии. – 1960. – т. 15, № 1. – С. 61 – 67.
5. Танцюра Г.Ф. Фотометрическое определение индия с применением хлорида 6,7-диокси-2-фенил-4-карбоксибензопирилия / Г.Ф. Танцюра, Н.Л. Оленович, Е.В. Стамикосто / Одесск. гос. ун-т. – Одесса, 1979. – 4 с. – Деп. В НИИТЭХИМ, г. Черкасы, № 2979/79.
6. Оленович Н.Л. Спектрофотометрические характеристики и константы ионизации некоторых о-диоксихроменолов / Н.Л. Оленович, А.А. Базилевич, В.А.Назаренко, Г.Ф Танцюра // Журн. аналит. химии. – 1975. – Т. 30, №8. – С. 1611–1614.
7. Оленович Н.Л. Определение спектрофотометрических характеристик и констант ионизации некоторых производных о-диоксихроменолов / Н.Л. Оленович, З.Г. Галанец, Г.Ф Танцюра, О.П.Менщикова // Укр. хим. журн. – 1977. – Т. 43, №12. – С. 1327–1329.
8. Снигур Д.В. Цветометрическое изучение кислотно-основных свойств некоторых хлоридов 6,7-дигидроксибензопирилия в растворах / Д.В. Снигур, А.Н. Чеботарёв, Е.В. Бевзюк // Вестн. МГУ. Сер. Химия. – 2017. – Т. 58, №4. – С. 193–198.

9. Кононенко Л.И. Применение о-диоксихроменолов для колориметрического определения циркония и гафния / Л.И. Кононенко, Н.С. Полуэктов // Укр. хим. журн. – 1960. – Т. 26, №2. – С. 246–251.
10. Бусев А.И. Экстракционно-фотометрическое определение молибдена при помощи хлорида 6,7-диокси-2,4-дифенилбензопирилия / А.И. Бусев, Фань Чжан // Журн. аналит. химии, 1961. – Т.16, № 5. – С. 578–584.
11. Назаренко В.А. Исследование химизма реакции ионов многовалентных элементов с органическими реагентами / В.А. Назаренко, Е.Н. Полуэктова // Журн. аналит. химии, 1968. – Т. 23, №2. – С.1658–1661.
12. Полуэктов Н.С. Взаимодействие ионов редкоземельных элементов с 6,7-диокси-2,4-дифенилбензопиранолом / Н.С. Полуэктов, М.А. Санду // Журн. аналит. химии. – 1969. – Т. 24, № 10. – С. 1472–1475.
13. Танцюра Г.Ф. Исследование комплексов галлия и индия с производными о-диоксихроменолов / Г.Ф. Танцюра, Н.Л. Оленович // Тез. докл. на XI укр. респ. конф. по неорг. химии (Симферополь, 8 -10 сент., 1981). – Симферополь, 1981. – С. 289.
14. Блажей А., Щутый Л. Фенольные соединения растительного происхождения / Пер. с словац. А.П. Сергеева. – М.: Мир, 1977. – 239 с.
15. Полуэктов Н.С. Смешанные комплексы ионов редкоземельных элементов с орто-диоксихроменоломи и 2-теноилтрифторацетоном и их использование в анализе / Н.С. Полуэктов, М. А. Санду, Р.С. Лауэр // Журн. аналит. химии. – 1970. – Т. 25, № 5. – С. 899–903.
16. Чеботарёв А.Н. Комплексообразование 6,7-дигидрокси-2,4-дифенилбензопирилия с Vi(III) и его спектрофотометрическое определение в фармацевтических препаратах / А.Н. Чеботарёв, Д.В. Снигур, Д.А. Барбалат, К.В. Плюта, А.С. Койчева // Вопр. хим. и хим. технол. – 2017. – Т. 1 (110). – С. 36–42.
17. Чеботарёв А.Н. Комплексообразование Mo(VI) и W(VI) с некоторыми производными хлорида 6,7-дигидроксибензопирилия в растворах / А.Н.

- Чеботарёв, Д.В. Снигур, Д.А. Барбалат, А.С. Михайлова // Укр. хим. журн. – 2016. – Т. 82, № 11. – С. 44–51.
18. Kolpakova N. A. Stripping voltammetric determination of bismuth in raw gold ores / N. A. Kolpakova, T. S. Glyzina // Journal of Analytical Chemistry. – 2009. - V. 64, № 12. – P. 1259–1263.
19. Xiaoyu Jia, Dispersive liquid–liquid microextraction combined with flow injection inductively coupled plasma mass spectrometry for simultaneous determination of cadmium, lead and bismuth in water samples / Jia Xiaoyu, Han Yi, Liu Xinli, Duan Taicheng, Chen Hangting // Microchimica Acta. – 2010. – V. 171, №1-2. – P. 49–56.
20. Candir Secil, Ligandless cloud point extraction of Cr(III), Pb(II), Cu(II), Ni(II), Bi(III), and Cd(II) ions in environmental samples with Tween 80 and flame atomic absorption spectrometric determination / Secil Candir, Ibrahim Narin, Mustafa Soylak // Talanta. – 2008. – V. 77, №1. – P. 289–293.
21. Dedkova V. P. Adsorption and determination of bismuth with 4-(2-pyridylazo)resorcinol on a fibrous ion exchanger / V. P Dedkova, O. P. Shvoeva, S. B. Savvin // Journal of Analytical Chemistry. – 2010. – V. 65, №6. – P. 577–581.
22. Jenny A. Oviedo Determination of molybdenum in plants by vortex-assisted emulsification solidified floating organic drop microextraction and flame atomic absorption spectrometry / Jenny A. Oviedo, Lucimar L. Fialho, Joaquim A. Nóbrega // Spectrochimica Acta Part. – 2013. – P. 4.
23. Chujie Zeng Hollowfiber supported liquid membrane extraction for ultrasensitive determination of trace lead by portable tungsten coil electrothermal atomic absorption spectrometry / Chujie Zeng, Xiaodong Wen, Zhiqiang Tan, Pingyang Cai, Xiandeng Hou // Microchemical Journal. – 2010. – V. 96. – P. 238–242.
24. Shvoeva O. P. Complexation of molybdenum(VI) and tungsten(VI) with pyrocatechol violet and phenylfluorone on a solid phase / O. P. Shvoeva, V. P.

- Dedkova, S. B. Savvin // *Journal of Analytical Chemistry*. – 2014. – V. 69. – № 2. – P. 111–115.
25. Pytlakowska K. Spectrophotometric determination of molybdenum in the presence of tungsten using gallein and benzyldodecyldimethylammonium bromide / K. Pytlakowska, B. Feist // *Journal of Analytical Chemistry*. – 2013. – V. 68. – №1. – P. 39–40.
26. Zalov Z. Extraction-spectrophotometry determination of tungsten with 2-hydroxy-5-chlorothiophenol and hydrophobic amines / Z. Zalov, N. A. Verdizade // *Journal of Analytical Chemistry*. – 2013. – V. 68. – № 3. – P. 212–217.
27. Zarei K. Simultaneous voltammetric determination of Mo(VI) and W(VI) by adsorptive differential pulse stripping method using adaptive neuro-fuzzy inference system / K. Zarei, M. Alinejad, R. Alizadeh // *Journal of Analytical Chemistry*. – 2013. – V. 68. – №10. – P. 885–890.
28. Shigenori Nakano Flow-injection catalytic spectrophotometric determination of molybdenum(VI) in plants using bromate oxidative coupling of p-hydrazinobenzenesulfonic acid with N-(1-naphthyl)ethylenediamine / Shigenori Nakano, Chie Kamaguchi, Naoki Hirakawa // *Talanta*. – 2010. – V. 81. – P. 786–791.
29. Иванов В.А., Гавлина О.Т., Илюхина Е.А., Горшков В.И. Температурная зависимость энтальпии обмена ионов кальция и натрия на полиметакриловых катионитах // *Журн. физич. хим.* – 2007. – Т. 81, №11. – С. 1927–1931.
30. Гельферих Ф. Иониты. – М.: Издательство иностранной литературы, 1962. – 491 с.
31. Салдадзе К.М., Пашков А.Б., Титов В.С. Ионообменные высокомолекулярные соединения. – М.: Госхимиздат, 1960. – 356 с.
32. Шлюгер Е.С., Подлеснюк В.В., Марутовский Р.М. И Р. Адсорбция сильнорастворимых в воде органических веществ полимерными

- сорбентами // Доклад АН УССР: Сер. Б. Геол., хим. и биол. науки. – 1988. – №1. – С. 56–58.
33. Энгельгардт Х. Жидкостная хроматография при высоких давлениях. – М.: Мир, 1980 – 250 с.
 34. Золотов Ю. А. Концентрирование микроэлементов / Ю. А. Золотов, Н. М. Кузьмин. – М.: Химия, 1982. – 288 с.
 35. Москвин Н. Л. Методы разделения и концентрирования в аналитической химии / Н. Л. Москвин, Л. Г. Царицына. – Л. : Химия, 1991. – 256 с.
 36. Золотов Ю. А. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов для целей химического анализа / Ю. А. Золотов, Г. И. Цизин, Е. И. Моросанова, Г. А. Дмитриенко // Успехи химии. – 2005. – Т. 74, №1. – С. 41–66.
 37. А. с. 2010770 СССР. Способ группового извлечения Mn, Fe, Zn, Cu, Pb из природных и сточных вод / Н. Н. Басаргин, Н. В. Чернова, Ю. Г. Розовский (СССР); № 4841391/26 ; заявл. 21.06.90 ; опубл. 18.09.91, Бюл. №17.
 38. Чернова Р. К. Сорбционное концентрирование и определение тяжелых металлов в природных водах / Р. К. Чернова, Л. М. Козлова, Ю. М. Бронштейн [и др.] / Анализ вод : тез. докл. 1 экол. симп., 26-28 июня, 1990. – Воронеж, 1990. – С. 18.
 39. Цизин Г. И. Проточное сорбционно-атомно-абсорбционное определение металлов в природных водах и растворах / Г. И. Цизин, Э. М. Седых, Л. Н. Банных [и др.] // Журн. аналит. химии. – 1995. – Т. 50, №1. – С. 166–175.
 40. Золотов Ю. А. Концентрирование микроэлементов / Ю. А. Золотов, Н. М. Кузьмин. – М. : Химия, 1988. – 268 с.
 41. Варварин А. М. Иммобилизация моно-6-о-метакрилатсодержащего β -циклодестрина на поверхности органокремнеземов / А. М. Варварин, Л. А. Белякова // Укр. химич. журнал. – 2007. – Т. 23, № 7. – С. 15–21.
 42. Семенова Н. В. Комплексообразующие сорбенты смешанного состава на основе диаза-18-краун-6 и октаэтилпорфирина или азааналога дибензо-18-

- краун-6 / Н. В. Семенова, Е. И. Моросанова, И. В. Плетнев, Ю. А. Золотов // Журн. аналит. химии. – 1992. – Т. 47, №9. – С. 1596–1600.
43. Иванов В. М. Определение кобальта в водопроводной воде методом спектроскопии диффузного отражения с сорбционным концентрированием / В. М. Иванова, С. А. Морозко, Ю. А. Золотов // Журн. аналит. химии. – 1993. – Т. 48, №8. – С. 1389–1398.
44. Сухан В. В. Новая тест-система для определения кобальта в воде на уровне ПДК / В. В. Сухан, О. Ю. Наджафова, О. А. Запорожец, И. В. Савранский // Химия и технология воды. – 1994. – Т. 16, №2. – С. 139-142.
45. Моросанова Е. И. Обменная сорбция как способ повышения селективности выделения и определения меди и железа(III) / Е. И. Моросанова, И. В. Плетнев, В. Ю. Соловьев, Н. В. Семенов, Ю. А. Золотов // Журн. аналит. химии. – 1994. – Т. 49, №7. – С. 676–679.
46. Саввин С. Б. Модифицированные и иммобилизованные органические реагенты / С. Б. Саввин, А. Б. Михайлова // Журн. аналит. химии. – 1996. – Т. 51, №1. – С. 49–56.
47. Швоева О. П. Тест-методы для полуколичественного определения тяжелых металлов / О. П. Швоева, В. П. Дедкова, Л. Г. Гитлиц, С. Б. Саввин // Журн. аналит. химии. – 1997. – Т. 52, №1. – С. 89–93.
48. Морозко С. А. Тест-методы в аналитической химии. Иммобилизованный 1-(2-пиридилазо-)-2-нафтол, как аналитический реагент / С. А. Морозко, В. М. Иванов // Журн. аналит. химии. – 1995. – Т. 50, №6. – С. 629–635.
49. Модифицирование концентратов в комбинированных и гибридных атомных и молекулярных абсорбционных методах анализа: монография / [А. С. Алемасова, Т. Н. Симонова, А. Н. Рокун и др.]. – Донецк: «Вебер» (Донецкое отделение), 2009. – 181 с.
50. Пилипенко А. Т. Модифицирование катионообменника КУ-23 4-(2-пиридилазо)резорцином для концентрирования и фотометрического определения тяжелых металлов / А. Т. Пилипенко, В. Г. Сафронова, Л. В. Закревская // Журн. аналит. химии. – 1989. – №9. – С. 1594–1598.

51. Пимнева Л. А. Изотермы сорбции ионов бария, меди и иттрия на карбоксильном катионите КБ-4ПХ2 / Л. А. Пимнева, Е. Л. Нестерова // Современные наукоемкие технологии. – №4. – 2008. – С. 15–19.
52. Алиева Р. А. Предварительное концентрирование кадмия и цинка на хелатообразующем сорбенте и их определение пламенным атомно-абсорбционным методом / Р. А. Алиева, З. Гамидов, Ф. М. Чырагов, А. А. Азизов // Журн. аналит. химии. – 2005. – Т. 60, №12. – С. 1251–1254.
53. Мясоедова Г. В. Новые хелатные сорбенты и применение их в аналитической химии / Г. В. Мясоедова, С. Б. Саввин // Журн. аналит. химии. – 1982. – Т. 37, №3. – С. 499–514.
54. Мясоедова Г. В. Хелатообразующие сорбенты / Г. В. Мясоедова, С. Б. Саввин. – М. : Наука, 1984. – 186 с.
55. Шульга Н. В. Особенности поглощения катионов Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} из водных растворов фосфатами кальция / Н. В. Шульга, И. Л. Шашкова, Н. В. Мильвит, А. И. Ратько // Журн. прикладной химии. – 2006. – Т. 80, №8. – С. 1264–1268.
56. Горбачевский А. Н. Электротермическое атомно-абсорбционное определение свинца и кадмия с предварительным мицелярно-экстракционным концентрированием / А. Н. Горбачевский, Н. В. Куцевская, В. А. Дорошук // Химия и технология воды. – 2009. – Т. 31, №4. – С. 427–436.
57. Чеботарев А. Н. Сорбционно-атомно-абсорбционное определение свинца и кадмия в минеральных водах / А. Н. Чеботарев, Т. М. Щербакова, С. В. Топоров, Е. М. Никипелова // Медицинская реабилитация, курортология, физиотерапия. – 1998. – №4. – С. 48–50.
58. Самчук А. И. Сорбционное концентрирование и атомно-абсорбционное определение подвижных форм тяжелых металлов в природных объектах / А. И. Самчук // Химия и технология воды. – 2000. – Т. 22, № 3. – С. 274–279.

59. Пантелеев Г. П. Сорбционно-атомно-эмиссионное (с индуктивно связанной плазмой) определение металлов в высокоминерализованных природных водах / Г. П. Пантелеев, Т. И. Цизин, А. Л. Формановский // Журн. аналит. химии. – 1991. – Т. 46, №2. – С. 355–360.
60. Орешкин В. Н. Сорбционно-атомно-абсорбционное определение металлов (Ag, Bi, In, Cd, Pb, Tl) в морских и речных водах с применением двухкамерного атомизатора порошков / В. Н. Орешкин, Т. И. Цизин, Г. Л. Внуковская // Журн. аналит. химии. – 1994. – Т. 49, №7. – С. 755–759.
61. Васильева Л. А. Определение свинца и кадмия в моче атомно-абсорбционным методом с электротермической атомизацией / Л. А. Васильева, И. Л. Гринштейн, Ш. Гучер, Б. Изги // Журн. аналит. химии. – 2008. – Т. 63, №7. – С. 711–716.
62. Сыч Н. В. Сорбция ионов тяжелых металлов активными углями, полученными из отходов полиэтилентерефталата / Н. В. Сыч // Журн. прикладной химии. – 2009. – Т. 82, №6. – С. 893–896.
63. Запорожских Т. А. Гранулированные серосодержащие сорбенты для извлечения ионов тяжелых металлов из водных растворов / Т. А. Запорожских, Я. К. Третьякова, В. А. Грабельных [и др.] // Журн. прикладной химии. – 2008. – Т. 81, №5. – С. 849–852.
64. Трохимчук А. К. Комплексоутворення Pd (II) на поверхні силікагелю, активованого N-(5-меркапто-1,3,4-тіодіазол-2-іл)-N'-пропілсечовинними групами / А. К. Трохимчук, І. М. Бойченко, В. М. Лещенко // Український хімічний журн. – 2007. – Т. 73, №7. – С. 9–14.
65. Тарасевич Ю. И. Природные сорбенты для очистки воды / Тарасевич Ю. И. – К. : Наук. Думка, 1981. – 208 с.
66. Тихомирова Т. И. и др. Концентрирование некоторых переходных металлов на кремнеземе с привитыми группами иминодиуксусной кислоты / Т. И. Тихомирова [и др.] // Журн. аналит. химии. – 1993. – Т. 48, № 1. – С. 73-77.
67. Шемирани Ф. Силикагель, модифицированный шиффовыми основаниями. Синтез и применение в качестве адсорбентов при определении Cd, Cu, Zn,

- Ni методом пламенной ААС с предварительным концентрированием / Ф. Шемирани, А. А. Миррошандел, М. С. Ниассари, Р. П. Козани // Журн. аналит. химии. – 2004. – Т. 59, №3. – С. 261–266.
68. Sturgeon R. E. Preconcentration of trace elements from seawater with silica-immobilizes-8-hydroxyquinoline / R. E. Sturgeon, S. S. Berman, S. N. Willie, J. A. H. Desaulmiers // *Anal. Chem.* – 1981. – V. 53. – P. 2337–2340.
 69. Лосев В. Н. Сорбция Pt(II) и Pt(IV) силикагелями, химически модифицированными меркаптогруппами и первичными аминогруппами / В. Н. Лосев, Е. В. Буйко, Н. В. Мазняк // *Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий: Материалы III всероссийской науч. конф.* – 2-4 сентября, Томск, 2004. – С. 202–203.
 70. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии / [под ред. Г. В. Лисичкина]. – М. : Химия, 1986. – 248 с.
 71. Линник Р. П. Методы исследования сосуществующих форм металлов в природных водах / Р. П. Линник, П. Н. Линник, О. А. Запорожец // *Методы и объекты химического анализа.* – 2006. – Т. 1, №2. – С. 116–122.
 72. Leyden D. E. Preconcentration of trace metals using chelating groups immobilized via silylation / D. E. Leyden, G. H. Luttrell // *Anal. Chem.* – 1975. – V. 47, №9. – P. 1612–1617.
 73. Leyden D. E. e. a. Characterization and application of silylated substrates for the preconcentration of cations / D. E. Leyden [e. a.] // *Anal. Chem. Acta.* – 1976. – V. 84, №1. – P. 97–108.
 74. Leyden D. E. Preconcentration of certain anions using reagents immobilizes via silylation / D. E. Leyden, G. H. Luttrell, W. K. Nonidez, D. B. Werho // *Anal. Chem.* – 1976. – V. 48, №1. – P. 67–70.
 75. Gendre G. e. a. Trace metals enrichmenton chemically modified filter paper / G. Gendre [e.a.] // *Inter. J. Environ. Anal. Chem.* – 1977. – V. 5, №1. – P. 63–75.
 76. Leyden D. E. *Silylated Surfaces, Midland Macromolecular Monographs* / D. E. Leyden, W. Collins. – New York : Gordon and Breach, V. 7, 1980. – 379 p.

77. Guedes da Mota M. M. Some investigations on complex stability and capacity of immobilized ED3A on glass with cadmium(II), zinc(II), copper(II) and lead(II) / M. M. Guedes da Mota, B. Griepink // *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*. – 1978. – V. 290, №4. – P. 317–318.
78. Пилипюк Н. М. Комбіноване сорбційно-атомно-абсорбційне визначення Cu(II), Cd(II) та Pb(II) в артезіанській воді міста Києва з використанням кремнезему, модифікованого етилендіамінтриацетною кислотою / Н. М. Пилипюк, Н. В. Шевченко, А. Валкаріус, В. М. Зайцев // *Вісник Харківського національного університету*. – 2008. – Хімія. Вип. 16 (39), №820. – С. 91–97.
79. Іщенко М. В. Комбіновані спектроскопічні методи визначення Pb(II), Cd(II), Cu(II), Co(II), Ni(II) іммобілізованими на силікагелі сульфарсазеном та бробентіазо [Текст] : дис... канд. хим. наук: 02.00.02 / Іщенко Микола Володимирович; Київський нац. ун-т ім. Тараса Шевченка. – К., 2005. – 165 с.
80. Запорожець О. А. Іммобілізація бробентіазо на кремнеземі / О. А. Запорожець, М. В. Іщенко, К. О. Сучова // *Вісник Київського національного університету ім. Т. В. Шевченка, сер. Хімія*. – 2004. – №42. – С. 23–24.
81. Zaporozhets O. A. ETAAS, spectroscopic and test determination of heavy metals in natural objects after adsorption preconcentration / O. A. Zaporozhets, N. V. Ishcenko, K. O. Suchova, V. V. Mescheryakova // *Analytical Chemistry and Chemical Analysis*, September 12-18. – Kyiv, 2005. – P. 292.
82. Кудрявцев Г. В. Оптимизация модифицирования поверхности кремнезема у-аминопропилтриэтоксисиланом / Г. В. Кудрявцев, С. В. Маркин, Г. В. Лисичкин // *Вестник МГУ. Сер. 2. Химия*. – 1983. – Т. 24, № 5. – С. 509–511.
83. Sturgeon R. E. Preconcentration of trace elements from seawater with silica-immobilizes-8-hydroxyquinoline / R. E. Sturgeon, S. S. Berman, S. N. Willie, J. A. H. Desaulmiers // *Anal. Chem.* – 1981. – V. 53. – P. 2337–2340.

84. Иванов В. М. Сорбционно-цветометрическое и тест-определение меди в водах / В. М. Иванов, Г. А. Кочелаева // Вестник Московского университета. Сер. 2. Химия. – 2001. – Т. 42, №2. – С. 103–105.
85. Цюкало Л. Е. Имобилизованные на поверхности кремнезема фталексоны – твердофазные реагенты для сорбционно-спектрофотометрического и визуального тест-определения Pb (II), Zn (II), $\text{F}^-\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ [Текст]: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.02. / Цюкало Людмила Евгениевна; Киевский нац. ун-т им. Тараса Шевченка. – К., 2006. – 159 с.
86. Запорожець О. А. Сорбція кадмію(II) та цинку(II) з галогенідних та тіоціанатних розчинів на силікагелі, немодифікованих та модифікованих основними барвниками / О. А. Запорожець, К. М. Жукова, А. К. Боряк [и др.] // Укр. хим. журн. – 1998. – Т. 64, №10. – С. 114–118.
87. Запорожец О. А. Тест-определение свинца и цинка в воде с использованием иммобилизованного на кремнеземе ксиленолового оранжевого / О. А. Запорожец, Л. Е. Цюкало // Журн. аналит. химии. – 2004. – Т. 54, №4. – С. 434–439.
88. Запорожец О. А. Атомно-абсорбционное определение свинца в воде с предварительным концентрированием на кремнеземе, модифицированном сульфарсазеном / О. А. Запорожец, Н. В. Ищенко // Химия и технология воды. – 2005. – Т. 26, №4. – С.12–15.
89. Трофимчук А. К. Оптимизация условий сорбции молибдена(VI), вольфрама(VI) и ванадия(V) на модифицированных силикагелях с использованием бропирогаллового красного и поверхностно-активных веществ / А. К. Трофимчук // Журн. прикладной химии. – 2008. – Т. 81, №2. – С. 207–212.
90. Запорожец О. А. Сорбционно-спектроскопическое и тест-определение Cu(II) с помощью иммобилизованного на силикагеле дитизона цинка / О. А. Запорожец, Т. Е. Кеда, И. М. Богославец // Химия и технология воды. – 2005. – Т. 27, №6. – С. 549–558.

91. Банковский Ю. А. 8-меркаптохинолин и его производные: Химия хелатных соединений / Банковский Ю. А. – М. : Наука, 1973. – 488 с.
92. Volkan M/ Preconcentration of some trace metals from sea water on a mercapto-modified silicagel / M. Volkan, O. Y. Ataman, A. G. Howard // *Analyst*. – 1987. – V. 112, №10. – P. 1409–1412.
93. Лосев В. Н. Сорбция Pt (II) и Pt (IV) силикагелями, химически модифицированными меркаптогруппами и первичными аминогруппами / В. Н. Лосев, Е. В. Буйко, Н. В. Мазняк // *Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий: Материалы III всероссийской научной конференции, 2-4 сентября – Томск, 2004.* – С. 202–203.
94. Лосев В. Н. Низкотемпературное сорбционно-люминесцентное определение серебра с использованием силикагеля, химически модифицированного меркаптопропильными группами / В. Н. Лосев, Е. В. Елсуфьев, А. К. Трофимчук // *Журн. аналит. химии.* – 2005. – Т. 60, №4. – С. 390–393.
95. Лосев В. Н. Применение силикагеля, химически модифицированного меркаптогруппами, для выделения и сорбционно-фотометрического определения висмута / В. Н. Лосев, Е. В. Буйко, Н. В. Мазняк // *Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий: Материалы III всероссийской научной конференции, 2-4 сентября – Томск, 2004.* – С. 201–202.
96. Kubota M. Preconcentration of silver with 2-mercaptobenzothiazole loaded silica gel / M. Kubota, K. Matsumoto, K. Terada // *Analytical Sciences* – 1987. V. 3, №1. – P. 45–48.
97. Terada K. The chromatographic concentration of mercury in sea water with 2-mercaptobenzothiazole supported on silica gel / K. Terada, K. Matsumoto, T. Kiba // *Bull. Chem. Soc. Japan.* – 1980. – V. 53, №6. – P. 1605–1609.
98. Terada K. Sorption of copper (II) by some complexing agents loaded on various supports / K. Terada, K. Matsumoto, H. Kimura // *Anal. Chem. Acta.* – 1983. – V. 153. – P. 237–247.

99. Terada K. 2-mercaptobenzothiazole supported on silica gel for the chromatographic in nature water samples / K. Terada, A. Inque, J. Inamura, T. Kiba // Bull. Chem. Soc. Japan. – 1977. – V. 50, №5. – P. 1060–1065.
100. Terada K. Preconcentration of copper, lead, cadmium and zinc ions from water with 2-mercaptobenzothiazole loaded on glass beads with the aid of collodion / K. Terada, K. Matsumoto, T. Inada // Anal. Chem. Acta. – 1985. – V. 170. – P. 225–235.
101. Буйко Е. В. Применение силикагелей, химически модифицированных серо- и азотсодержащими группами, для сорбционного концентрирования и сорбционно-спектроскопического определения благородных и цветных металлов [Текст]: дис... канд. хим. наук: 02.00.02 / Буйко Елена Васильевна. – Красноярск, 2005. – 205 с.
102. Лосев В. Н. Сорбционно-люминесцентное определение меди с использованием силикагеля, химически модифицированного N-(1,3,4-тиадиазол-2-тиол)-N'-пропилтиомочевинными группами / В. Н. Лосев, Е. В. Елсуфьев, С. И. Метелица, А. К. Трофимчук, И. Н. Бойченко // Журн. аналит. химии. – 2009. – Т. 64, №4. – С. 360–364.
103. Денисова Т. И. Извлечение ионов тяжелых металлов из водных растворов модифицированными органокремнеземами / Т. И. Денисова, Т. И. Швец, Т. Г. Шрамкова, М. Ф. Ковтун // Журн. прикладной химии. – 2007. – Т. 80, №1. – С. 54–58.
104. Тертых В. А. Химические реакции с участием поверхности кремнезема / В.А. Тертых, Л. А. Белякова. – К. : Наук. думка, 1991. – 264 с.