

**КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА**



**ХІМІЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ
КАФЕДРА НЕОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ**

Кваліфікаційна робота бакалавра

Шубіна Олександра Андріївна

**Синтез та сорбційні властивості щодо йонів
токсичних металів силікагелю з адсорбованим
полі[8-оксихінолінметакрилатом]**

на здобуття освітнього ступеню «бакалавр»

спеціальність 102 «Хімія»

спеціалізація «Хімія природних сполук»

галузь знань 10 «Природничі науки»

НАУКОВИЙ КЕРІВНИК:
кандидат хімічних наук
доцент
ЯНОВСЬКА Е.С.

Допустити до захисту
Проф. Слободяник М.С.
«__» _____ 2021 р.

Київ – 2021

З М І С Т

Вступ	1
Розділ I. Літературний огляд.	2-15
1.1. Кремнеземи: класифікація, методи синтезу, будова поверхні та застосування	2-8
1.2. Методи модифікування поверхні кремнеземів мономерними сполуками, здатними до комплексоутворення	8-15
Розділ II. Експериментальна частина.	16-24
Розділ III. Результати та їх обговорення.	25-42
3.1. Дослідження будови синтезованого композиту силікагель-полі[8-оксихінолінметакрилат]	25-34
3.2 Сорбційні властивості композиту на основі силікагелю з адсорбованим полі[8-оксихінолінметакрилатом] щодо йонів Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} та Fe^{3+}	34-42
Висновки	43
Список використаних джерел	44-49

ВСТУП

Імобілізація поліфункціональних полімерів, які можуть виявляти комплексотвірні та йонообмінні властивості, на поверхні поруватих неорганічних матриць підвищує ефективність застосування останніх у якості сорбентів для йонів токсичних металів. До таких поліфункціональних полімерів можна віднести різноманітні полійонени, зокрема такі, як полігексаметиленгуанідін, його похідні, поліанілін, поліакрилову кислоту. Але у цих полімерів йонообмінні властивості значно переважають над комплексотвірними, тому сорбенти на їх основі можуть вилучати зі стічних вод переважно аніонні форми багатовалентних металів (молібдати, вольфрамати, хромати та дихромати, арсенати тощо) і мають низьку сорбційну здатність щодо катіонів перехідних металів. Тому актуальним залишається пошук композитних матеріалів, до складу яких входять полімери з суто комплексотвірними властивостями, які здатні вилучати катіонні форми токсичних металів.

8-оксихінолін є одним з найвідоміших хелатуючих агентів ще з XIX століття, який вступає у реакції комплексоутворення з більшістю перехідних металів. Тому імобілізація оксихіноліновмісних полімерів на поверхні поруватих неорганічних носіїв повинна привести до утворення композитних матеріалів з яскраво вираженими комплексотвірними властивостями, які можна буде використовувати як сорбенти катіонів токсичних металів.

Дослідження минулих років показали зростання сорбційної ємності силікагелю щодо йонів Cu(II), Cd(II), Fe(III) та Mn(II) після *in situ* модифікації його поверхні полі[8-оксихінолінметакрилатом].

Дана робота присвячена адсорбції заздалегіть синтезованого полі[8-оксихінолінметакрилату на поверхні силікагелю, дослідженню його сорбційних властивостей щодо йонів Cu(II), Cd(II), Fe(III) та Pb(II) та їх порівнянню з такими для *in situ* модифікованого цим полімером силікагелю.

РОЗДІЛ І

ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1. Кремнеземи: класифікація, методи синтезу, будова поверхні та застосування

Кремнезем – один з найважливіших і найпоширеніших мінералів силіцію (SiO_2). У природі зустрічається у вигляді кварцу, гірського кришталю тощо. Кварц – це дуже тверда речовина, що має температуру плавлення 1728°C . Великі прозорі і безбарвні кристали природного кварцу називають гірським кришталем. Кварц входить до складу багатьох гірських порід, наприклад, граніту, гнейсу тощо. Звичайний пісок складається з дрібних кристалітів кремнезему. Кварцовим називається пісок, що складається з чистого кварцового скла, який використовується у промисловості, зокрема, для добування металічного кремнію. У чистому вигляді пісок має білий колір, але здебільшого він буває забарвленим у жовтуватий колір внаслідок присутності домішок сполук феруму. (1)

Інколи діоксид силіцію зустрічається у природі в аморфному стані. Таку речовину називають трепелом. Місцями трепел утворює значні поклади, які виникли з залишків деяких водоростей, до складу яких входив SiO_2 .

Під терміном «кремнезем» часто розуміють будь-яку поліморфну модифікацію діоксиду силіцію. (1)

Класифікації кремнеземів

Аморфні кремнеземи зазвичай класифікують за розмірам пор (поруватістю) та значенням питомої поверхні.

В основі першої класифікації лежить аналіз пористої природи кремнезему. Розрізняють наступні види кремнеземів:

- 1) макропористі – з розміром пор більше 200 нм,
- 2) мезопористі – з розміром пор в межах 2-200 нм,
- 3) мікропористі – з порами менше 2 нм.

За значенням питомої поверхні розрізняють наступні види кремнеземів:

Макропоруваті кремнеземи – **аеросилогелі або силохроми** – мають низьку питому площу поверхні (менше 135 м²/г) та великий розмір частинок (десяті долі міліметра).

До мезопоруваті відносяться більшість **силікагелів** із площею питомої поверхні до 600 м²/г та **пористе скло**.

Суто мікропоруватих модифікацій SiO₂ небагато, однак багато силікагелів і особливо **силоксани** – продукти гідролізу кремнійорганічних сполук – містять велику частку мікропор.

Непориста модифікація кремнезему – **аеросил** (Aerosil та Cab-O-Sil) – має площу поверхні до 300 м²/г та невеликий розмір частинок (7-40 нм) (2).

Методи синтезу кремнеземів

Найпоширенішими видами аморфних кремнеземів є поруваті силікагелі і силохроми. Силікагелі – сухі гелі полісилікатних кислот (іноді їх називають **ксерогелі**)(3). Їх отримують з золю силікатних кислот. Змінюючи умови колоїдно-хімічного синтезу, можна варіювати параметри пористої структури поверхні, тому силікагель є найважливішим різновидом кремнезему(3).

Силохром (аеросилогель) (4,5,6)– дуже чиста і геометрично однорідна форма поруватого аморфного кремнезему з питомою поверхнею 70-150 м²/г, яку отримують суспендуванням аеросилу у воді, приготуванням з суспензії гідрогелю, висушуванням останнього і гідротермальної обробкою водяною парою. Міцність часток невелика, але за рахунок своєї чистоти вони зручні для розробки різних способів модифікування.

Останнім часом з'явилася можливість отримання силікатних матеріалів з упорядкованою структурою мезопор, що відрізняються від класичних високою питомою поверхнею (понад 1000 м²/ г) і наявністю ідентичних за геометрією пор, наприклад циліндричних та регульованим діаметром(7). При цьому відмінність у їх розмірах у межах матеріалу відрізняється не більше, ніж на 5%. Перші мезопоруваті мезофазні матеріали (МММ), що володіють порами нанометрового розміру, були отримані у 1992 році дослідниками американської компанії Mobile Research and Development Corporation.

Сформувати таку структуру виявилось можливим за допомогою темплатного методу, використовуючи міцели різних поверхнево-активних речовин в якості шаблону, на якому відбувається утворення сітки диоксид силіцію(7). Видалення темплату зі сформованого каркасу призводить до утворення впорядкованих порожнин такого ж розміру і форми, як і органічна міцела. Подальший розвиток цього методу з використанням різних темплатів дозволив синтезувати добре впорядковані і однорідні гексагональні, кубічні і ламінарні структури (7).

Аморфні кремнезему, які отримують гідротермальними методами, завжди забруднені іонами металів. Найбільш суттєво на властивості кремнеземної матриці впливають забруднення іонами багатовалентних металів. Наявність включень значно посилює неспецифічну адсорбцію органічних сполук, сприяє появі неконтрольованих каталітично активних центрів на поверхні кремнезему.

Будова поверхні кремнеземів

Поверхня аморфних кремнеземів остаточно не вивчена, але відомі основні типи груп на їх поверхні: Q_2 — силандіольні, Q_3 — силанольні, Q_4 — силосанові (див. рис.1.1).

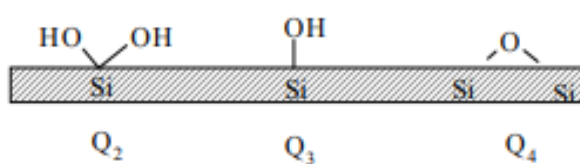


Рис.1.1.1

ІЧ-спектроскопія кремнеземів

Метод ІЧ спектроскопії дуже зручний для спостереження за ступенем гідратації кремнеземів, оскільки кремнеземна матриця практично не поглинає випромінювання з частотою вище 1200 см^{-1} (як виняток $1800\text{-}2000\text{ см}^{-1}$, де знаходяться дві складові смуги валентних коливань Si-O-Si із максимумами при 1867 та 1980 см^{-1}). Поглинання ж протонвмісних

компонентів (силанольних груп Si-O-H, молекул води) спостерігається в області 1600 см^{-1} (σOH) та $3000\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ (νOH) (2).

Застосування кремнеземів

Диоксид силіцію є природним ізолятором у кремнієвій мікроелектроніці. Його тонка плівка утворюється на поверхні напівпровідника при контакті з повітрям і створює необхідні для транзисторів діелектричні шари (1). Аморфний непористий SiO_2 застосовується у харчовій промисловості як допоміжна речовина E551, що перешкоджає злежуванню та грудкоутворенню продукції, у фармацевтичній промисловості як допоміжна речовина, а також дієтична добавка або лікарський препарат як ентеросорбент (Полісорб МП), парафармацевтиці (зубні пасти). Входить до складу пломбувальних матеріалів, знижує гігроскопічність сухих екстрактів. Його застосовують у промисловості скла, кераміки, бетонних виробів, адсорбційній хроматографії (1).

Поруваті кремнеземи застосовують також як молекулярні сита, регулятори вологості, наповнювачі полімерних систем, каталізатори, адсорбенти і носії в хроматографії(8). Можливості регулювання розмірів пор від 3 до 50000 нм і хімії поверхні (від гідроксильованої до іншої), що несе будь-які органічні групи, забезпечили широке застосування кремнезему в рідинній хроматографії молекул, олігомерів, полімерів і вірусів, а також для іммобілізації ферментів. SiO_2 у якості нерухомої фази часто застосовують в адсорбційній хроматографії. При цьому вибирають такий розчинник, який задовольняє специфічним вимогам досліджуваної речовини з точки зору взаємодії розчиненої речовини з рухомою і нерухомою фазами, і дозволяє за прийнятний час досягти ефективного розподілу (8,9).

Диоксид силіцію, як чистий, так і з добавками, використовується для виробництва волоконно-оптичних кабелів. Кремнеземна нитка також використовується у нагрівальних елементах електронних сигарет, так як добре вбирає рідину і не руйнується під нагріванням спіралі.

Диоксид силіцію знайшов широке застосування у шинній промисловості, виробництві пластмас, машинобудуванні, і у ряді конкретних операцій:

- як носій каталізаторів і хімічних засобів захисту рослин;
- в якості сорбентів і фільтрувальних порошків для регенерації нафтопродуктів;
- як високоякісний флюс у процесах кольорової металургії;
- як сировина для виробництва екологічно чистого скла, склотари та кришталю;
- як наповнювач паперу і картону для отримання чистих гігієнічних пакувальних матеріалів для харчової промисловості;
- при виробництві фільтрувальних порошків для пива, масел, соків, матуючих добавок у лаках і фарбах;
- для отримання карбїду силіцію у машинобудуванні для керамічні двигуни, деталі для авіабудівного комплексу;
- для отримання кристалічного кремнію в електронній та електротехнічній промисловості, керамічні електроізолятори, скловолокна, волоконна оптика, супертонке волокно;
- для синтезу штучних цеолітів в нафтохімії - крекінг нафти та інше.

Великі прозорі кристали кварцу використовуються в якості напівдорогоцінного каміння; безбарвні кристали називають гірським кришталем, фіолетові - аметистами, жовті – цитрином (10).

1.2. Методи модифікування поверхні кремнеземів

мономерними сполуками, здатними до комплексоутворення

Аналіз літературних джерел (2,11-14) свідчить про те, що адсорбція ряду сполук на поверхні кремнезему призводить до утворення нових термодинамічно стійких хімічних зв'язків. До таких речовин належать сильні нуклеофільні (F^- , OH^-) та електрофільні ($SnCl_4$, $POCl_3$, BF_3) сполуки.

Для хімічного модифікування кремнеземів широко застосовують силани, які містять групи, здатні до хімічної взаємодії з адсорбційними центрами

поверхні SiO₂ (за звичай такі групи називають якірними), та функціональні групи (F), заради закріплення яких і проводять модифікування поверхні кремнезему (див. рис.1.2.1). Спейсор – це просторова група атомів, що розділяє функціональну та якірну групи.

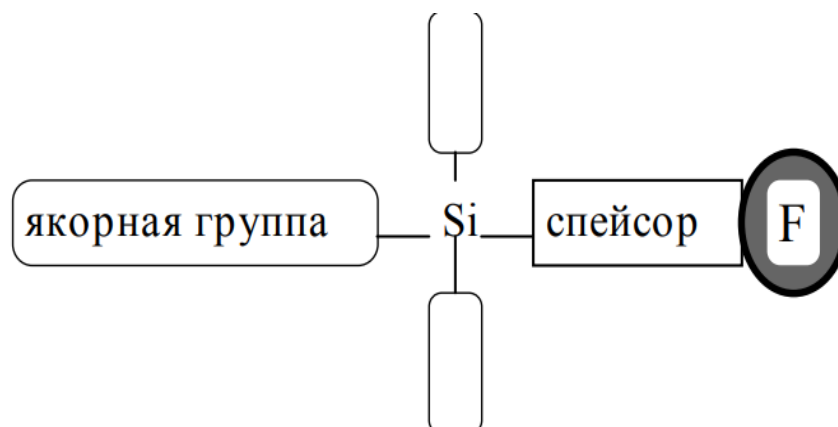
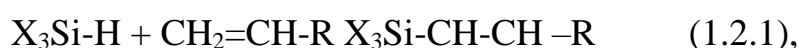


Рис.1.2.1

Необхідні силани синтезують безпосередньо перед іммобілізацією їх поверхні, оскільки менше третини усіх доступних силанів придатні для застосування у реакціях модифікування кремнезему. Для цього користуються методом гідросилювання – приєднання силанів типу X₃Si-H по подвійному карбон-карбоновому зв'язку:

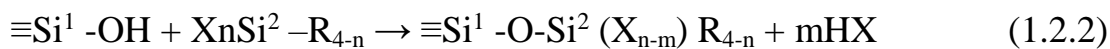


де X - якірна група силану, R - його функціональна група

Проте реакція (1.2.1) має ряд недоліків. По-перше, вона проходить лише у присутності каталізатора – солей платинових металів, які забруднюють силани. По-друге, через низьку леткість продуктів реакції виділення основної речовини, як правило, не проводиться. Тому часто силани, одержані гідросилюванням, є сумішшю продуктів (11).

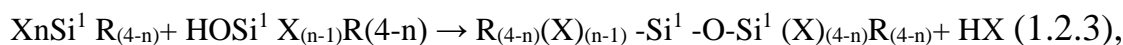
Розрізняють гетеро- та гемолітичну силанолізації. При гетеролітичній перший атом силіцію є фрагментом поверхні кремнезему, а другий – фрагментом силану. Такий процес інколи називають поперечною

конденсацією, оскільки реакція проходить перпендикулярно до площі поверхні носія:



При цьому утворюється ковалентний зв'язок між кремнеземом та силаном. Як видно з аналізу схеми (1.2.2), при поперечній конденсації силанів можливе утворення лише моношару прищеплених груп, тому, якщо реакція іммобілізації має гетеролітичний характер, це гарантує мономолекулярність прищепленого шару.

При гомолітичній обидва атоми кремнію є фрагментами силану і відбувається процес поліконденсації силану відповідно до схеми



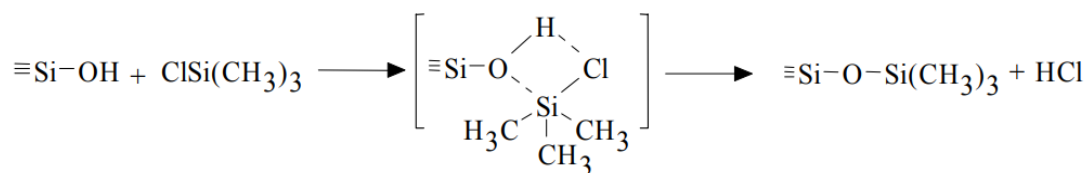
де X - якірна група силану, R - його функціональна група.(9) :

Для хімічного модифікування кремнезему звичайно застосовують силани, якірною групою яких є галогенідна або алкокси-група. Ці групи легко гідролізують з утворенням силанольних груп, здатних до гомолітичної поліконденсації, внаслідок чого реакція (1.2.3) можлива лише в присутності води. Вода може міститися або в розчиннику, що використовується при проведенні реакції модифікування кремнезему, або на поверхні самого кремнезему (2).

У загальному випадку припускається, що присутність води у розчиннику спричиняє швидкий гідроліз якірних груп силану з утворенням олігомера, його адсорбцію на SiO₂ та наступну конденсацію з силанольними групами поверхні.

У літературі зазначається, що при використанні хлоровмісних силанів силанізація відбувається за механізмом, близьким до

внутрішньомолекулярного заміщення, з утворенням квазіциклічних перехідних комплексів :



Суттєво, що визначальну роль в утворенні ковалентного силосанового зв'язку в цьому випадку відіграє термовакуумна обробка кремнезему після синтезу (2).

Умови проведення реакції силанізації кремнезему:

1. Стан гідратного покриву кремнезему є найбільш сутєвим фактором, який впливає на проходження реакції Силанізація. Найбільша концентрація прищеплених груп може бути досягнута при модифікуванні максимально гідратованого кремнезему. Однак, і концентрація силанольних груп, що не прореагували в цих умовах, також буде найбільшою.

2. Максимально повного заміщення силанольних груп можна добитися, якщо реакцію Силанізація проводити на кремнеземі, попередньо прогрітому при 400-6000 С. Наприклад, обробляючи аеросил, попередньо прокалений при 6000 С, триметилсилілсульфатом, уже при 200 С вдається добитися повного заміщення силанолів.

3. Для модифікування найкраще використовувати кремнеземи з питомою площею поверхні нижче 600 м², які не мають мікропор.

4. Розмір та хімічна активність якірної групи силану мало позначаються на щільності прищепленого шару, і тому можна застосовувати будь-які із силанів, які містять імідазольні, метокси-, етокси-, диметиламіно-, галогенідні або інші якірні групи близької активності. Значно більше уваги слід приділяти узгодженню полярності розчинника та функціональної групи силану, особливо при іммобілізації довголанцюгових силанів.

5. Час синтезу комплексотвірних хімічно модифікованих кремнеземів (КХМК) залежить від властивостей розчинника та природи функціональної

групи силану. У загальному випадку застосування біполярних апротонних розчинників (ацетонітрил, ДМФА) дозволяє закінчити реакцію за 4-6 годин, не використовуючи при цьому великих надлишків силану.

6. Уведення органічної основи прискорює реакцію силанізації, особливо при використанні хлорсиланів. Для досягнення максимальної активності прищепленої фази необхідно проводити її термовакuumну обробку. Це підвищує денсатність зв'язування силану з кремнеземом (11).

Серед численних електронодонорних сполук нітрогеновмісні КХМК вивчені, мабуть, найбільш детально (деякі з них представлені у Таб.1.2.1). В першу чергу це стосується прищеплених моно- і біденсатно аліфатичних амінів. Крім них отримано велику кількість КХМК, що містять щеплені гетероциклічні аміни, основи Шиффа, азосполуки. (2)

Таблиця 1.2.1. (1)

Деякі характеристики нітрогеновмісних КХМК			
Привита група	Кремнеземна матриця, S(м ² /г), d(нм)	n	C _L ,ммоль/г
-CH ₂ -NH ₂	СГ КСК	2	0.3-0.9
-CH ₂ -N(C ₂ H ₅) ₂	СГ КСК	2	0.57
-(CH ₂) ₃ NH-C ₆ H ₁₁	Порасил,S=380	2	-/0.07
-(CH ₂)N(CH ₂ CH ₂) ₂ CH ₂	СГ КСК	2	0.5
-(CH ₂) ₃ N(CH ₃) ₂	СГ	2	0.9 0.51

S - площа поверхні, d - діаметр пор, n – кількість стадій синтезу ПСБ, C_L - концентрація закріплених груп.

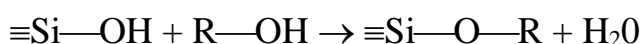
Жоден з КХМК не знаходить такого широкого застосування як γ-амінопропілкремнезем (АП-SiO₂). Кремнеземи, оброблені аміноалкілсиланом (15) і його комплекси з металами застосовують як каталізатори, у синтезі хроматографічних фаз. В аналітичній хімії АП-SiO₂ застосовують у високоефективній рідинній хроматографії, в твердофазному переконцентруванні і розділенні іонів металів. У біохімії матеріали на основі

амінопропілкремнеземів і їх комплекси знаходять застосування у виготовленні штучних мембран, для іммобілізації ферментів, антитіл, молекул ДНК. Тому АП-SiO₂ - легкодоступний і дешевий.

У зв'язку з широким використанням цього з'єднання, велике число робіт присвячено вивченню особливостей синтезу АП-SiO₂, його властивостей і їх взаємозв'язку (2).

Амінопропілаеросил (АП-А)(16), -силікагель (АП-СГ) або –силохром (АП-СХ) отримують обробкою кремнезему γ-амінопропіл-три (ди- або моно-) метокси(етокси)силаном. Синтез зазвичай проводять у толуені або бензені, іноді – у ацетоні або воді. В останньому випадку отримують органокремнезем з полімерним покриттям поверхні прищепленими групами.

Методика полягає в обробці кремнезему 1-5 кратним надлишком силана (по відношенню до силанольних груп на поверхні) при 20⁰-110⁰ С протягом 2-12 годин. Як побічні продукти реакції силанізації розглядається утворення ефірів кремнієвої кислоти, за схемою:



Процес стає істотним при температурі синтезу вище 100⁰С, особливо для метоксисиланів (11).

Можливі схеми взаємодії амінопропільних груп з поверхнею кремнезему показані на рис.1.2.2:

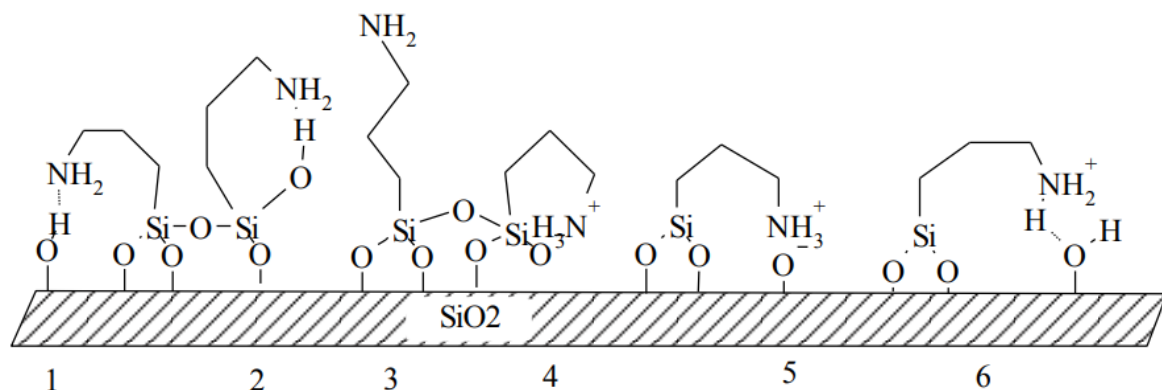


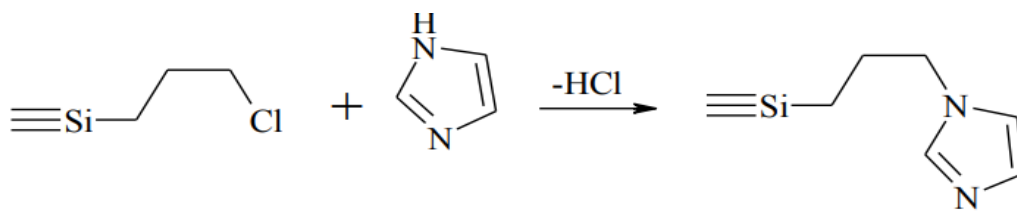
Рис.1.2.2

Як слідує з цього рисунку, можна виділити три основні типи такої взаємодії:

- прищеплена аміногрупа утворює водневий зв'язок з силанольною групою поверхні носія (1) або самого силану (2);
- можливе утворення цвіттер-іонних форм з тими ж депротонованими групами (4 і 5);
- один з атомів гідрогену протонованої аміногрупи може утворювати водневий зв'язок з силанольною групою (6) або з сусідньою аміногрупою.

Багатоваріантність взаємодії аміногруп з носієм призводить до диференціювання властивостей щеплених груп (2).

Переважну більшість щеплених гетероциклів отримують за методом поверхневої збірки. Найбільш популярна реакція алкілування, яку проводять або з щепленим на поверхні алкілгалогенідом, або з силаном у розчині. Наприклад, іммобілізація імідазолу проведена за наступною схемою реакції:



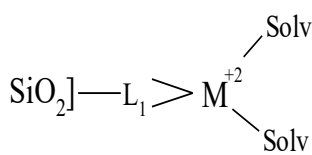
Однак і в цьому випадку на поверхні кремнезему залишається понад 60% галогеноалкільних груп, що не прореагували.

Комплексоутвірні хімічно модифіковані кремнеземи широко використовують для адсорбції йонів перехідних металів (3,9,11-14,17-26). Такі КХМК зручно класифікувати згідно властивостей закріплених лігандів(11). Розрізняють КХМК, що зв'язують йони металу:

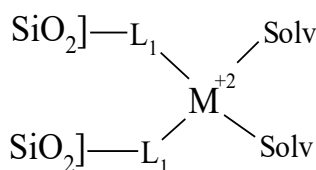
- за рахунок утворення зв'язку за донорно-акцепторним механізмом (кремнеземи з функціональними групами, що містять нітроген, оксиген, сульфур, фосфор);
- за йонообмінним механізмом на першій стадії утворення комплексу (кремнеземи з прищепленими йонообмінними групами);
- за рахунок утворення комплексів 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 хелатуючі і унікальні просторові властивості прищепленої сполуки) (11).

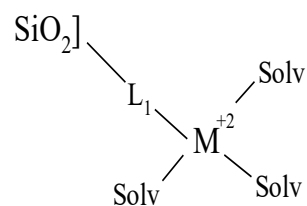
З літературних джерел (15,27-41) встановлено, що на поверхні КХМК переважають комплекси складу $M^{n+} : SiO_2] - L_1 = 1 : 1$ чи $1 : 2$. Інші місця в координаційній сфері, в залежності від умов комплексоутворення, займають молекули чи йони розчинника, кислотних залишків, аміаку, тощо. Так, для двовалентних перехідних металів на поверхні комплексотвірних хімічно модифікованих кремнеземів переважають комплекси наступної будови:



a)



б)



в)

РОЗДІЛ II

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Синтез композиту силікагель - полі[8-оксихінолінметакрилат]

У якості неорганічної основи композиту був використаний силікагель виробництва компанії Merck (фракція з діаметром частинок 0.1–0.2 мм, питома поверхня 447 м²/г)

Синтез хлорангідриду метакрилової кислоти здійснювали в одну стадію відповідно до схеми реакції, зображеної на рис. 2.1.



Рис.2.1.

Схема одержання хлорангідриду метакрилової кислоти.

Методика синтезу хлорангідриду метакрилової кислоти:

У півлітрову круглодонну колбу додавали 44,35 мл (0,5 моль) метакрилової кислоти, 116 мл (1 моль) бензоїл хлориду та гідрохінон як інгібітор на кінчику шпателя. Установка для синтезу складалася із колби, холодильника та «павука». Спочатку суміш димилась, потім при нагріванні почала капати в перший прийомник, потім – у другий при температурі 80-90°С та третій – при температурі 95°С. Потрібний продукт синтезу надходив у третій прийомник.

Синтез мономеру – 8-оксихінолінметакрилату – здійснювали в одну стадію відповідно до схеми реакції, зображеної на рис. 2.2.

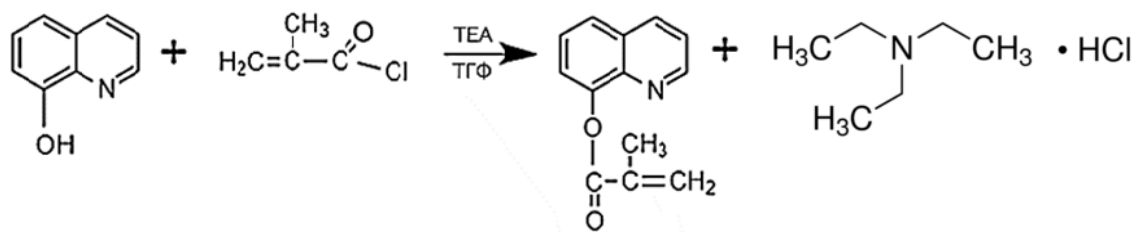


Рис.2.2.

Схема одержання 8-оксихінолінметакрилату

Методика синтезу мономеру.

18,15 г 8-оксихіноліну (0,125 моль), розчиняли у 100 мл сухого тетрагідрофурану (далі ТГФ) і вносили у плоскодонну колбу ємністю 250 мл, перемішували і через 10 хвилин доливали 34,78 мл (25,25 г, 0,25 моль) триетиламіну (ТЕА). Потім суміш інтенсивно перемішували при охолодженні до 0-5°C. При постійному охолодженні та перемішуванні протягом 1 години прикапували розчин, який готували змішуванням 24,41 мл хлорангідриду метакрилової кислоти (ХМАК) (26,125 г, 0,25 моль) та 100 мл сухого ТГФ. Після закінчення прикапування реакційну суміш залишили на добу. Наступного дня її вилили у воду і отримали маслянисту суміш. Коли олія поступово перетворилася на осад, його відфільтрували і висушили при кімнатній температурі до постійної маси.

Практичний вихід мономеру – 26,52 г.

Синтез полі[8-оксихінолінметакрилату] здійснювали полімеризацією 8-оксихінолінметакрилату шляхом ініційованої радикальної полімеризації з використанням у якості ініціатора динітрилу азобісізомаєсної кислоти (ДИНІЗ) згідно з наступною методикою:

6,5 г перекристалізованого 8-оксихінолінметакрилату розчиняємо у 50 мл ДМФА і додаємо 0,065г динітрилу азобісізомаєсної кислоти (ДИНІЗ), вносимо у плоскодонну колбу ємністю 250 мл, нагріваємо при інтенсивному

перемішування протягом 5-ти годин при температурі 85-90 °С поступово пропускаємо аргон через суміш. Залишаємо на добу. Осаджуємо в ізопропанолі і випадає білий осад, його відфільтровуємо, залишаємо на добу і сушимо при кімнатній температурі до постійної маси.

Схема реакції полімеризації 8-оксихінолінметакрилату зображена на рис.2.3.

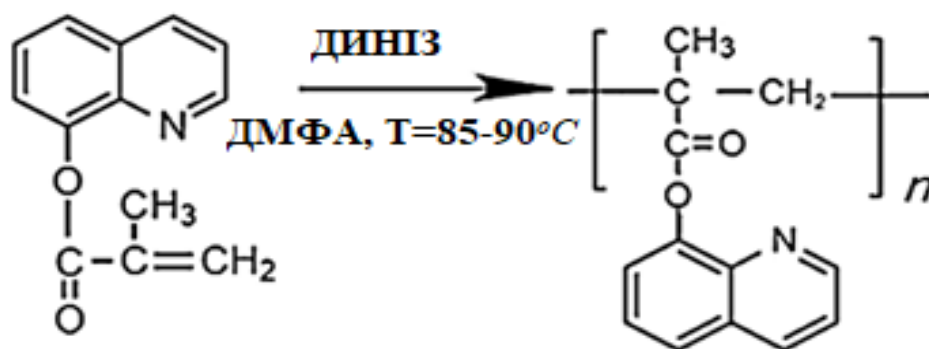


Рис.2.3.

Схема полімеризація 8-оксихінолінметакрилату.

Синтез композиту здійснювали шляхом адсорбції полі[8-оксихінолінметакрилату] на поверхні силікагелю.

Методика синтезу композиту

силікагель - полі[8-оксихінолінметакрилат]:

3,65 г полімеру у вносили у плоскодонну колбу об'ємом 250 мл і розчиняли у 35 мл тетрагідрофурану (ТГФ). Потім до утвореного розчину додавали 10,95 г силікагелю, нагрівали при температурі 60 °С і інтенсивно перемішували на магнітній мішалці протягом 5-ти годин поступово пропускаючи аргон через суміш. Через добу синтезований композит декантували на фільтр і висушували при кімнатній температурі протягом декількох діб до сталої маси.

Маса синтезованого композиту – 13,79 г.

Використані методи дослідження та прилади

ІЧ-спектри вихідного та модифікованого силікагелю отримали з використанням ІЧ-спектрометра “Spectrum BX” (Perkin Elmer, Німеччина) (фото 2.1) у вигляді таблеток КВг в області 500–4000 см⁻¹.

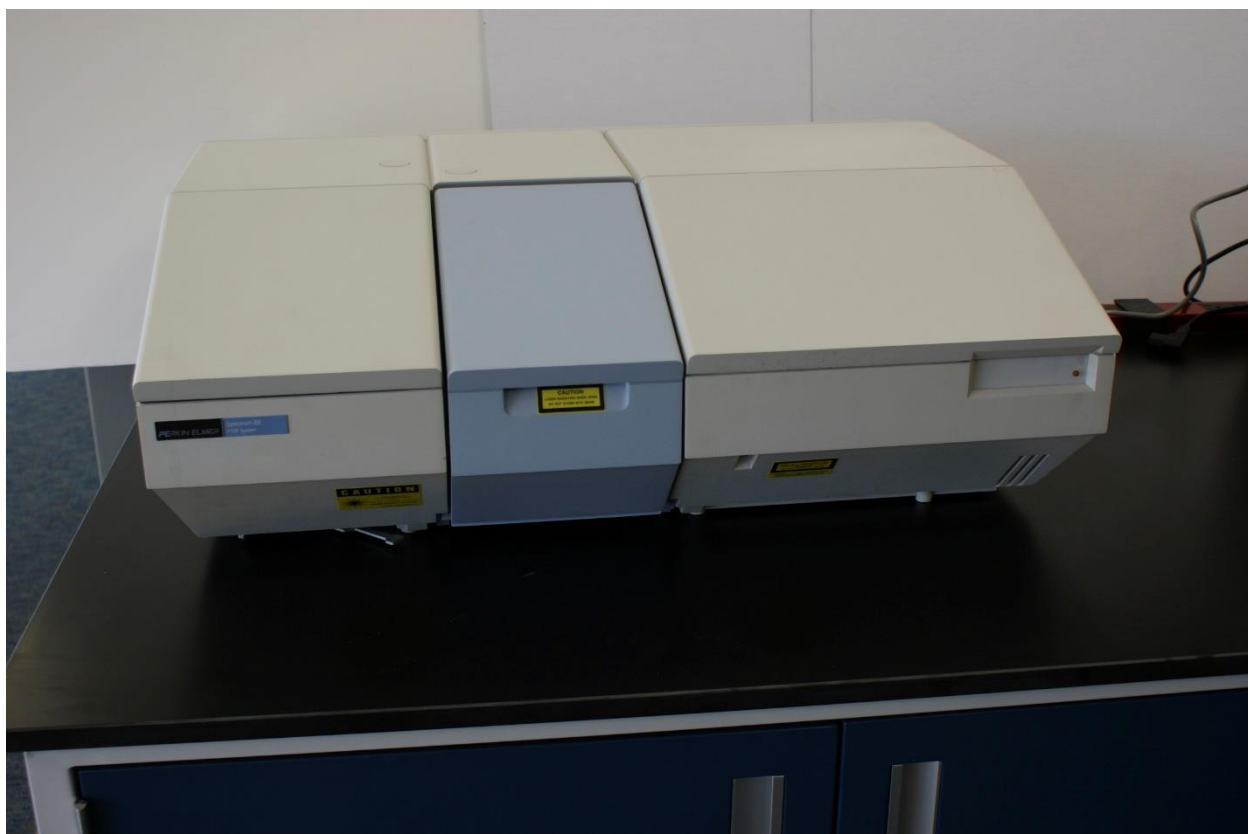


Фото 2.1. ІЧ-спектрометр “Spectrum BX”

Масову частку адсорбованого полімеру у складі синтезованого композиту розраховували за результатами термогравіметричного аналізу вихідного та модифікованого силікагелю. Термограми були отримані на синхронному TG/DTA аналізаторі “Shimadzu DTG-60 H” (Shimadzu, Японія) (фото 2.2) в області температур 15–1000°C. Швидкість нагрівання зразків складала 10 град/хв.

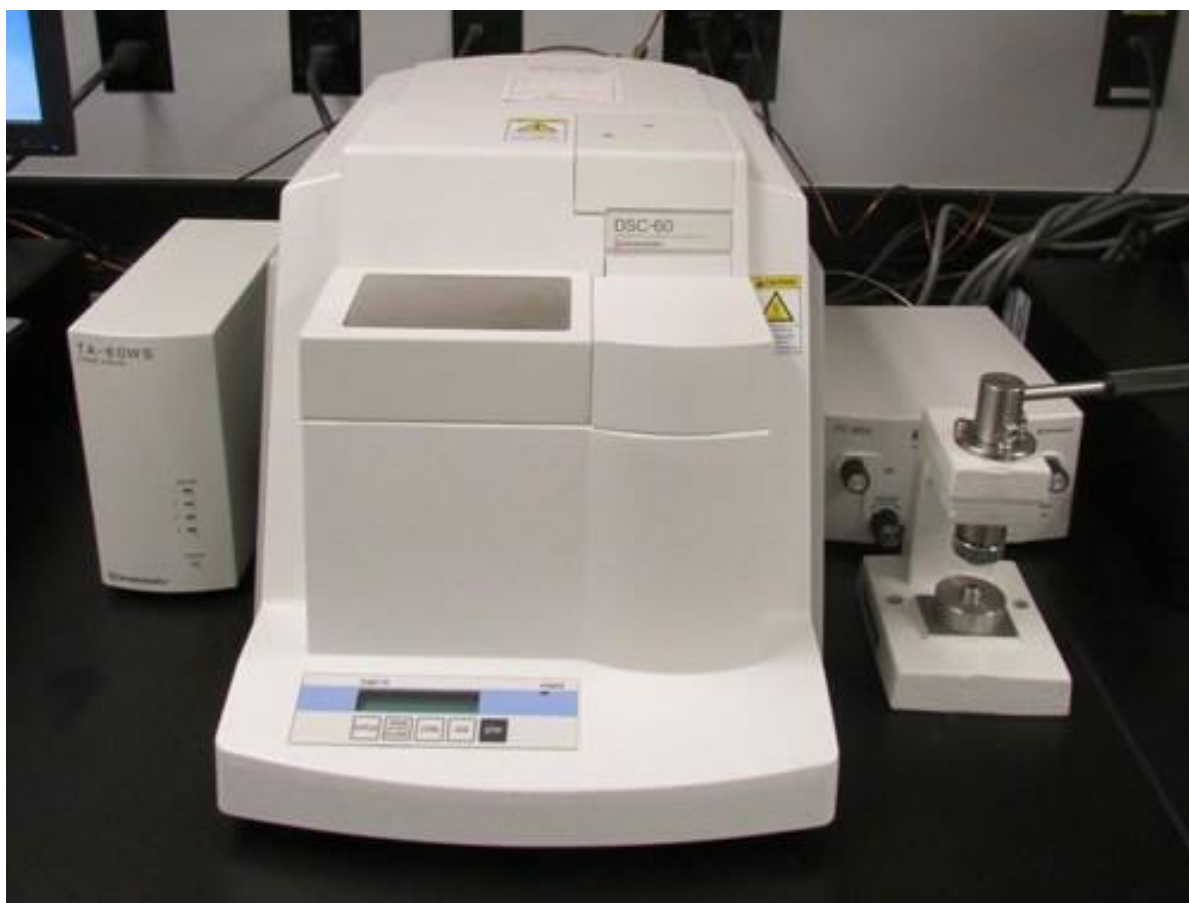


Фото 2.2. TG/DTA аналізатор “Shimadzu DTG-60 H”

Дослідження термодеструкції адсорбованого полімеру проводили з використанням калориметра “STA 449 Jupiter F1” (Netzsch, Німеччина) з мас-спектроскопічною приставкою “QMS 403C Aëolos” (фото 2.3), яка обладнана нагрівальною системою для аналізу газів та летких продуктів розкладу речовин.



Фото 2.3. Калориметр “STA 449 Jupiter F1” з мас-спектроскопічною приставкою “QMS 403C Aëolos”

Значення питомої площі поверхні та середній розмір пор розраховували за результатами методу низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту. Ізотерми адсорбції-десорбції вихідного силікагелю та синтезованого композиту були отримані з використанням сорбтометра “ASAP 2420 V1.01” (Micromeritics, США) (фото 2.4) і оброблені з використанням програмного забезпечення цього приладу. Перед вимірюванням проводилася дегазація зразків при 60°C протягом 24 годин.



Фото 2.4 Сорбтометр “ASAP 2420 V1.01”

Морфологію поверхні силікагелю до та після модифікації полімером досліджували методом скануючої електронної мікроскопії з використанням електронного мікроскопу “SEM LEO 1430 VP” (Carl Zeiss, Німеччина) (фото 2.5).



Фото 2.5 Скануючий електронний мікроскоп “SEM LEO 1430 VP”

Сорбційні характеристики синтезованого композиту щодо йонів Cu(II), Cd(II), Pb(II) та Fe(III) досліджували у статичному режимі проведення сорбції. При цьому 0,1 г композиту контактував протягом доби з 50 мл робочих розчинів нітратів відповідних металів. Рівноважні концентрації йонів металів фіксували атомно-абсорбційним методом. Рівноважну концентрацію йонів відповідних металів визначали атомно-абсорбційним методом. Атомно-абсорбційні виміри проводили з використанням полум'яного атомно-абсорбційного спектрофотометра "Сатурн" (Україна) у полум'ї суміші „повітря – пропан – бутан”. Довжини хвиль вимірів становили: для купруму – 324.7 нм, кадмію – 228.8 нм, плюмбуму – 283.3 нм, феруму – 248.3 нм, ширина щілини дорівнювала 0.5 см. Розрахунки рівноважних концентрацій у розчині проводили методом порівняння інтенсивностей їх ліній у спектрі з інтенсивністю ліній стандартних розчинів. Для цього готували стандартні розчини з концентраціями металів 0,1 – 1,5 мкг/мл.

Розрахунки сорбційних характеристик синтезованого композиту

Ступінь сорбції (R) розраховували згідно з рівнянням (2.1.):

$$R = (m_{ads}/m_o) \cdot 100\% = (m_o - [m])/m_o \cdot 100 \quad (2.1.)$$

де m_o – маса металу у вихідному розчині (мкг), m_{ads} – маса сорбованого металу, $[m]$ – маса металу у рівноважному розчині, яку знаходили за формулою $[m]=C \cdot V$, де C – концентрація металу у рівноважному розчині (мкг/мл) і V – об'єм рівноважного розчину (мл). Сорбційну ємність (A) розраховували за формулою (2.2):

$$A = (c_o - [M]) V / m \quad (2.2):$$

де c_o – початкова молярна концентрація металу, $[M]$ – рівноважна концентрація металу, V – об'єм робочого розчину, m – маса сорбента (г).

РОЗДІЛ ІІІ

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

3.1. Дослідження будови синтезованого композиту силікагель-полі[8-оксихінолінметакрилат]

Для підтвердження іммобілізації полі[8-оксихінолінметакрилату] на поверхні силікагелю був використаний метод ІЧ-спектроскопії. ІЧ-спектри вихідного та модифікованого полімером силікагелю наведені на рис. 3.1.1.

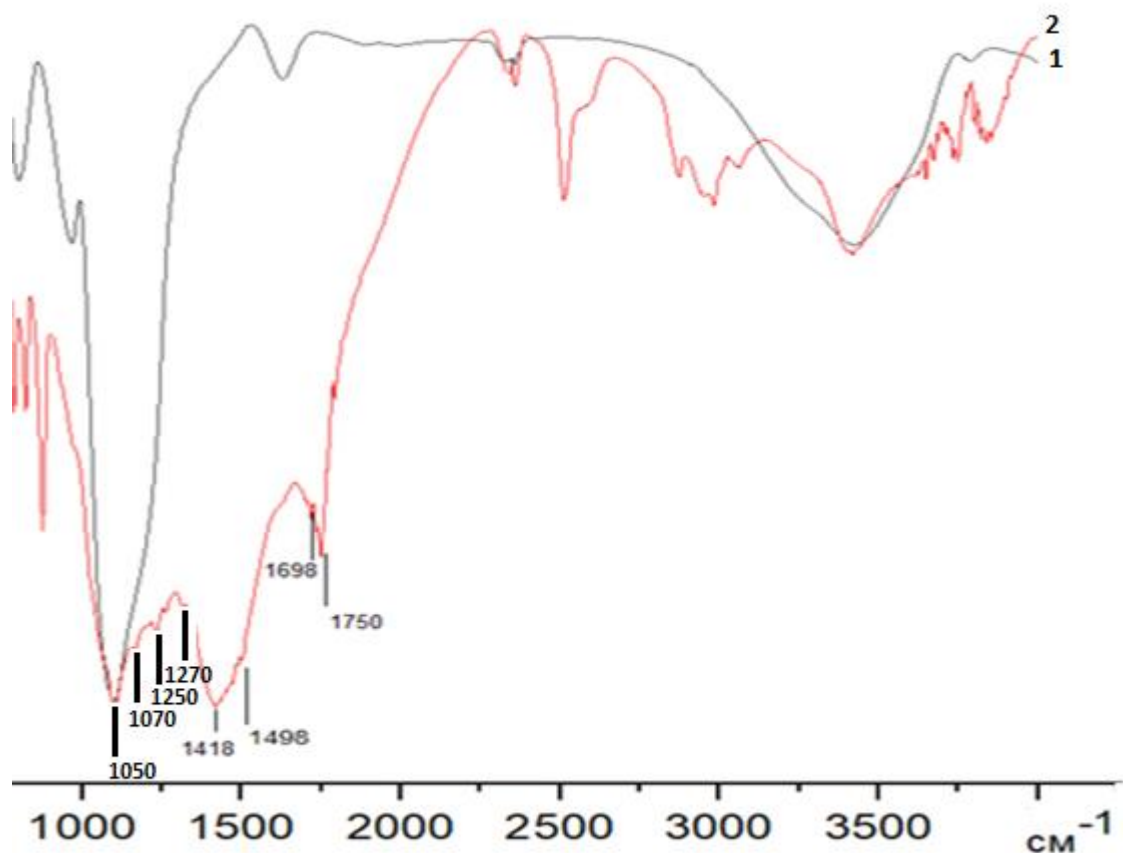


Рис. 3.1.1. ІЧ-спектри вихідного (1) та модифікованого силікагелю (2).

У результаті аналізу ІЧ-спектрів синтезованого композиту та вихідного силікагелю можна побачити нові смуги поглинання у спектрі синтезованого композиту у порівнянні з таким для вихідного силікагелю. Щодо підтвердження присутності даного полімеру у поверхневому шарі силікагелю

найбільш інформативним є ряд смуг в області 1200-1750 cm^{-1} , які можна інтерпретувати таким чином:

- смуга поглинання при 1750 cm^{-1} відповідає валентному коливанню C=O-груп;
- смуги поглинання 1050, 1070, 1250, 1270 cm^{-1} відповідають коливанню =C-O-C груп;
- смугу поглинання при 1698 cm^{-1} можна віднести до валентного коливання $\nu(\text{C-N})$ ароматичної системи хіноліну;
- смуги поглинання при 1498 і 1418 cm^{-1} відповідають скелетним коливанням C-C зв'язків ароматичної системи хіноліну,
- смуги поглинання 2840-3000 cm^{-1} відповідають валентним коливанням C-H зв'язкам.

Присутність відповідних смуг у ІЧ-спектрі синтезованого композиту може бути доказом наявності у його складі полі[8-оксихінолінметакрилату].

З метою визначення масової частки полімеру у складі композиту був проведений термогравіметричний аналіз композиту та вихідного силікагелю. Одержані термограми зображені на рисунках 3.1.2. та 3.1.3. З рисунку 3.1.2. видно, що термодеструкція адсорбованого полімеру відбувається у температурному інтервалі від 150 до 792°C у 3 етапи:

- 1) розклад полімеру починається при температурі близько 150°C;
- 2) у температурному проміжку від 356 до 792°C відбувається його часткове окиснення з втратою маси (ендотермічний ефект);
- 3) остаточна термодеструкція полі[8-оксихінолінметакрилату] з великим екзоэффектом спостерігається при 792°C.

При цьому втрачається близько 48,9% маси композиту. Згідно з даними рисунку 3.1.3. маса, яку втрачає вихідний силікагель у цьому температурному діапазоні складає 5,4%. Отже, маса адсорбованого полімеру становить 43,5%.

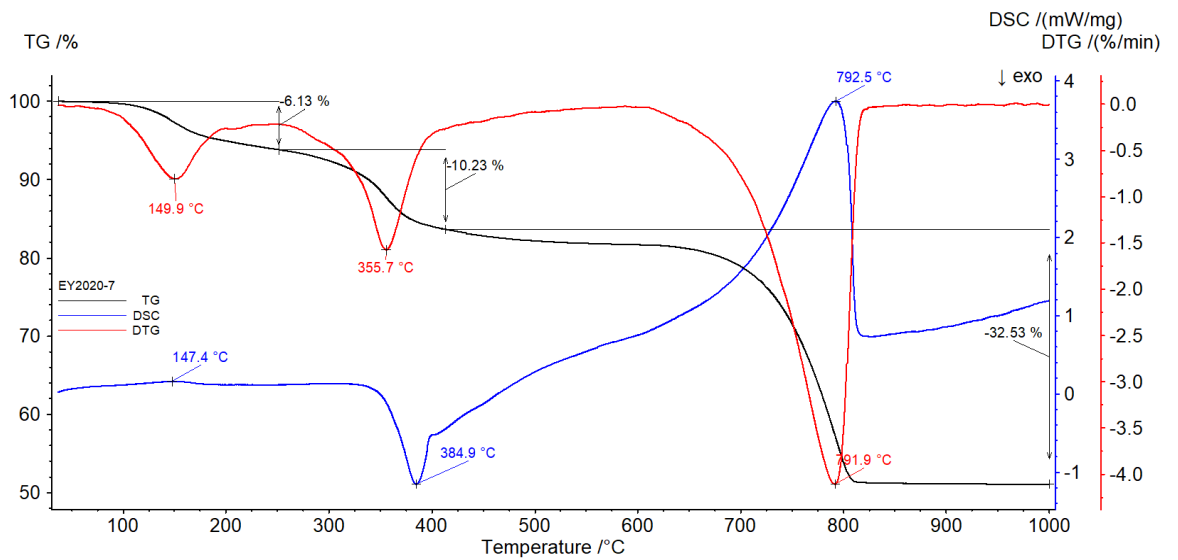


Рис. 3.1.2.

Термограма синтезованого композиту.

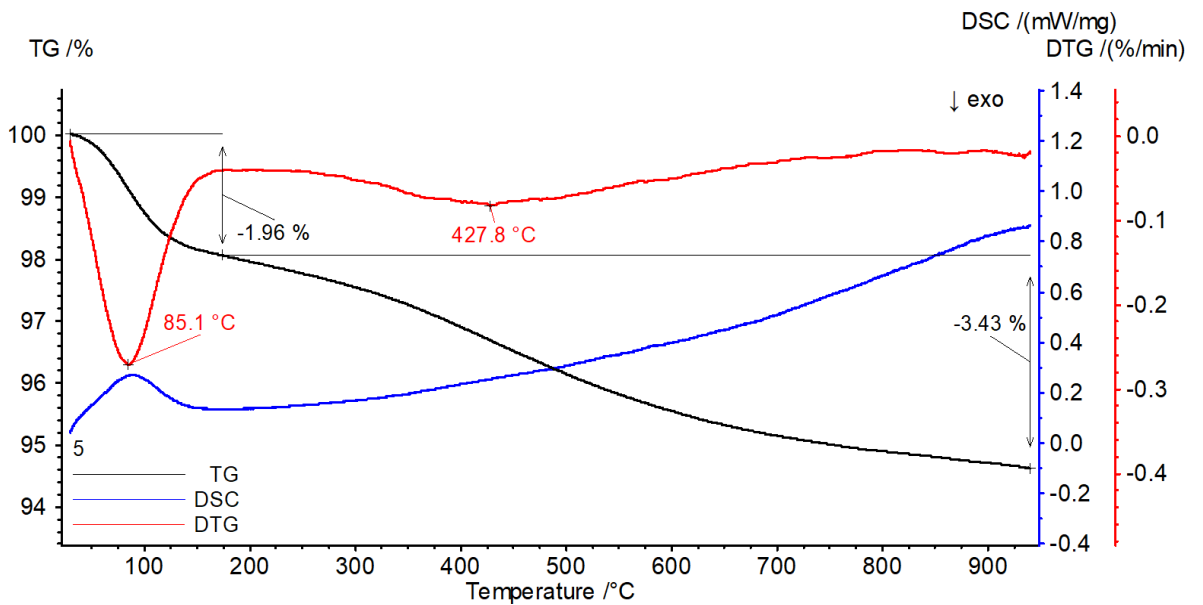


Рис. 3.1.3.

Термограма вихідного силікагелю.

З метою деталізації процесу термодеструкції композиту була одержана його термограма, об'єднана з мас-спектром, у 3D форматі (рис. 3.1.4.), мас-спектр 2D форматі (рис. 3.1.5.).

У мас-спектрі композиту (рис. 3.1.5.) наявні 4 піки, які свідчать про те, що термодеструкція адсорбованого полімеру відбувається з утворенням наступних сполук:

- масовий пік при 18 відповідає утворенню води;
- пік з масою 28, можна віднести до утворення N_2 та CO ;
- пік з масою 40 можна віднести до утворення пропіну;
- пік найбільшої інтенсивності з масою 44 відповідає виділенню вуглекислого газу.

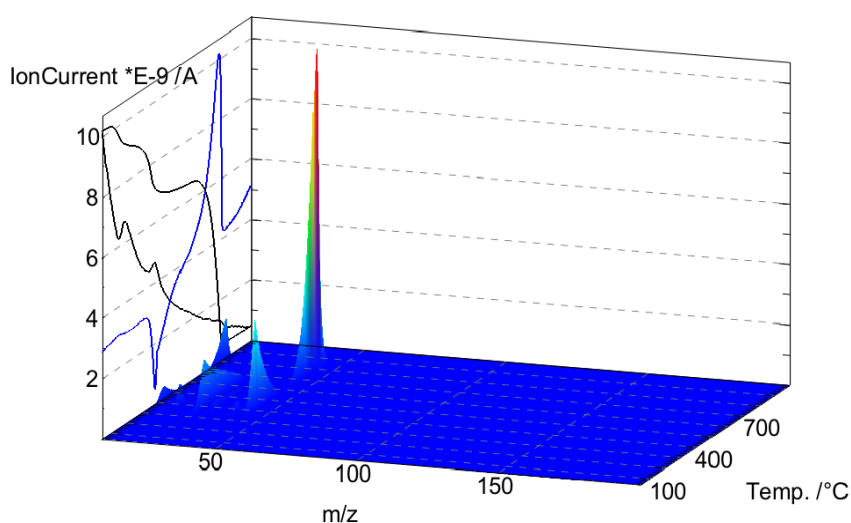


Рис.3.1.4.

TG-MS-3D синтезованого композиту.

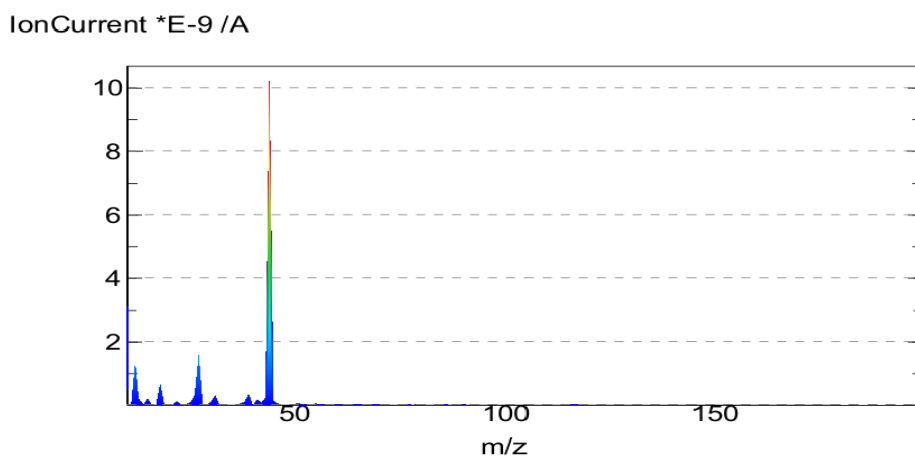


Рис. 3.1.5.

MS-2D синтезованого композиту.

Дослідження параметрів поверхні силікагелю після адсорбції полі[8-оксихінолінметакрилату]

Для дослідження параметрів поверхні силікагелю після адсорбції полі[8-оксихінолінметакрилату], а саме розрахунку значення питомої поверхні та середнього об'єму та діаметру пор, був застосований метод низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту. Одержані ізотерми адсорбції-десорбції азоту для вихідного силікагелю і синтезованого композиту зображені на рисунках 3.1.6. та 3.1.7. З даних рисунків видно, що отримані ізотерми є подібними і належать до ізотерм IV типу згідно класифікації *IUPAC*, які є характерними для мезопористих поверхонь. Отже, адсорбція даного полімеру практично не впливає на структуру поверхневого шару силікагелю.

Розраховані шляхом комп'ютерної обробки даних ізотерм адсорбції-десорбції азоту різними методами значення питомої площі поверхні, середнього об'єму та діаметру пор поверхні синтезованого композиту та вихідного силікагелю зібрані у таблиці 3.1.1. Як видно з цієї таблиці, питома площа поверхні силікагелю після адсорбції полі[8-оксихінолінметакрилату] суттєво (у 20 разів) зменшується, що є логічним результатом закріплення на поверхні великої кількості непоруватого полімеру. При цьому середній об'єм пор зменшується приблизно у 10 разів, а середній діаметр пор зростає у понад 2 рази, що також свідчить про зменшення поруватості поверхні силікагелю.

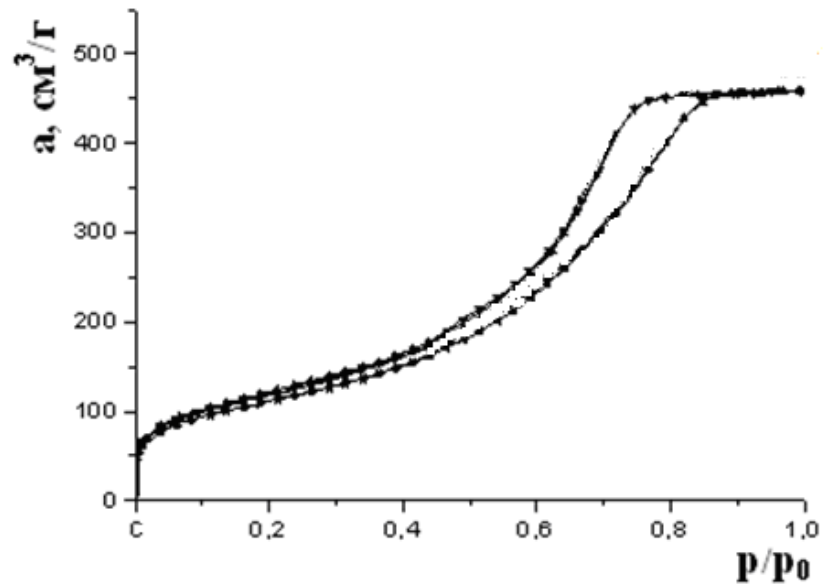


Рис. 3.1.6.

Ізотерми адсорбції-десорбції азоту вихідного силікагелю.

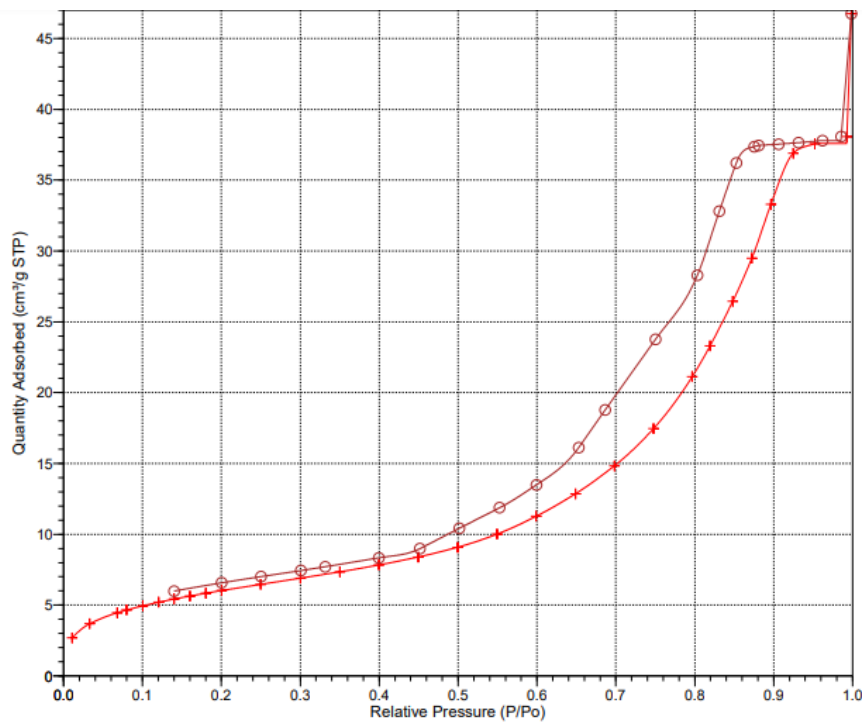


Рис.3.1.7.

Ізотерми адсорбції-десорбції азоту силікагелю з адсорбованим полі[8-оксихінолінметакрилатом].

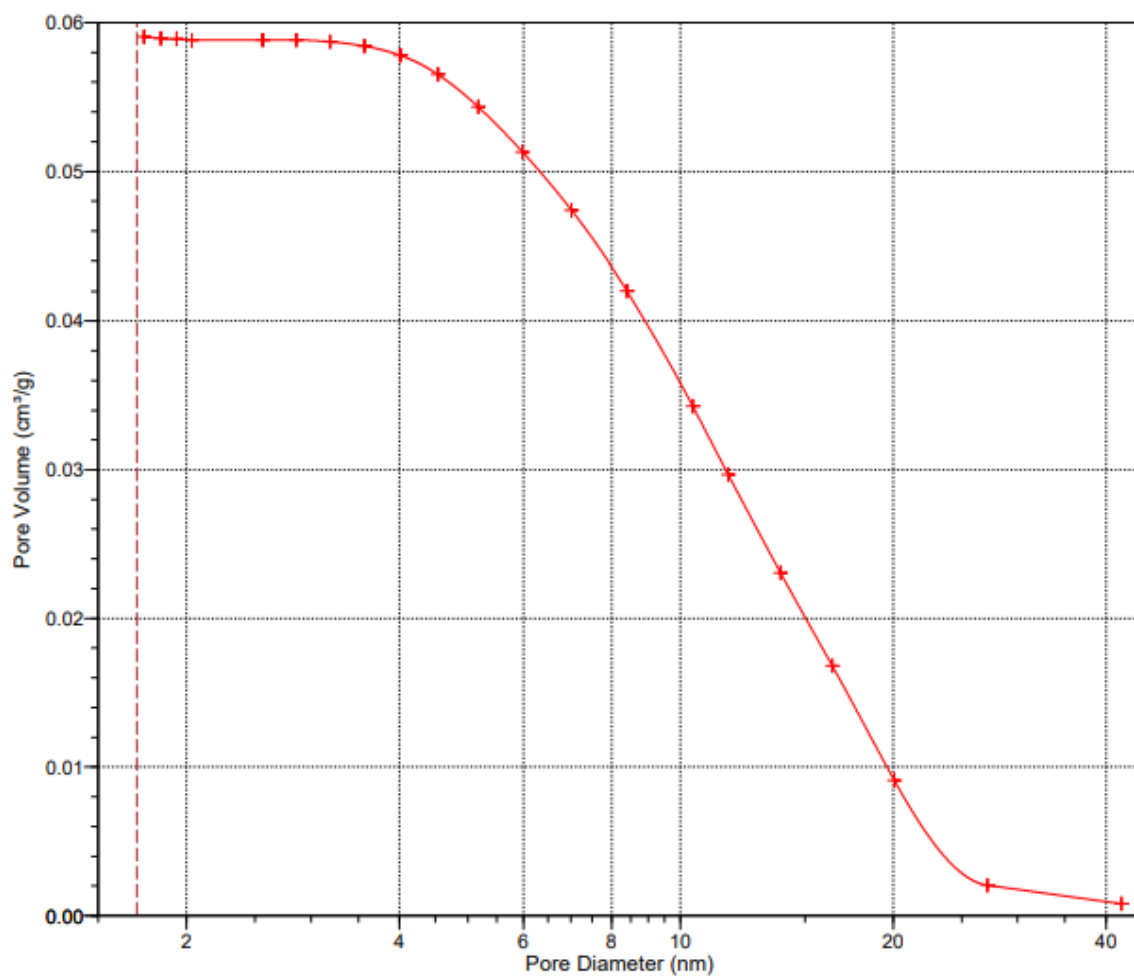


Рис. 3.1.8.

Крива розподілу об'єму пор поверхні силікагелю з адсорбованим полі[8-оксихінолінметакрилатом].

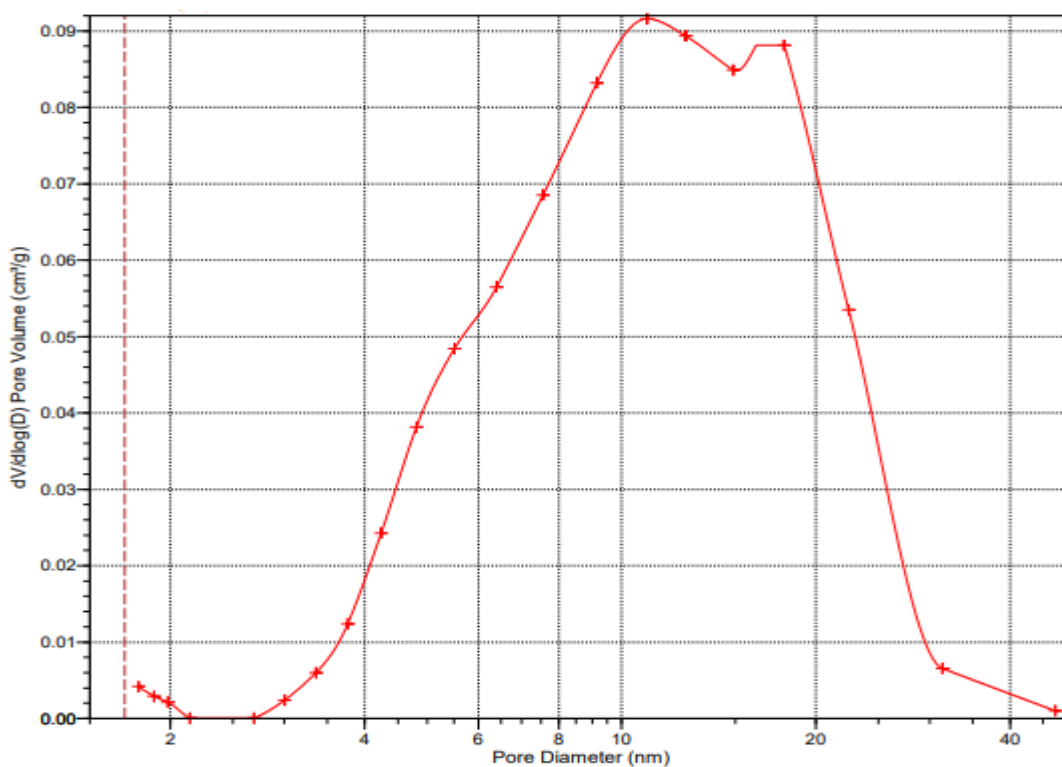


Рис. 3.1.9.

Крива розподілу діаметру пор поверхні силікагелю з адсорбованим полі[8-оксихінолінметакрилатом].

Таблиця 3.1.1.

Порівняльна характеристика параметрів поверхні вихідного силікагелю та синтезованого композиту

	Питома площа поверхні, м ² /г			Середній об'єм пор, см ³ /г	Середній діаметр пор, нм
	P/P ₀	ВЕТ	Langmuir		
Вихідний силікагель*	447	463	687	0,686	5,9
Синтезований композит	21	22	34	0,072	12,9

* за літературними даними

*Дослідження морфології поверхні силікагелю після адсорбції
полі[8-оксихінолінметакрилату]*

Зміни морфології поверхні силікагелю після адсорбції полі[8-оксихінолінметакрилату] дослідили за допомогою скануючої електронної мікроскопії (SEM). SEM-фото поверхні модифікованого силікагелю при збільшенні у 250, 25000, 50000 та у 100000 разів представлені на фото 3.1.10 (а) – (г) відповідно.

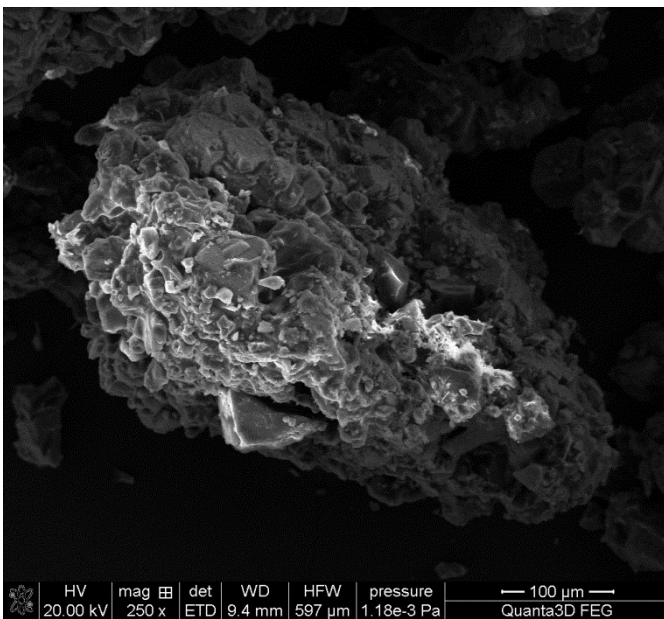


Рис. 3.1.10 а.

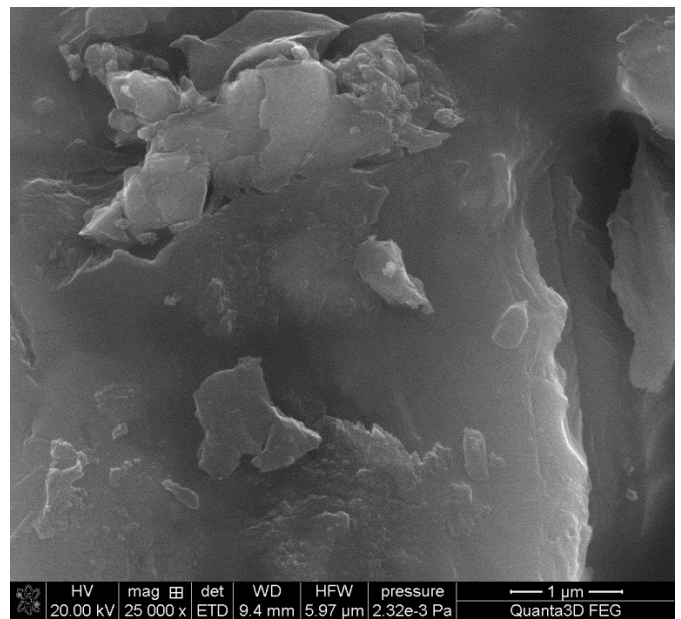


Рис. 3.1.10 б.

SEM-зображення (збільшення 250×) поверхні силікагелю після адсорбції полі[8-оксихінолінметакрилату].

SEM-зображення (збільшення 25000×) поверхні силікагелю після адсорбції полі[8-оксихінолінметакрилату].

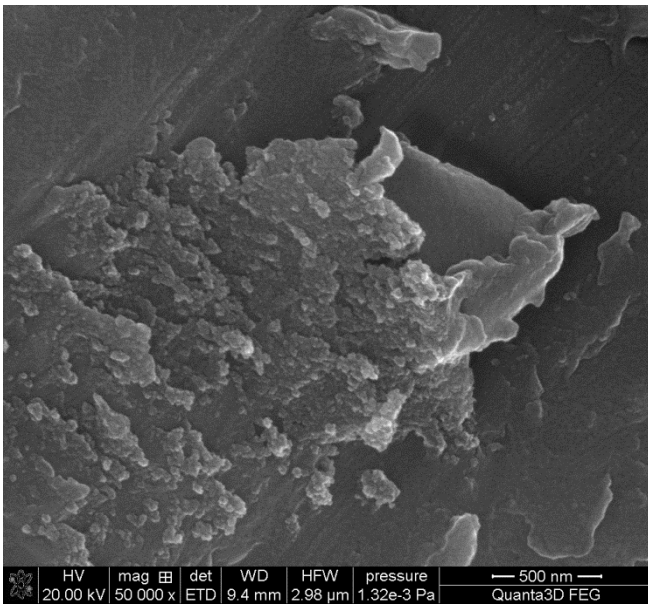


Рис.3.1.10 в.

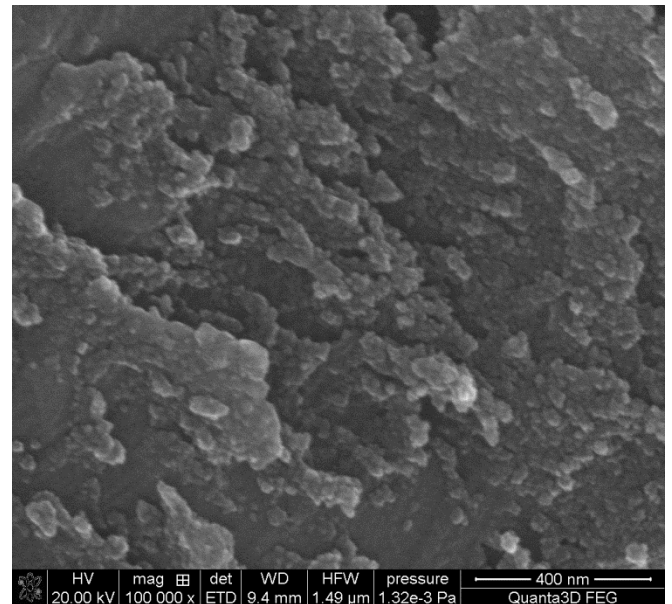


Рис.3.1.10 г.

SEM-зображення (збільшення 50000×) SEM-зображення (збільшення 100000×)
 поверхні силікагелю після адсорбції полі[8- поверхні силікагелю після адсорбції
 оксихінолінметакрилату]. полі[8-оксихінолінметакрилату].

На наведених фото видно, полімер вкриває переважну частину поверхні частинок силікагелю і знаходиться на поверхні силікагелю у вигляді агломератів різної геометричної форми.

3.2. Сорбційні властивості композиту на основі силікагелю з адсорбованим полі[8-оксихінолінметакрилатом] щодо йонів Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} та Fe^{3+}

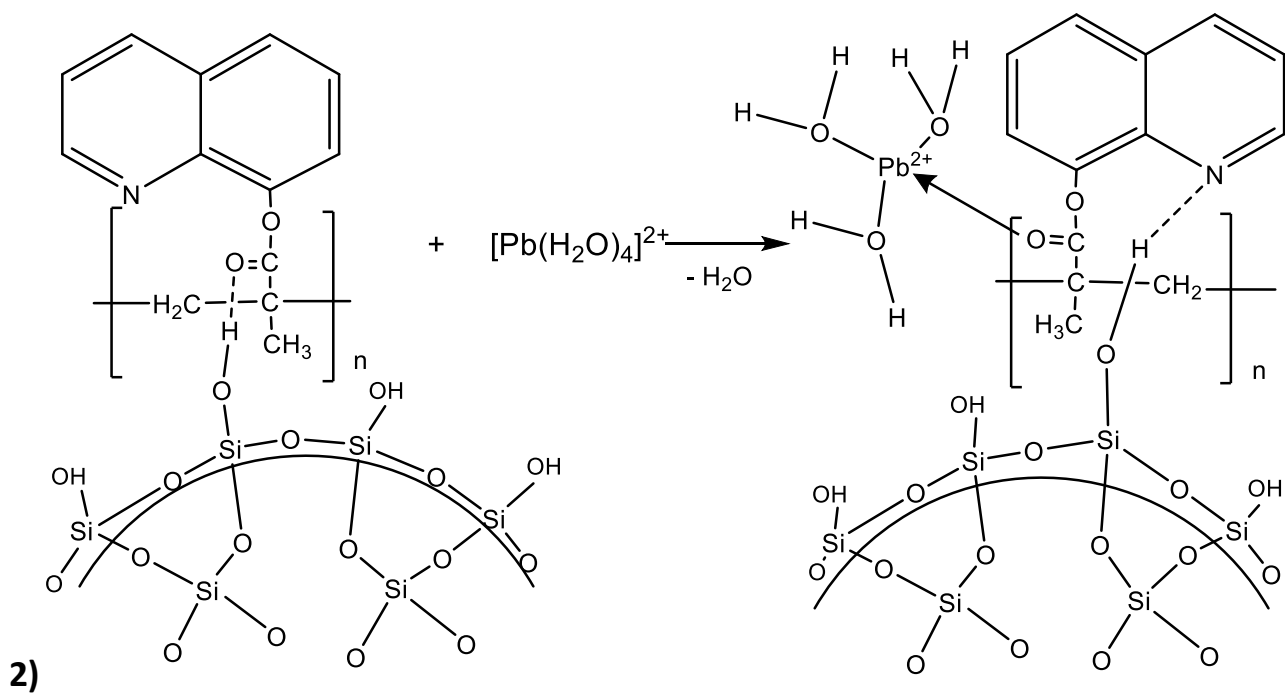
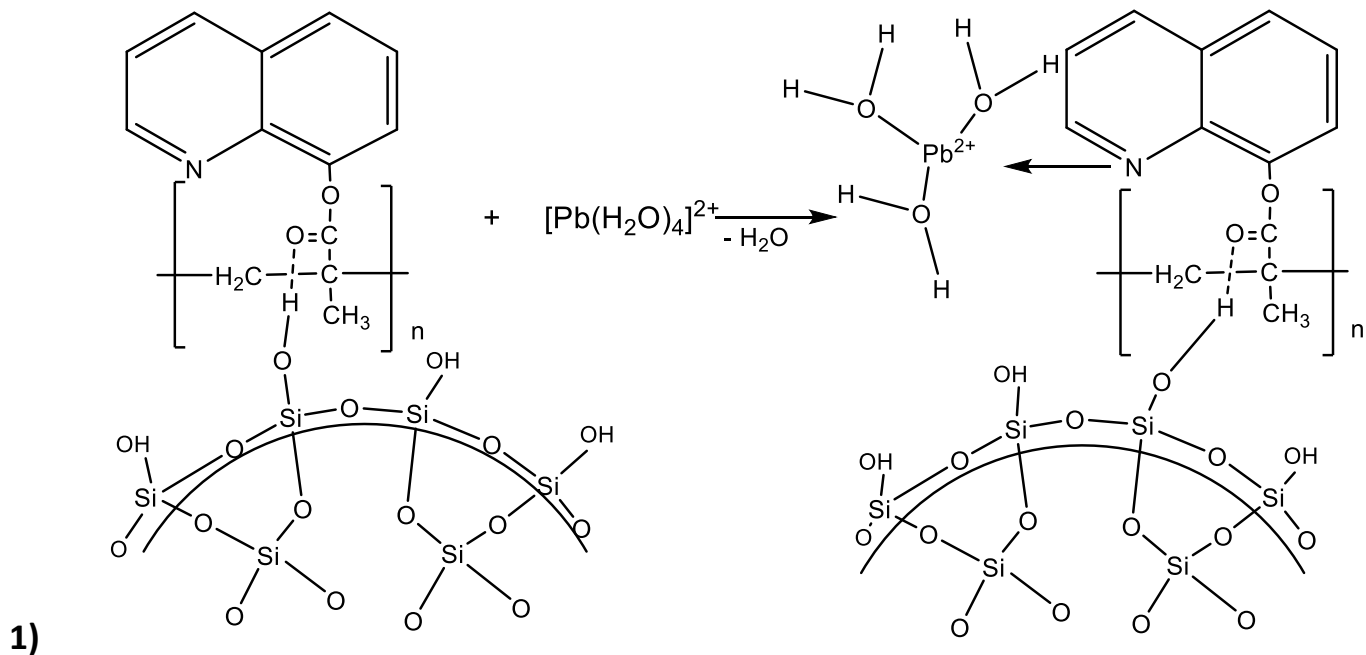
Оскільки з літературних джерел відомо, що силікагелі практично не сорбують йони Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} та Fe^{3+} , а до складу полі[8-оксихінолінметакрилату], адсорбованого на поверхні силікагелю, входять оксихінолінові групи, широко відомі своєю комплексотвірною активністю щодо йонів більшості перехідних металів, то очевидно, що сорбція обраних металойонів поверхнею синтезованого композиту повинна відбуватись тільки за рахунок процесів комплексоутворення активних центрів адсорбованого полімеру з йонами металів.

З урахуванням того, що сорбція йонів Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} та Fe^{3+} поверхнею силікагелю, *in situ* іммобілізованого полі[8-оксихінолінметакрилатом], найкраще відбувається з водних розчинів нітратів цих металів без застосування будь-яких буферів у вихідні розчини.

При цьому механізм сорбції йонів Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} та Fe^{3+} поверхнею силікагелю з адсорбованим полі[8-оксихінолінметакрилатом] найвірогідніше є наступним:

У вихідних розчинах дані металойони знаходяться у вигляді аквакомплексів. При взаємодії цих аквакомплексів з оксихіноліновими групами адсорбованого полімеру відбувається заміщення однієї молекули води на оксихінолінову групу з утворенням на твердій поверхні різнолігандних комплексів.

Наприклад, для йонів плумбуму (II) цей процес можна зобразити наступним чином:



Схеми(1 та 2) сорбцій йонів плюмбуму (II) на поверхні силікагелю з адсорбованим полі[8-оксихінолінметакрилатом]

Сорбційні властивості силікагелю з адсорбованим полі[8-оксихінолінметакрилатом] щодо йонів купруму(II), плюмбуму(II) феруму (III) та кадмію (II) наведені у таблицях 3.2.1– 3.2.4 відповідно. З даних таблиць слідує, що синтезованому композиту притаманний досить високий

ступінь сорбції у діапазоні міліграмових початкових концентрацій досліджених йонів: щодо йонів Cu^{2+} у діапазоні 4-40 мг/л він становить 90-96%, щодо йонів Pb^{2+} у діапазоні 3,8-38 мг/л – 71-89%, щодо йонів Fe^{3+} 4-40 мг/л – 91-96% і щодо йонів Cd^{2+} 3,8-18,5 мг/л – 93-98%.

За даними цих таблиць були побудовані ізотерми сорбції обраних металойонів, які зображені на рисунках 3.2.1 – 3.2.4 відповідно. Як видно з рисунків 3.2.1 – 3.2.4 усі ізотерми сорбції належать до II типу згідно з класифікацією IUPAC. Цей вид ізотерм свідчить про моношарову адсорбцію металойонів і їх рівномірний розподіл на поверхні сорбента та дозволяє чітко розрахувати сорбційну ємність синтезованого композиту щодо кожного з досліджених йонів (тобто максимальне насичення його поверхні металойоном). Порівняння сорбційної ємності силікагелю до та після адсорбції полі[8-оксихінолінметакрилату] щодо кожного з досліджених йонів наведено у таблиці 3.2.5.

Таблиця 3.2.1.

Сорбційні властивості силікагелю з адсорбованим полі[8-оксихінолінметакрилатом] щодо йонів купруму(II)

Умови проведення експерименту: маса композиту – 0,1г, час сорбції – 24 години, об'єм робочих розчинів – 50 мл

C_o^M , мг/л	C_o^M , ммоль/л	$[\text{Cu}^{2+}]$, мг/л	$[\text{Cu}^{2+}]$, ммоль/л	Ступінь сорбції, %	A, мг/г	A, ммоль/г
4,00	0,063	0,40	0,006	90,00	0,90	0,014
10,30	0,161	0,88	0,014	91,46	2,36	0,037
23,95	0,374	0,90	0,014	96,24	4,61	0,072
31,35	0,490	1,05	0,016	96,65	6,06	0,095
39,20	0,613	2,00	0,031	94,90	7,44	0,116

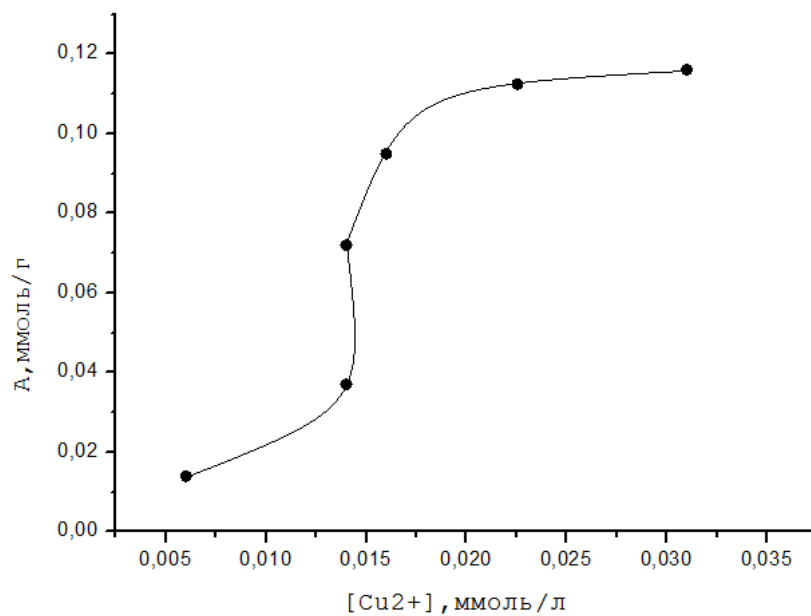


Рис. 3.2.1.

Ізотерма сорбції йонів купрум(II) на поверхні силікагелю з адсорбованим полі[8-оксихінолінметакрилатом]

Таблиця 3.2.2.

Сорбційні властивості силікагелю з адсорбованим полі[8-оксихінолінметакрилатом] щодо катіонів п्लомбуму(II)

Умови проведення експерименту: маса композиту – 0,1г, час сорбції – 24 години, об'єм робочих розчинів – 50 мл

C_o^M , МГ/Л	C_o^M , ММОЛЬ/Л	$[Pb^{2+}]$, МГ/Л	$[Pb^{2+}]$, ММОЛЬ/Л	Ступінь сорбції, %	A, МГ/Г	A, ММОЛЬ/Г
3,76	0,018	0,49	0,002	86,97	0,65	0,003
9,85	0,048	2,76	0,013	71,98	1,77	0,009
16,13	0,078	2,85	0,014	82,33	3,32	0,016
29,80	0,144	3,26	0,016	89,06	5,31	0,026
38,00	0,184	3,90	0,019	89,74	6,82	0,033

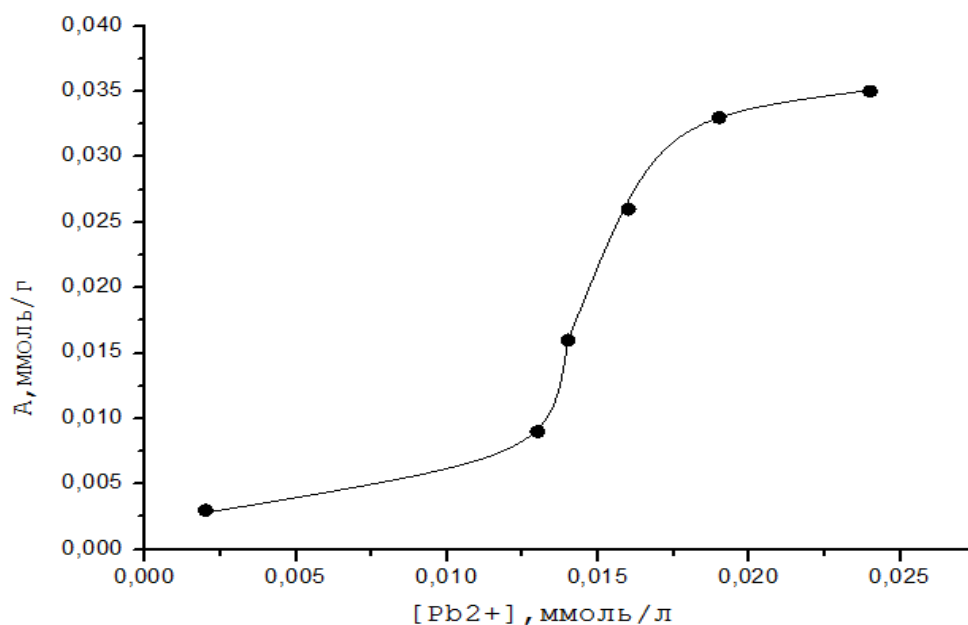


Рис. 3.2.2.

Ізотерма сорбції йонів Pb(II) на поверхні силікагелю з адсорбованим полі[8-оксихінолінметакрилатом]

Таблиця 3.2.3.

Сорбційні властивості силікагелю з адсорбованим полі[8-оксихінолінметакрилатом] щодо катіонів феруму(III).

Умови проведення експерименту: маса композиту – 0,1г, час сорбції – 24 години, об'єм робочих розчинів – 50 мл

C_0^M , МГ/Л	C_0^M , ММОЛЬ/Л	$[Fe^{3+}]$, МГ/Л	$[Fe^{3+}]$, ММОЛЬ/Л	Ступінь сорбції, %	A, МГ/Г	A, ММОЛЬ/Г
3,95	0,071	0,250	0,004	93,67	1,63	0,029
9,02	0,161	0,370	0,007	95,90	2,23	0,040
13,98	0,250	0,480	0,009	96,57	2,70	0,048
18,32	0,327	1,300	0,023	92,90	4,92	0,088
39,50	0,705	3,500	0,063	91,14	7,04	0,126

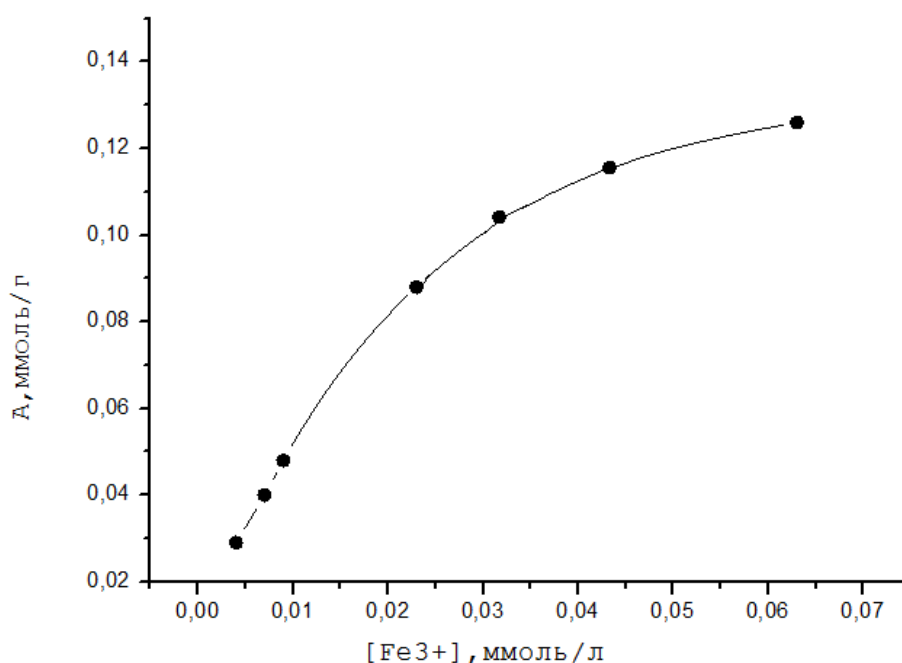


Рис. 3.2.3.

Ізотерма сорбції йонів феруму (III) на поверхні силікагелю з адсорбованим полі[8-оксихінолінметакрилатом]

Таблиця 3.2.4.

Сорбційні властивості силікагелю з адсорбованим полімером полі[8-оксихінолінметакрилатом] щодо катіонів кадмію (II).

Умови проведення експерименту: маса композиту – 0,1г, час сорбції – 24 години, об'єм робочих розчинів – 50 мл

C_0^M , мг/л	C_0^M , ммоль/л	$[Cd^{2+}]$, мг/л	$[Cd^{2+}]$, ммоль/л	Ступінь сорбції, %	A, мг/г	A, ммоль/г
3,78	0,034	0,16	0,001	95,87	0,91	0,008
10,20	0,091	0,22	0,002	97,84	2,50	0,022
15,50	0,138	0,30	0,003	98,06	3,80	0,034
18,50	0,165	1,20	0,011	93,51	4,33	0,039

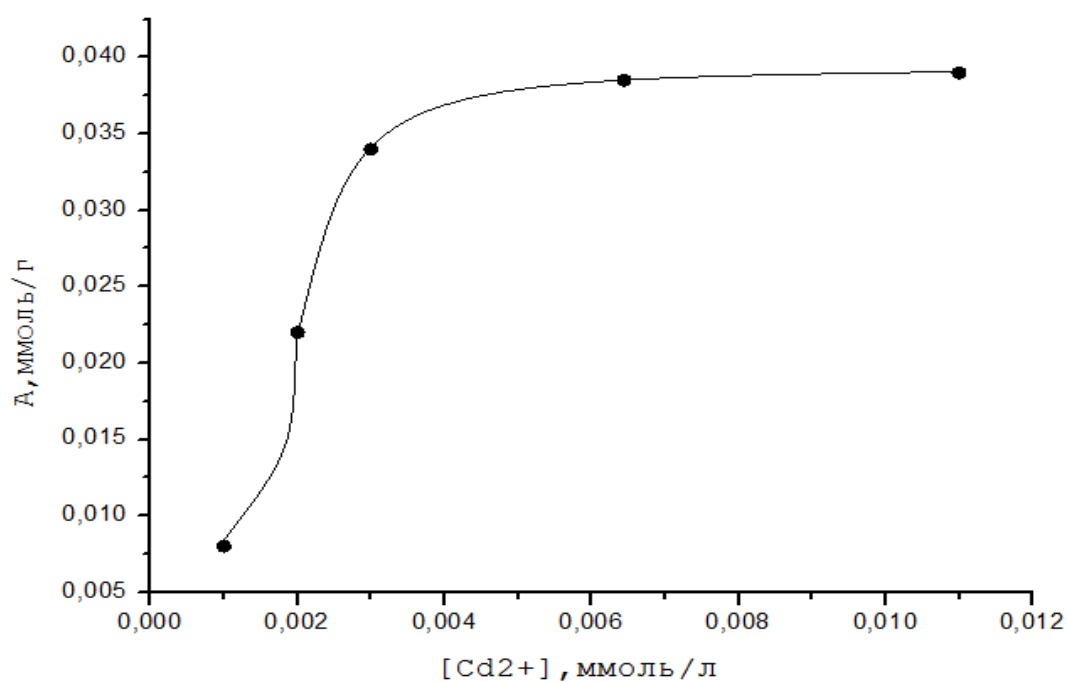


Рис. 3.2.4.

Ізотерма сорбції йонів кадмію (II) на поверхні силікагелю з адсорбованим полі[8-оксихінолінметакрилатом]

Таблиця 3.2.5.

Порівняння сорбційної ємності вихідного силікагелю та синтезованого композиту

Йон	Сорбційна ємність			
	Вихідний силікагель		композит	
	ммоль/г	мг/г	ммоль/г	мг/г
Fe(III)	0,008	0,49	0,126	7,04
Pb(II)	0,002	0,41	0,033	6,82
Cu(II)	0,006	0,38	0,116	7,44
Cd(II)	0,006	0,67	0,039	4,33

Як видно з таблиці 3.2.5, сорбційна ємність силікагелю після адсорбції на його поверхні полі[8-оксихінолінметакрилату] збільшується наступним чином:

- щодо йонів Cu(II) зростає у 19,5 разів у порівняння з такою для вихідного силікагелю;
- щодо йонів Pb(II) зростає у 16,5 разів у порівняння з такою для вихідного силікагелю;
- щодо йонів Fe(III) зростає у 15,7 разів у порівняння з такою для вихідного силікагелю;
- щодо йонів Cd(II) зростає найменше: у 6,5 разів у порівняння з такою для вихідного силікагелю.

Ці факти опосередковано доводять комплексотвірний механізм сорбції досліджених йонів поверхнею синтезованого композиту.

ВИСНОВКИ

1. Шляхом адсорбції полі[8-оксихінолінметакрилату], синтезованого методом ініційованої радикальної полімеризації з використанням у якості ініціатора динітрилу азобісізомаєляної кислоти, на поверхні силікагелю синтезовано новий органо-мінеральний композитний матеріал.

2. Закріплення полі[8-оксихінолінметакрилату] на поверхні силікагелю було підтверджено за результатами ІЧ-спектроскопії та термогравіметричного аналізу, об'єднаного з мас-спектрометрією.

3. Керуючись даними термогравіметричного аналізу встановлено, що масова частка адсорбованого полі[8-оксихінолінметакрилату] у складі композиту становить 43,5 %.

4. З аналізу фотографій поверхні синтезованого композиту, одержаних методом скануючої електронної мікроскопії, слідує, що полі[8-оксихінолінметакрилат] вкриває переважну частину поверхні частинок силікагелю і знаходиться на поверхні силікагелю у вигляді агломератів різної геометричної форми.

5. За результатами дослідження сорбційної здатності синтезованих композитів щодо йонів Pb(II), Cd(II), Cu(II) та Fe(III) знайдено, що сорбційна ємність синтезованого матеріалу у порівнянні з такою для вихідного силікагелю зростає щодо йонів Cu(II) у 19,5 разів, щодо йонів Pb(II) – у 16,5 разів, щодо Fe(III) – 15,7 разів, щодо йонів Cd(II) – у 6,5 разів. Отримані дані добре корелюють з константами утворення комплексів йонів цих металів з оксином.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1.	https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%94%D1%96%D0%BE%D0%BA%D1%81%D0%B8%D0%B4_%D0%BA%D1%80%D0%B5%D0%BC%D0%BD%D1%96%D1%8E
2.	В.М.Зайцев Комплексоутворюючі кремнезему: синтез, будова закріпленого шару та хімія поверхні Київ 2003.-246 с.
3.	Ксерогели, модифицированные 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом и ксиленоловым оранжевым. Индикаторные трубки для определения меди (II) и железа (III) в растворах / Е.И. Моросанова, А.А. Великородный, И.В. Никулин [и др.] // Журн. аналит. химии. – 2000. – Т. 55, № 5. – С. 539–545.
4.	Донская Н. Д. Комплексообразование на поверхности аминопропил-аэросилов с различной концентрацией закрепленных групп / Н. Д. Донская, В. Н. Зайцев // Украинский химический журнал. – 1992. – Т. 58, № 1. – С. 972–976.
5.	Зайцев В. Н. Стереохимия координационных соединений кобальта (II) и меди (II), закрепленных на поверхности модифицированных аэросилов / В. Н. Зайцев, В. В. Скопенко, А. К. Трофимчук // Журнал неорганической химии. – 1984. – Т. 29, № 5. – С.1222–1226.
6.	Состав и устойчивость аминотетрахинолиновых комплексов Со(II) и Cu(II), закрепленных на поверхности аэросила / В. В. Скопенко, В. Н. Зайцев, Ю. В. Холин [и др.] // Журнал неорганической химии. – 1987. – Т. 32, № 7. – С.1626–1631.
7.	http://www.chem.msu.ru/rus/theses/2015/2015-02-12-tegina/fulltext.pdf
8.	Г.А. Лайтинен, В.Е.Харрис Химический анализ Москва 1979.- 544с.
9.	Морозко С. А. Тест-методы в аналитической химии. Иммунизация 4-(2-пиридилазо)-резорцина (ПАР) и 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола (ПАН) на целлюлозах и кремнезёмах / С. А. Морозко, В. М. Иванов // Журн.

	анал. химии. - 1996. - Т. 51, № 6. - С. 631–637.
10.	https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%94%D0%B8%D0%BE%D0%BA%D1%81%D0%B8%D0%B4_%D0%BA%D1%80%D0%B5%D0%BC%D0%BD%D0%B8%D1%8F
11.	Зайцев В. Н. Комплексообразующие кремнезёмы: синтез, строение привитого слоя и химия поверхности / Зайцев В. Н. – Харьков: Фолио, 1997. – 240 с.
12.	Яновська Е. С. Комплексоутворення Pt(IV) на поверхні кремнеземів з сірковмісними лігандами, імобілізованими на кремнеземах / Е. С. Яновська, А. К. Трохимчук // Укр. хим. журн. – 2000. – Т. 66, № 4. – С. 67—71.
13.	Трохимчук А. К. Процеси комплексоутворення на поверхні модифікованих кремнеземів та їх використання в неорганічному аналізі: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня докт. хім. наук: спец. 02.00.01 “Неорганічна хімія”/ А. К. Трохимчук. – Київ, 1997. – 38 с.
14.	Тертых В. А. Равновесия комплексообразования и адсорбции на поверхности исходных и модифицированных кремнеземов / В. А. Тертых, В. В. Янишпольский // Теорет. и эксперим. химия. – 1991. – Т. 27, №3. – С. 361–370.
15.	Трохимчук А.К. Різнолігандні комплекси благородних металів з тіокетоном Міхлера та прищепленими до поверхні силікагелю амінопропільними групами А.К. Трохимчук., Е. С. Яновська, О. А. Виноградова // Доповіді НАН України. – 1999. – №8. – С. 140–144.
16.	Скопенко В. В. Исследование взаимодействия неводных растворов меди(II) и кобальта (II) с γ -2(8) –метилхинолин) аминопропилаэросилом /В. В. Скопенко, А. К. Трофимчук, В. Н. Зайцев // Журнал неорганической химии. – 1982. – Т. 27, № 9. – С. 2579–2585.
17.	Кузовенко В. А. Комплексоутворення міді (II) на поверхні силікагелів,

	активованих одночасно N-, S- вмісними лігандами: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. хім. наук: спец. 02.00.01 “Неорганічна хімія” / В. А. Кузовенко. – Київ, 2005. – 20 с.
18.	Иванов В. М. Определение кобальта в водопроводной воде методом спектроскопии диффузного отражения с сорбционным концентрированием / В. М. Иванов, С. А. Морозко, Ю. А. Золотов // Журнал аналитической химии. - 1993. - Т. 48, № 8. – С. 1389–1398
19.	Complexing and chelating agents immobilized on silica gel and related materials and their application for sorption of inorganic species / J. F. Biernat; P. P. Konieczka; B. J. Tarbet [et at.] // Sep. Purif. Rev. – 1994. – V. 23, № 2. –P. 77–348.
20.	Separation of noble-metal ions on silica with chemically bonded ligands / T. Schilling, P. Schramel, B. Michalke [et at.] // Mikrochimica Acta. – 1994. – V. 116, № 1–3. – P. 83–90.
21.	Азарова Ж. М. Ксерогели, модифицированные 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом и диметилглиоксимом. Индикаторные трубки для определения никеля / Ж. М. Азарова, Е. И. Моросанова, Ю. А. Золотов // Журн. аналит. химии. – 2000. – Т.55, № 7. –С. 714–718.
22.	Application of isodiphenylthiourea immobilized silica-gel to flow-injection on-line microcolumn preconcentration and separation coupled with flame atomic-absorption spectrometry for interference-free determination of trace silver, gold, palladium and platinum in geological and metallurgical samples / P. Liu , Z. X. Su, X. Z. Wu [et at.] // J. Anal. Atomic Spectr. – 2002. – V. 17, № 2. – P. 125–130.
23.	Synthesis of amidinothioureido-silica gel and its application to flame atomic-absorption spectrometric determination of silver, gold and palladium with online preconcentration and separation / S. M. Zhang, Q. H. Pu, P. Liu [et al.] // Anal. Chimica Acta. – 2002. – V. 452, № 2. – P. 223–230.
24.	Сорбционное выделение золота (III) силикагелями, химически

	модифицированными меркапто-, amino- и дисульфидными группами / В. Н. Лосев, Е. В. Буйко, Е .В. Елсуфьев [и др.] // Журнал аналитической химии. – 2003. – Т. 58, № 7. – С. 691.
25.	Сорбция серебра (I) силикагелями, химически модифицированными меркаптопропильными и дипропилдисульфидными группами / В. Н. Лосев, Е. В. Буйко, Е .В. Елсуфьев [и др.] // Журнал неорганической химии. – 2006. – Т. 51, № 4. – С. 617–620.
26.	Тарасова Я.Б. Плазмохімічна деструкція поверхнево-активних речовин та їх адсорбційне визначення у водних розчинах: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. хім. наук: спец. 02.00.11 “Колоїдна хімія” / Я. Б. Тарасова. – Київ, 2003. – 19 с
27.	Яновская Э.С. Образование разнолигандных комплексов свинца(II), кадмия(II) и цинка(II), сорбированных на поверхности кремнеземов с химически закрепленными N-пропил-N'-аллилтиомочевинными и меркаптопропильными группами / Э. С. Яновская, Е. В. Назаренко // Журнал неорганической химии. – 2007, №4. – С. 561–565.
28.	Яновська Е. С. Комплексоутворення катіонів перехідних металів з полігексаметиленгуанідинхлоридом, хімічно закріпленим на поверхні силікагелю / Е. С. Яновська, А. Д. Дадашев, В. А. Тьортих // Український хімічний журнал. – 2009. – Т. 75, № 2. – С. 69–74.
29.	Пат. 97534 Україна, МПК СО1В 33/155. Спосіб одержання адсорбентів з хімічно закріпленими гуанідиновими групами для вилучення іонів перехідних металів / Дадашев А. Д., Тьортих В. А., Яновська Е. С., Янова К .В. Заявник і патентовласник Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуй-ка НАН України – № 2014 08982: заявл. 08. 08. 2014, опубл. 25.032015, Бюл. № 6.
30.	X-ray-fluorescence determination of lead, cadmium, zinc and mercury, adsorbed on silica from solutions with trace amounts of toxic metals V. A. Tertykh, E. S. Yanovska, A. D. Dadashev [et al.] // International Congress on

	Analytical Sciences, June 25-30, 2006. : Book of Abstracts. – Moscow, 2006. – V. 2 – P. 660.
31.	Adsorption properties of functional silicas towards some toxic metal ions in water solutions / V. A. Tertykh, E. S. Yanovska, O. Yu. Kichkiruk [et al.] // Recent advances in adsorption processes for environmental protection and security: The NATO Advanced Research Workshop (ARW'2006), September 9-12, 2006.: Book of Abstracts. – Kyiv, 2006. – P. 79.
32.	Some approaches to preparation of ion-exchangers based on silica with immobilized nitrogen-containing polymers / V. A. Tertykh, L. M. Polishchuk, E. S. Yanovska, A. D. Dadashev // Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and their Technological Applications: XI Polish-Ukrainian Symposium, August 22-26, 2007: Book of Abstracts. – Krasnobrod-Zamosc, 2007. – P. 155.
33.	Адсорбційні властивості хімічно закріпленого на силікагелі карбоксиметильованого полігексаметиленгуанідину / А. Д. Дадашев, В. А. Тьортих, Е. С. Яновська [та ін.] // Львівські хімічні читання–2011: Тринадцята наукова конференція, 28 травня – 1 червня, 2011 р.: Збірник наукових праць. – Львів, 2011. – С. У64.
34.	Комплексоутворення та йонний обмін перехідних металів з поліаніліном, in situ іммобілізованим на поверхні силікагелю / Е. С. Яновська, К. В. Рябченко., О. Ю. Кичкирук, В. А. Тьортих // XVIII Українська конференція з неорганічної хімії за участю закордонних учених в рамках Міжнародного року хімії ООН, Харків, 27 червня – 1 липня, 2011 р.: Збірник наукових праць. – Львів, 2011. – С. 306.
35.	Використання різнолігандних комплексів з динатрієвою сіллю ди-(N-сульфофеніл)-тіокарбазону на поверхні хімічно модифікованих кремнеземів для експресного виявлення благородних металів / Е. С. Яновська, А. К. Трохимчук, О. Н. Арндарюк [та ін.] // Доповіді НАН України. – 2001. – № 2. – С. 162–165.

36.	Яновская Э. С. Особенности взаимодействия Hg, Cd и Cu, координированных на поверхности кремнезема, химически модифицированного молекулами N-аллил-N'-пропилтиомочевины, с 2-карбоксо-2'-гидрокси-5'-сульфоформазилбензолом / Э. С. Яновская, Тарасова Я. Б. // Доповіді НАН України. – 2001. – № 11. – С. 133–136.
37.	Комплексообразование палладия, платины, золота и меди, сорбированных на поверхности химически модифицированных кремнезёмов, с дитизоном / Э. С. Яновская, Е. Н. Арендарюк, А. К. Трофимчук [и др.] // Журнал неорганической химии. – 2002 – Т. 47, № 3. – С. 404-408.
38.	Яновська Е. С. Комплексоутворення золота та паладію, координованих на поверхні кремнеземів з ковалентно закріпленими біс-триметилендисульфідними групами, з тіокетонем Міхлера / Е. С. Яновська, О. А. Циганович // Доповіді НАН України. – 2003. – № 5. – С. 145–149.
39.	Яновская Э. С. Мониторинг тяжёлых металлов в техногенных и природных водах с предварительным извлечением на серосодержащих химически модифицированных силикагелях / Э. С. Яновская, В. И. Карманов, Я. Б. Тарасова // Базові науки і вода: міжнар. семінар, 30-31 травня 2003 р.: праці. – Донецьк, 2003. – С. 44–46.
40.	Яновская Э. С. Влияние тиомочевины на процессы комплексообразования благородных металлов на поверхности кремнеземов с иммобилизованными серосодержащими группами / Э. С. Яновская, Е. А. Цыганович // Доповіді НАН України. – 2004. – № 9. – С. 150–154.
41.	Трохимчук А. К. Сорбційно-спектроскопічне виявлення мікрокількостей Au(III), Pd(II), Pt(IV) А. К. Трохимчук, Е. С. Яновська, Р. Ю. Дубінін // Доповіді НАН України. – 1996. – № 5. – С. 117–121.