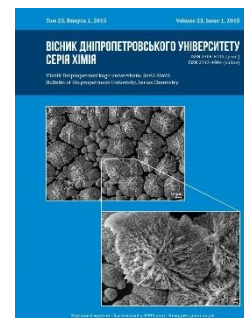


Вісник Дніпропетровського університету
Серія Хімія

Bulletin of Dnipropetrovsk University
Series Chemistry

p-ISSN 2306-871X, *e*-ISSN 2313-4984
journal homepage: <http://chemistry.dnu.dp.ua>



UDC 543.4:54.412.2

**INDICATOR POWDER AND INDICATOR TEST-TUBE ON THE BASIS
OF METHYLSILICIC ACID IMMOBILIZED WITH
DIMERCAPTOTHIOPYRONE DERIVATIVES AS TEST SYSTEM
FOR THE COLORIMETRIC AND VISUAL-TEST
DETERMINATION OF PALLADIUM(II)**

Svetlana N. Khudyakova*, Fedor A. Chmilenko

Oles Honchar Dnipropetrovsk National University, 72, Gagarin Ave., Dnipropetrovsk, 49010, Ukraine

Received 01 July 2014; revised 05 November 2014; accepted 11 December 2015, available online 07 October 2015

Abstract

A new hybrid organic polymeric sorbent was developed for the preconcentration as well as for the selective and sensitive colorimetric and visual test determination of trace amounts of Pd(II) by using methylsilicic acid (MSA) modified with the 3-methyl(or 3-phenyl)-2,6-dimercapto-1,4-thiopyrone (H_2M or H_2Ph) and with polyvinylpyrrolidone (PVP). The maximum sorption capacity was 6.6 and 3.9 $mg \cdot g^{-1}$ for Pd(II) with MSA-PVP- H_2M or MSA-PVP- H_2Ph systems respectively. Concentration of Pd(II) was evaluated visually using test tube ($d = 0.4$ cm; mass of sorbent 100 mg; volume outflow rate $0.2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) or colorimetrically in the concentration ranges of 0.01–16 (detection limit (DL) $0.005 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$) or 1–45 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ (DL $0.1 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$) for the systems MSA-PVP- H_2Ph or MSA-PVP- H_2M respectively. The accuracy of the developed procedures was validated by the standard addition method. By colorimetric determination of Pd(II) in natural waters, s_r was about 8% and by visual determination with indicator test tube in catalyst it was lower than 5%.

Key words: palladium(II); dimercaptothiopyrone derivatives; sorption; colorimetry; indicator powder and test tube; visual test determination.

**ІНДИКАТОРНИЙ ПОРОШОК ТА ІНДИКАТОРНА ТРУБКА НА ОСНОВІ
МЕТИЛСИЛІКАТНОЇ КИСЛОТИ З ІММОБІЛІЗОВАНИМИ ПОХІДНИМИ
ДИМЕРКАПТОТІОПІРОНУ ДЛЯ КОЛЬОРОМЕТРИЧНОГО
І ТЕСТ-ВИЗНАЧЕННЯ ПАЛАДІЮ(ІІ)**

Світлана М. Худякова*, Федір О. Чмиленко

Дніпропетровський національний університет імені Олесь Гончара, просп. Гагаріна, 72, Дніпропетровськ, 49010, Україна

Анотація

Розроблено новий гібридний орґано-полімерний сорбент на основі метилсилікатної кислоти (МСК), модифікованої 3-метил(або 3-феніл)-2,6-димеркапто-1,4-тіопіроном (H_2M або H_2Ph) та полівінілпіролідом (ПВП), для селективного та чутливого сорбційно-кольорометричного або тест-визначення мікродомішок Pd(II). Визначено сорбційну ємність модифікованих сорбентів МСК-ПВП- H_2M та МСК-ПВП- H_2Ph за Pd(II): 6.6 та 3.9 мг/г відповідно. Концентрація Pd(II) може бути оцінена візуально за допомогою індикаторної трубки ($d = 0.4$ см, $m_{\text{сорб.}} = 0.10$ г, $V_{\text{об.}} = 0.2$ мл/хв) або кольорометричним методом в інтервалах концентрацій 0.01–16 мкг/мл або 1–45 мкг/мл для індикаторних порошоків МСК-ПВП- H_2Ph або МСК-ПВП- H_2M з межею виявлення 0.005 мкг/мл або 0.1 мкг/мл відповідно. Правильність розроблених методик перевірено методом «введено-знайдено» у процесі кольорометричного визначення Pd(II) у зразках природної води ($s_r \approx 8\%$) та візуально-тестового з використанням індикаторної трубки на модельних розчинах переробки каталізатора ($s_r < 5\%$).

Ключові слова: паладій(II); похідні димеркаптотіопірону; сорбція; кольорометрія; індикаторний порошок індикаторна трубка; тест-визначення.

*Corresponding author: tel.: +380567765934; e-mail address: khudyakova@i.ua

© 2015 Oles Honchar Dnipropetrovsk National University
doi: 10.15421/081505

ИНДИКАТОРНЫЙ ПОРОШОК И ИНДИКАТОРНАЯ ТРУБКА НА ОСНОВЕ МЕТИЛКРЕМНИЕВОЙ КИСЛОТЫ С ИММОБИЛИЗОВАННЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ ДИМЕРКАПТОТИОПИРОНА ДЛЯ ЦВЕТОМЕТРИЧЕСКОГО И ТЕСТ-ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАЛЛАДИЯ(II)

Светлана Н. Худякова*, Федор А. Чмиленко

Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара, просп. Гагарина, 72,
Днепропетровск, 49010, Украина

Аннотация

Разработан новый гибридный органо-полимерный сорбент на основе метилкремниевой кислоты (МКК), модифицированной 3-метил(или 3-фенил)-2,6-димеркапто-1,4-тиопирином (H_2M или H_2F) и поливинилпирролидоном (ПВП), для селективного и чувствительного сорбционно-цветометрического или тест-определения микропримесей Pd(II). Определена сорбционная емкость модифицированных сорбентов МКК-ПВП- H_2M и МКК-ПВП- H_2F по Pd(II): 6.6 и 3.9 мг/г соответственно. Концентрация Pd(II) может быть оценена визуально индикаторной трубкой ($d = 0.4$ см, $m_{сорб.} = 0.10$ г, $V_{об.} = 0.2$ мл/мин) или цветометрическим методом в интервалах концентраций 0.01–16 мкг/мл или 1–45 мкг/мл для индикаторных порошков МКК-ПВП- H_2F или МКК-ПВП- H_2M с пределом обнаружения 0.005 мкг/мл или 0.1 мкг/мл соответственно. Правильность разработанных методик проверена методом «введено-найдено» при цветометрическом определении Pd(II) в образцах природной воды ($s_T \approx 8\%$) и визуальном тестом с использованием индикаторной трубки на модельных растворах переработки катализатора (s_T не превышает 5%).

Ключевые слова: палладий(II); производные димеркаптотиопириона; сорбция; цветометрия; индикаторный порошок; индикаторная трубка; тест-определение.

Вступ

Кількісне визначення вмісту благородних металів (БМ) у різних об'єктах зазвичай потребує їх відокремлення від схожих за хімічними властивостями макрокомпонентів (солей кольорових металів) та концентрування з подальшим визначенням гібридними чи комбінованими методами [1–3]. Найбільш чутливими до йонів БМ, включаючи Pd(II), є S-, N-вмісні сорбенти [4; 5], при цьому гібридні органо-мінеральні адсорбенти вважають найбільш привабливими що пов'язано з високими кінетичними характеристиками, можливістю регулювання властивостей шляхом варіювання природи іммобілізованого органічного ліганду [6]. Для іммобілізації використовують сульфуровмісні ліганди, похідні алкілмеркаптанів та тіосечовини [7–9]. У ході створення нових аналітичних систем за участю органічних реагентів необхідно враховувати, що всі компоненти, які беруть участь в аналітичній реакції, можуть впливати на аналітичні характеристики систем. Їх властивості залежать як від будови органічних реагентів, так і від умов їх застосування – наявності органічних розчинників або поверхнево-активних речовин тощо. При цьому завжди має місце супрамолекулярна система, а саме хімія молекулярних ансамблів та міжмолекулярних зв'язків [10].

У вирішенні питань аналітичного концентрування великими можливостями характеризують «on-line» та «off-line» системи, що включають динамічне концентрування

разом з інструментальним або візуальним детектуванням визначуваного компонента. Найбільш технічно простий є «off-line» варіант. При цьому інтерес являють прості, швидкі та дешеві методи отримання аналітичної інформації. Індикаторні трубки (ІТ), заповнені гідрофобними сорбентами з іммобілізованими хромоформними реагентами, дозволяють провести селективне концентрування мікродомішок компонента в динамічному режимі [11].

Ми раніше вже доводили ефективність методу динамічного концентрування, розділення Pd(II) та Pt(IV) з використанням паперових носіїв, модифікованих 3-метил-2,6-димеркапто-1,4-тіопирином (H_2M) [12]. Мікродомішки йонів Os(IV) сорбували метилсилікатною кислотою (МСК) з іммобілізованим H_2M [13]. Створення нових модифікованих сорбентів з використанням похідних димеркаптотіопіриону (ДТ) перспективне для розробки ефективних тест-систем експресного, чутливого та селективного визначення йонів БМ, включаючи Pd(II).

Метою нашої роботи є розробка індикаторного порошку та індикаторної трубки на основі МСК з іммобілізованими похідними ДТ для кольорометричного й тестового визначення Pd(II).

Результати та їх обговорення

Димеркаптотіопірони – двоосновні кислоти H_2R . На поведінку даних реагентів у водних розчинах істотно впливає кислотність, при цьому іонізація відбувається за схемою 1 [14].

Оскільки двічі депротоновані форми 3-метил-2,6-димеркапто-1,4-тіопіриону ($pK_1 = 4.19$,

$pK_2 = 5.89$, $pK_{pr.} = -2.3$) або 3-феніл-2,6-димеркапто-1,4-тіопіроу (H_2Ph) ($pK_1 = 4.50$, $pK_2 = 6.49$, $pK_{pr.} = 0.4$) не закріплюються на поверхні МСК, а в кислому середовищі реагент може випадати в осад, то модифікувати сорбент можна іммобілізацією з розчинів в органічних розчинниках, як це описано в [13]. З метою виключення токсичних органічних розчинників під час приготування реагенту-модифікатора можна застосовувати солюбілізатори. Так, для приготування в кислому середовищі розчинів ДТ зазвичай використовують оксиетильовані похідні алкілфенолів (препарати ОП-7 та ОП-10), полівінілпіролідон (ПВП). Згідно з [12] 10^{-3} – 10^{-5} М розчини H_2M , придатні для спектрофотометричного визначення в кислому середовищі, готували з додаванням ПВП з концентрацією 10^{-4} – 10^{-6} М.

Раніше було запропоновано застосовувати ПВП для модифікації водорозчинних силікатів [15; 16], а також було описано синтез гібридних сумішей ПВП– SiO_2 за золь-гель технологіями [17]. Це обумовило вибір складу суміші для отримання органо-полімерних сорбентів, які являють собою потрійні системи МСК–ПВП– H_2M та МСК–ПВП– H_2Ph .

Оптимізовано вміст ПВП у водних розчинах H_2M та H_2Ph для отримання твердофазного реагенту на основі МСК з оптимальною сорбційною ємністю. При цьому виявлено зміни в спектрах H_2M та H_2Ph за наявності в їх

розчинах ПВП. За концентрації ПВП $3 \cdot 10^{-7}$ М оптична густина $3 \cdot 10^{-5}$ М розчину H_2Ph була максимальною (рис. 1, крива 2), що пов'язано із солюбілізацією частинок реагенту. У разі створення 10-разового молярного надлишку ПВП відмічали зниження інтенсивності смуги світлопоглинання, при цьому λ_{max} зміщувалась у довгохвильову ділянку спектра на 30 нм для H_2Ph (рис. 1, крива 3), а у випадку H_2M – на 10 нм. Такі зміни в спектрах можуть свідчити про утворення певних адуктів даних реагентів з ПВП. Найбільш інтенсивне жовте забарвлення поверхні МСК відзначали після її контакту із сумішами, у яких концентрації H_2M або H_2Ph та ПВП є близькі.

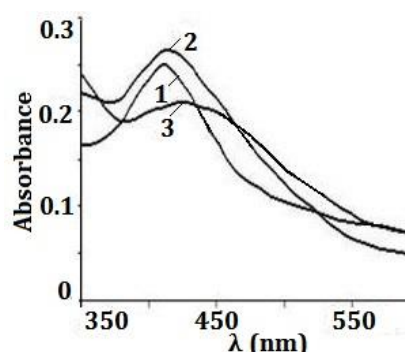
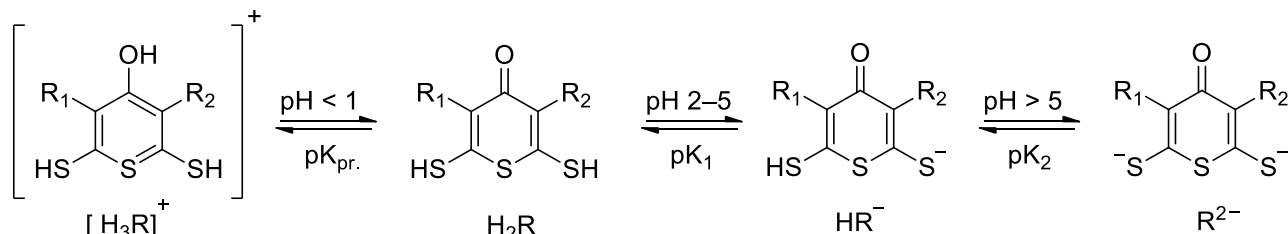


Fig. 1. Absorption spectra of $5 \cdot 10^{-5}$ M aqueous solution of the H_2Ph (1) and mixtures of H_2Ph -PVP with the different concentration of PVP ($mol \cdot L^{-1}$): $3 \cdot 10^{-7}$ (2); $5 \cdot 10^{-4}$ (3); pH 2; $l = 1$ cm

Рис. 1. Спектри поглинання $5 \cdot 10^{-5}$ М H_2Ph (1) та сумішей H_2Ph -ПВП з різною концентрацією ПВП (моль/л): $3 \cdot 10^{-7}$ (2); $5 \cdot 10^{-4}$ (3); pH 2; $l = 1$ см



Scheme 1. Protonated forms of dimercaptothiopyrone depending on pH of solution. R_1 and R_2 : H, CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , $COOH$, C_6H_5 and other substitutes

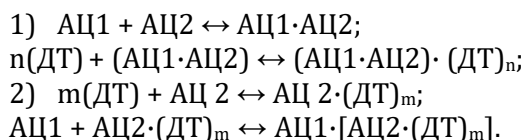
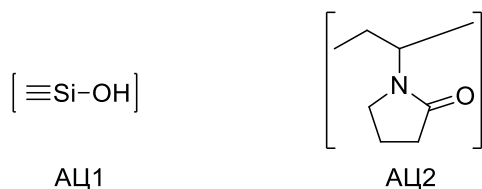
Схема 1. Іонізація димеркаптотіопіронів залежно від pH розчину. R_1 і R_2 : H, CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , $COOH$, C_6H_5 та інші замісники

Враховуючи особливості стану поверхні гідратованої МСК, згідно з [17] можна припустити можливість сорбції ПВП та міцне закріплення за рахунок утворення багатоцентрових водневих зв'язків між його активними центрами (АЦ2) та гідроксильними групами (АЦ1) на поверхні метилсилікатної матриці. При цьому має місце інтенсивна взаємодія сорбованих молекул води з доступними функціональними групами – активними центрами АЦ1 та АЦ2 компонентів систем. У нашому випадку не можна виключати

наявність конкуруючих процесів, а саме сорбцію ПВП, ДТ або адукту ПВП–ДТ на активних центрах МСК. При цьому процес модифікації можна подати в наведеному далі вигляді (схема 2).

Таким чином, у процесі іммобілізації ДТ згідно з описаним способом на поверхні МСК може утворюватися гібридна органо-полімерна система – супрамолекулярний адукт із трьох складових частин, пов'язаних між собою міжмолекулярними силами відповідно до [18]. Поверхню поліметилсилоксанової матриці в

даному випадку можна уявити як макромолекулу (надмолекулу) з великою кількістю гідроксигруп подібно до кремнезему [19]. При цьому ПВП може відігравати роль підкладки для адсорбційного закріплення гідрофобних частинок ДТ.



Scheme 2. Process of modification of MSA

Схема 2. Процеси, що відбуваються під час модифікації МСК

Оскільки МСК після обробки розчином-модифікатором ретельно промивали, то можна вважати, що з поверхні вихідної матриці видалено полімолекулярні шари і залишається моношар поверхневих агрегатів органічних сполук, стійких у водних розчинах. У широкому інтервалі кислотності (від 2 М H_2SO_4 до рН 3) не спостерігали вимивання ДТ з поверхні сорбенту.

Для розроблених сорбційних систем методом зворотного титрування з амперметричною індикацією кінцевої точки визначено максимальну сорбційну ємність МСК: за H_2M – 60.0, а за H_2F – 38.3 мкмоль/г. Максимальна сорбційна ємність модифікованих сорбентів за паладієм(II) становила 62.3 та 36.5 мкмоль/г відповідно.

У процесі сорбції Pd(II) індикаторним порошком МСК-ПВП- H_2M або МСК-ПВП- H_2F отримано ізотерми (рис. 2), вигляд яких свідчить про міцне зв'язування аналіту іммобілізованими реагентами, а їх сорбційна ємність щодо Pd(II) , визначена з горизонтальних ділянок ізотерм, становить 59.4 або 36.7 мкмоль/г відповідно. З урахуванням сорбційної ємності МСК за H_2M або H_2F можна зробити висновок, що в процесі сорбції утворюються поверхневі сполуки з молярним співвідношенням Pd(II) до H_2M або H_2F 1:1 на відміну від комплексоутворення в розчинах з надлишком реагенту: 1:3 – в 2 М H_2SO_4 , 1:2 – в умовах меншої кислотності. Зменшення кількості координованих молекул реагенту в продуктах взаємодії йона металу з іммобілізованим реагентом типове для

сорбентів різної природи, у тому числі для кремнеземів та ксерогелів [11; 20].

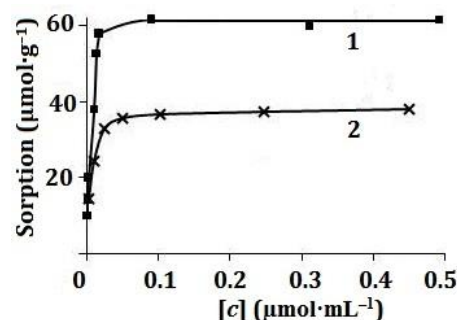


Fig. 2. The sorption isotherms of Pd(II) by the indicator powders of MSA-PVP- H_2M (1) and MSA-PVP- H_2Ph (2); $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; 10 min sorption time; weight of sorbent, 50 mg; 10 ml sample volume

Рис. 2. Ізотерми сорбції Pd(II) з сульфатного розчину модифікованими сорбентами МСК-ПВП- H_2M (1) та МСК-ПВП- H_2F (2); $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \text{ моль/л}$; $m_{\text{сорб.}} = 0.05 \text{ г}$; $V_{\text{проби}} = 10 \text{ мл}$

Сорбційне концентрування Pd(II) відбувалося в статичному режимі. Для детектування мікрокомпонента безпосередньо в забарвленій фазі МСК-ПВП- H_2M застосовували метод кольорометрії. Зображення зразків сорбенту, що контактували з розчинами комплексів Pd(II) , було проаналізовано за координатами кольору в системі RGB [20]. У разі визначення Pd(II) у фазі сорбенту градувальна залежність координати кольору від концентрації Pd(II) у певному інтервалі (Δc) добре лінеаризується в координатах прямої з величиною коефіцієнта кореляції (R^2), близької до 1. Відповідні рівняння наведено далі (табл. 1.)

Найчутливішою виявилася G-функція, графічну залежність якої і обрали для подальших визначень Pd(II) . Межа виявлення (c_{min}), яку розраховали за $3s$ -критерієм, становить 0.1 мкг/мл.

За результатами проведеного дослідження розроблено методику сорбційно кольорометричного визначення паладію(II) у воді. Методику перевірено методом «введено-знайдено» на зразку природної води. До 100 мл води було додано 0.21 мкг/мл Pd(II) , при цьому знайдено $0.23 \pm 0.02 \text{ мкг/мл}$ ($n = 5$, $P = 0.95$), $s_r = 0.08$.

Для динамічного концентрування Pd(II) та розробки тест-методу з використанням ІТ було обрано МСК-ПВП- H_2F , для якого сорбційна ємність за H_2F менша порівняно з H_2M . При цьому виходили з того, що зменшення концентрації іммобілізованого реагенту в індикаторному порошку обумовлює збільшення чутливості визначення [21].

Metrological characteristics of the calibration plots for colorimetric determination of Pd(II) on the sorbent MSA-PVP-H₂M

Таблиця 1

Метрологічні характеристики сорбційно-кольориметричного визначення Pd(II)					
The luminosity of the R, G, and B channels	Linear range, $\mu\text{g mL}^{-1}$	Regression equation $y = a + bc$		R^2	LOD, $\mu\text{g mL}^{-1}$
		a	b		
R	1–65	-0.58 ± 0.04	200.14 ± 0.13	0.995	0.5
G	1–45	-1.05 ± 0.07	118.23 ± 0.24	0.993	0.1
B	1–45	-0.26 ± 0.02	57.29 ± 0.12	0.999	1.0

Weight of the sorbent is 50 mg; 10 ml sample volume; n = 5, P = 0.95.

Примітка: маса сорбенту 0.05 г, об'єм проби 10 мл, n = 5, P = 0.95.

Один із підходів оптимізації умов динамічного сорбційного концентрування припускає побудову ізотерми сорбції в статичних умовах з метою визначення області лінійності для проведення динамічного експерименту; у вибраних умовах – побудова динамічної вихідної кривої [22].

У ході аналізу кінетичних кривих сорбції Pd(II) (рис. 3) з'ясовано, що зі збільшенням об'ємної швидкості пропускання розчину через шар сорбенту зменшується ефективність сорбційного вилучення Pd(II). Для різних початкових концентрацій Pd(II) встановлено незмінне значення так званої критичної об'ємної швидкості пропускання аналіту через ІТ ($V_{кр.} = 3.5$ мл/хв), вище за яку повністю виключено можливість формування адсорбційного полішару. Визначено, що оптимальна швидкість – $V_{об.} \leq 0.2$ мл/хв. За таких умов залишкова концентрація Pd(II), як видно з рис. 3, найменша, а $R \approx 100\%$.

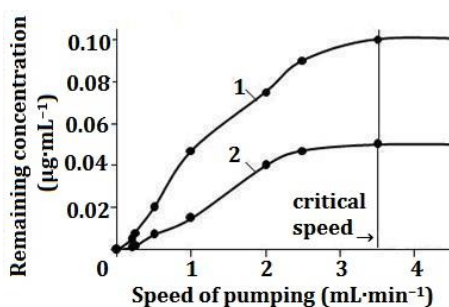


Fig. 3. Kinetic curves of sorption of Pd(II) on different speed of pumping of $0.10 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ (1) and $0.05 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ (2) of Pd(II) through the sorbent MSA-PVP-H₂Ph. Weight of the sorbent, 100 mg; 10 ml sample volume

Рис. 3. Залежність залишкової концентрації Pd(II) від швидкості пропускання його розчину з різною початковою концентрацією через шар сорбенту МСК-ПВП-Н₂Ф: 1 – 0.10 мкг/мл, 2 – 0.05 мкг/мл. $m_{сорб.} = 0.1$ г, об'єм проби 10 мл

У процесі побудови динамічних вихідних кривих сорбції Pd(II) через низьку залишкову концентрацію Pd(II) у розчині для отримання достовірних результатів використовували відносно високі початкові концентрації даного йона. Проте за фіксованої швидкості

пропускання ($V_{об.} = 0.2$ мл/хв) розчину Pd(II) через сорбент вихідні криві сорбції мають класичну форму (рис. 4), характерна особливість якої – наявність досить протяжної початкової ділянки нульової концентрації фільтрату на виході з ІТ [23].

Це свідчить про утворення досить міцного моношару продуктів твердофазної реакції практично по всій висоті (глибині) сорбенту.

Протяжність початкової ділянки на вихідній кривій сорбції можна описати деяким характерним для даної початкової концентрації аналіту часом t_0 , після чого концентрація Pd(II) у фільтраті починає збільшуватися і досягає величини, що дорівнює початковій концентрації. Очевидно, що появу фільтрату на виході з ІТ з такою концентрацією можна розглядати як сигнал завершення процесу сорбції.

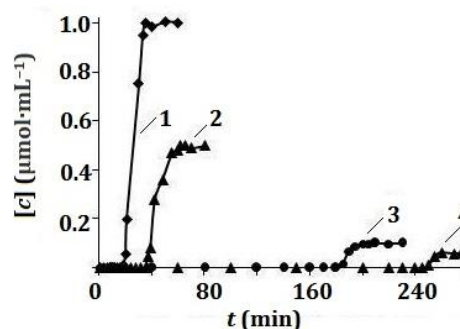


Fig. 4. The experimental breakthrough curves of sorption of Pd(II) on the indicator powder of MSA-PVP-H₂Ph at a pumping through the indicator tube of the solution of Pd(II) with a different initial concentration ($\mu\text{mol}\cdot\text{mL}^{-1}$): 1 – 1; 2 – 0.5; 3 – 0.1; 4 – 0.07. Speed of pumping, $0.2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; weight of the sorbent is 100 mg

Рис. 4. Вихідні криві сорбції Pd(II) на модифікованому сорбенті МСК-ПВП-Н₂Ф у ході пропускання через індикаторну трубку його розчину з різною початковою концентрацією (мкмоль/мл): 1 – 1; 2 – 0.5; 3 – 0.1; 4 – 0.07; $m_{сорб.} = 0.1$ г, $V_{об.} = 0.2$ мл/хв

Згідно з [23] експериментально отримана залежність величини t_0 від зворотної величини початкової концентрації $1/c$ добре апроксимується лінійною залежністю $t_0 = k/c$ (рис. 5), при цьому $k = 0.018$ моль·хв/л.

За інтервал часу t_0 від початку процесу сорбції всі йони Pd(II), розчин якого був прокачаний через ІТ, утримуються в сорбенті. З урахуванням $V_{об.} = 0.2$ мл/хв із даної лінійної залежності було визначено сорбційну ємність індикаторного порошку щодо Pd(II): $a = 36.0$ мкмоль/г, яка узгоджується з відповідною величиною, визначеною в процесі статичного концентрування.

Для вибору інтервалу визначуваних концентрацій Pd(II) враховували сорбційну ємність МСК-ПВП-Н₂Ф та встановлені особливості отриманих вихідних кривих сорбції Pd(II). Після пропускання оптимального об'єму аналіту, що містив від $1 \cdot 10^{-7}$ М до $1.5 \cdot 10^{-4}$ М Pd(II), зі швидкістю 0.2 мл/хв через ІТ, заповнену 100 мг сорбенту, реєстрували появу чіткої забарвленої реакційної зони довжиною від 2 до 18 мм відповідно. У процесі індикаторної реакції порошок змінював забарвлення з жовтого на коричневе.

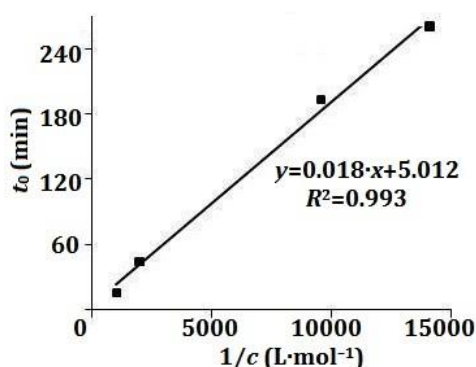


Fig. 5. Dependence of $t_0 = f(1/c)$ on the basis of the experimental breakthrough curves of sorption of Pd(II) with a different initial concentration in solution

Рис. 5. Залежність характерної величини t_0 від $1/c$ розчину Pd(II), отриманої на основі вихідних кривих сорбції йона з різною концентрацією

Важливо відзначити, що в процесі пропускання через шар сорбенту як малих (2.5–5 мл), так і великих об'ємів аналіту (до 300 мл) не спостерігали розмивання реакційної зони.

ІТ було використано для експресного візуального визначення концентрації Pd(II) у розчинах. Установлено, що впродовж 15–25 хв можна оцінити вміст Pd(II) за довжиною забарвленої зони порошку в трубці в інтервалі 0.01–16.0 мкг/мл.

Градувальний графік залежності довжини забарвленої зони (y , мм) від концентрації (x , мкг/мл) Pd(II) у межах вказаного інтервалу за $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ адекватно описує степенева функція: $y = 20.83x^{0.503}$ (2 М H₂SO₄), $R^2 = 0.993$, об'єм проби – 2.5 мл. Для визначення межі виявлення

встановлено, що в інтервалі концентрацій Pd(II) 0.01–0.50 мкг/мл дана залежність умовно лінеаризується в координатах прямої $y = f(\lg c)$: $y = (3.796 \pm 0.083)x + (9.804 \pm 0.027)$, $R^2 = 0.989$; c_{\min} , яку розраховали за 3s-критерієм, становить 0.005 мкг/мл за об'єму проби 2.5 мл.

Сорбції 0.1 мкг/мл Pd(II) та його визначенню за допомогою індикаторної трубки не заважає 10-кратний масовий надлишок Pt(IV) та 30-кратний Ag(I), а також надлишок інших металів (Me: Pd): Zn(II), Mn(II) – 10⁴; Fe(II, III), Co(II), Cd(II), Cr(III, VI), Ni(II) – 10³; Cu(II), Pb(II) – 500; Bi(III) – 5.

Розроблену тест-систему застосовано для експресного та селективного визначення паладію в модельних розчинах перероблення каталізатора (табл. 2). Отримані результати свідчать про хорошу відтворюваність розробленої тест-методики визначення Pd(II). Відносна похибка не перевищує 5%.

Table 2

Test-determination results of Pd(II) in model solutions of processing of catalyst (2.5 ml of sample volume; n = 5, P = 0.95)

Таблиця 2

Результати тест-визначення Pd(II) у модельних розчинах переробки каталізатора (об'єм проби 2.5 мл, n = 5, P = 0.95)

Added, $\mu\text{g} / 2.5 \text{ mL}$	Found of Pd(II), $(x_{\text{mid}} \pm \Delta)$, $\mu\text{g} / 2.5 \text{ mL}$	RSD(%)
Pd(II) (1), Pt(IV) (10), Fe(III) (10)	1.11 ± 0.05	3.8
Pd(II) (1), Ag(I) (1), Zn(II) (10)	1.03 ± 0.06	4.3

Експериментальна частина

Спектри поглинання розчинів H₂M, H₂Ф та їх сумішей з Pd(II) реєстрували на спектрофотометрі SPECORD M-40 (Німеччина), який застосовували і для вимірювання оптичної густини досліджуваних розчинів. Амперометричне титрування проводили в системі графітовий мікроелектрод – насичений каломельний електрод з використанням гальванометра М 2005.

Приблизно 0.01 М розчини H₂M та H₂Ф готували розчиненням ~ 0.19 або відповідно ~ 0.25 г препарату в 0.3 М розчині NaOH, повільно нагріваючи до 60°C, фільтрували через паперовий фільтр у колбу місткістю 100 мл та доводили об'єм до позначки розчином 0.3 М NaOH. Титр розчину встановлювали амперометрично за сіллю бісмуту(III). Для цього наважку Bi₂O₃ «ос.ч.» розчиняли в концентрованій HCl, випаровували з H₂SO₄ до появи білої пари, переносили в мірну колбу та доводили об'єм до позначки розчином 10%-ї

H₂SO₄. До аликвотної частини, що містила 1 мг/мл Ві(III), додавали 0.1 мл 1%-го розчину ОП-7, 10–15 мл ацетатного буферного розчину (рН 4.2) і титрували розчином 0.01 М Н₂М або Н₂Ф за потенціалу графітового електрода 0.7 В, вимірюючи струм окиснення продуктів реакції і титранту. Точка перетину фіксується за умов співвідношення Ві(III):Н₂Ф = 1:3.

Розчин солі паладію (0.01 М) готували розведенням наважки PdCl₂ (х.ч) у 0.1 М НСІ. Отриманий розчин стандартизували за допомогою Н₂М амперометричним титруванням, як описано вище. Точку перетину зафіксовано за співвідношення Pd(II):Н₂М = 1:2. Робочі розчини готували розведенням вихідного розчину бідистильованою водою перед експериментом.

Розчини полівінілпіролідону (M_r = 8000±2000, BASF, Німеччина) готували розчиненням певної наважки в бідистильованій воді.

Фармацевтичний препарат «Ентеросгель» з масовою часткою МСК 70% виробництва ЗАТ «Креома-фарм» (м. Київ) застосовували у вологому стані, при цьому брали наважку препарату з урахуванням вмісту основної речовини, який визначали після висушування гелю за 150°C до постійної маси.

Отримання твердофазного реагенту на основі МСК. У склянку місткістю 50 мл вносили 5 мл 5·10⁻³ М лужного розчину Н₂М або Н₂Ф, 0.5 мл розчину 2 М Н₂SO₄, 2.5 мл розчину 2.5·10⁻³ М ПВП, 2 мл розчину 0.05 М Н₂SO₄, а також 0.4–0.8 г вихідного гелю МСК та перемішували суміш на магнітній мішалці протягом 30 хв. Після цього суспензію переносили в центрифужну пробірку, центрифугували, відокремлювали сорбент від розчину, промивали розчином 0.05 М Н₂SO₄ до прозорого фільтрату та висушували сорбент за температури 40°C у сушильній шафі. Порошок з іммобілізованим Н₂М або Н₂Ф був забарвлений у жовтий колір, його зберігали в скляному бюксі в темному місці протягом двох місяців.

Сорбційну ємність МСК за реагентом-модифікатором встановлювали в умовах сорбції надлишку Ag(I) та кількісного визначення несорбованого йона методом зворотного титрування з амперометричною індикацією кінцевої точки титрування, оскільки в кислому середовищі Ag(I) утворює комплекси з молярним співвідношенням Ag(I):ДТ = 1:1. За матеріальним балансом розраховували сорбційну ємність МСК за Ag(I) Н₂М або Н₂Ф.

Сорбція Pd(II) індикаторними порошками МСК–ПВП–Н₂М та МСК–ПВП–Н₂Ф. З

урахуванням оптимальних умов сорбції Pd(II) [12] та сорбційної ємності МСК за Н₂М або Н₂Ф готували серію розчинів Pd(II) в інтервалі концентрацій 1·10⁻⁵ – 1·10⁻³ М на фоні 2 М Н₂SO₄. Сорбцію Pd(II) на сорбенті вивчали в статичному режимі. Для цього в склянку місткістю 50 мл вносили 10 мл розчину аналіту певної концентрації, 0.05 г індикаторного порошку та перемішували суміш на магнітній мішалці. Через 30 хв відокремлювали порошок центрифугуванням. У центрифугаті визначали залишкову концентрацію Pd(II) методом градувального графіка. Для цього 5 мл центрифугату поміщали в мірну колбу місткістю 10 мл, додавали 1 мл 1·10⁻³ М розчину Н₂М, 0.1 мл 1·10⁻⁴ М ПВП та доводили до позначки розчином 2 М Н₂SO₄. Світлопоглинання розчину комплексів Pd(II) з Н₂М вимірювали за 440 нм (рис. 6) у кюветі з l = 1 см щодо розчину, який не містив Pd(II).

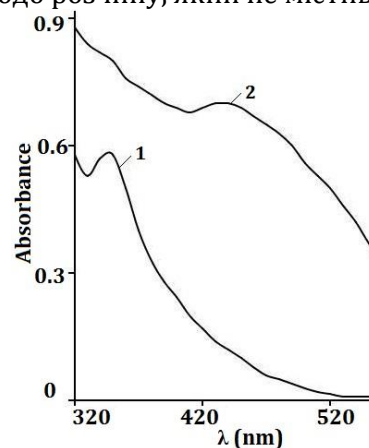


Fig. 6. Absorption spectra of aqueous solution of the Н₂М (1) and mixtures of Н₂М–PVP–Pd(II) (2). $c(\text{H}_2\text{M}) = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $c(\text{Pd}(\text{II})) = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $c(\text{PVP}) = 2 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $l = 1 \text{ cm}$

Рис. 6. Спектри поглинання водних розчинів Н₂М (1) та суміші Н₂М–ПВП–Pd(II) (2). $c(\text{H}_2\text{M}) = 2 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$; $c(\text{Pd}(\text{II})) = 1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$; $c(\text{ПВП}) = 2 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$; $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \text{ моль/л}$; $l = 1 \text{ см}$

Вміст Pd(II) у розчині після сорбції визначали амперометрично. Величину сорбції (a, моль/г) Pd(II) у фазі індикаторного порошку розраховували за формулою

$$a = (c - [c]) \cdot V / m,$$

де c та [c] – відповідно початкова та рівноважна (залишкова) концентрації Pd(II) у розчині, моль/л; V – об'єм розчину, л; m – маса сорбенту, г.

Побудова вихідних кривих сорбції Pd(II) у динамічних умовах. Розчини Pd(II) з концентрацією (0.05–1.0)·10⁻³ М пропускали через ІТ, що містила 0.1 г порошку МСК–ПВП–Н₂Ф, зі швидкістю 0.2 мл/хв. На виході з трубки фільтрат розчину збирали через

фіксовані проміжки часу (t) окремими порціями в мірні колби місткістю 10 мл та в кожній порції визначали залишкову концентрацію Pd(II) спектрофотометричним методом, як зазначено вище. За одержаними результатами будували динамічні вихідні криві сорбції. Процес сорбції вважали закінченим після того, як концентрація йонів Pd(II) у фільтраті досягала вихідної концентрації аналіту. За отриманими даними будували графік залежності $c_{\text{зал.}} = f(t)$.

Сорбційну ємність індикаторного порошку щодо Pd(II) розраховували згідно з [23] за формулою

$$a = V \cdot M \cdot k / m,$$

де V – швидкість пропускання розчину Pd(II) через сорбент, мл/хв; M – молекулярна маса Pd; m – маса сорбенту, г; k – параметр апроксимаційної лінійної залежності $t_0 = k/c$, моль·хв/л.

Кольорометрія. МСК–ПВП–Н₂М через 30 хв контакту з розчинами Pd(II) певної концентрації, як зазначено вище, кількісно відокремлювали від центрифугату. Через 5 хв вологий порошок, розміщений тонким шаром в аптечній упаковці від пігулок для надання зразкам однакової форми у вигляді кола діаметром 5 мм, фотографували з відстані 50 см дзеркальною фотокамерою Nikon D3200 (режим кольорового зображення з розширенням 6016×4000 dpi; 24-кратне збільшення з автоматичним коригуванням балансу білого). У ході фотографування варіювали потужність спалаху, час витримки та чутливість матриці (ISO). За допомогою графічного редактора Adobe Photoshop CS5 (версія 12.01) виділяли коло діаметром 5 мм на відсканованому зображенні для отримання середнього значення R-, G-, B-координат кольору, виконували команду “Image-Histogram” та зчитували середнє значення кожного з трьох каналів. Математичну обробку результатів здійснено в редакторі Origin.

Тест-метод з використанням ІТ. У скляну трубку (висота – 8 см, $d_{\text{внутр.}} = 0.4$ см) вносили модифіковану МСК, яку з одного кінця трубки закріплювали поруватим скляним матеріалом, що не перешкоджає проходженню розчину через кінцевий отвір трубки. Невеликими порціями 0.10 або 0.20 г МСК ущільнювали в трубці до тих пір, доки висота стовпчика не досягала 3 або 6 см відповідно. До вільного кінця ІТ приєднували медичний шприц (10 або 20 мл). Така конструкція відповідала пристрою В. Г. Амеліна [20].

У ході розробки методики тест-визначення Pd(II) певні об'єми розчину Pd(II) з концентрацією (c) в інтервалі 10^{-4} – 10^{-7} М вносили в шприц та прокачували через шар сорбенту. Протягом усього експерименту дотримувалися ламінарного режиму течії рідини в межах об'ємної швидкості від 0.1 до 5.0 мл/хв. Залишкову концентрацію Pd(II) у розчині на виході із шару сорбенту визначали методом спектрофотометрії за градувальним графіком або амперометричним титруванням.

Після пропускання аналіту через шар сорбенту фіксували довжину забарвленої зони модифікованої МСК. За отриманими даними будували залежність довжини реакційної забарвленої зони від логарифма концентрації Pd(II) в аналізованому розчині.

Методика визначення Pd(II) у природній воді. До 100 мл природної води (проба взята з р. Дніпро в районі Монастирського острова із дотриманням певних правил відбору поверхневих вод) вносили 21 мкг Pd(II), додавали розчин 2 М H₂SO₄ та в умовах помірного кип'ятіння пробу упарювали до 10 мл. Вносили 0.05 г індикаторного порошку МСК–ПВП–Н₂М та перемішували розчин на магнітній мішалці протягом 30 хв. Після цього суспензію переносили в центрифужну пробірку, кількісно відокремлювали сорбент центрифугуванням. Вологі зразки порошку розміщували в аптечній упаковці у формі кола діаметром 5 мм, фотографували та обробляли комп'ютерні файли зображення, як зазначено вище. За отриманими даними визначали вміст Pd(II) за рівнянням градувальної залежності для каналу G (табл. 2). З урахуванням попереднього концентрування розчинника під час випаровування визначали вміст Pd(II) у вихідній пробі об'ємом 100 мл.

Методика визначення Pd(II) у модельних розчинах переробки каталізатора. Для приготування модельних розчинів у мірні колби місткістю 25 мл вносили по 0.1 мл розчину Pd(II), до якого додавали по 1 мл розчинів Pt(IV), Fe(III) або Zn(II) та 0.1 мл Ag(I) з концентрацією 100 мкг/мл, доводили до позначки розчином 2 М H₂SO₄. Аліквотну частину розчину 2.5 мл вміщували в шприц та прокачували крізь шар сорбенту в ІТ зі швидкістю 0.2 мл/хв. Вимірювали міліметровою лінійкою (ГОСТ 17435-72) довжину забарвленої зони індикаторного порошку та за рівнянням градувального графіка визначали вміст Pd(II) у певній суміші.

Висновки

Знайдено умови стійкої іммобілізації H_2M та H_2F на метилсилікатній матриці із застосуванням модифікації полівінілпіролідом. Органо-полімерні сорбенти придатні для концентрування мікродошок Pd(II) та для їх кольорометричного або тест-визначення. Розробленим методикам характерні широкий інтервал визначення вмісту Pd(II), висока чутливість, зручність, простота застосування та висока селективність у ході аналізу складних технологічних та природних об'єктів.

Уперше показано, що для динамічного концентрування Pd(II) можна використовувати ІТ, наповнені порошком – гібридним органо-полімерним сорбентом на основі H_2F . Межа виявлення – 0.005 мкг/мл – зівставна з чутливістю, якої досягають у процесі застосування сучасних спектроскопічних методів. Порівняно з раніше запропонованою тест-методикою визначення Pd(II) на папері, яка ґрунтується на сорбції H_2M з хлороформного розчину [4], межа виявлення для Pd(II) у разі вимірювань за довжиною забарвленої реакційної зони нижча у 80 разів.

Бібліографічні посилання

- [1] Komendova-Vlasankova R. Determination of trace amounts of platinum group metals by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, after separation and preconcentration, in environmental samples / R. Komendova-Vlasankova // *Chemicke Listy*. – 2001. – Vol. 95, N 12. – P. 805–806.
- [2] Kovacheva P. Ion-exchange method for separation and concentration of platinum and palladium for analysis of environmental samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry / P. Kovacheva, R. Djingova // *Anal. Chim. Acta*. – 2002. – Vol. 464, N 1. – P. 7–13.
- [3] Interference-free determination of trace levels of gold and palladium in geological and metallurgical samples by flame atomic absorption spectrometry coupled with a flow injection on-line microcolumn preconcentration and separation system / P. Liu, Q. Pu, Q. Sun, Z. Su // *J. AOAC Internat*. – 2003. – Vol. 86, N 4. – P. 839–845.
- [4] Mokhodoeva O. B. Sorption preconcentration in combined methods for the determination of noble metals / O. B. Mokhodoeva, G. V. Myasoedova, I. V. Kubrakova // *J. of Anal. Chem*. – 2007. – Vol. 62, N 7. – P. 607–622.
- [5] Взаємодія платинових металів та ауруму (I, III) з іммобілізованим на кремнеземі дитизионом / О. А. Запорожець, Т. Є. Кеда, Ю. В. Потьомкіна [та ін.] // *Вопр. химии и хим. технологии*. – 2006. – N 6. – С. 13–17.
- [6] Зайцев В. Н. Комплексообразующие кремнеземы: синтез, строение привитого слоя и химия поверхности / В. Н. Зайцев. – Х. : Фолио, 1997. – 240 с.
- [7] Liu P. Synthesis of silica gel immobilized thiourea and its application to the on-line preconcentration and separation of silver, gold and palladium / P. Liu, Q. Pu, Z. Su // *Analyst*. – 2000. – Vol. 125. – P. 147–150.
- [8] Сорбция благородных металлов на силикагеле с ковалентно связанными с поверхностью дипропилдисульфидными группами / А. К. Трофимчук, Н. А. Дьяченко, А. В. Легенчук, В. Н. Лосев // *Укр. хим. журн*. – 2004. – Т. 70, N 1. – С. 34–37.
- [9] Зайцев В. М. Кремнезем с ковалентно закреплёнными группами пропилтиоетиламина как адсорбент для концентрирования ионов золота(III) та палладію(II) з хлоридних розчинів / В. М. Зайцев, О. П. Коноплицька, Г. М. Зайцева // *Методы и объекты хим. анализа*. – 2008. – Т. 3, N 2. – С. 178–184.
- [10] Дедков Ю. М. Направленное прогнозирование оптимального строения органических аналитических реагентов / Ю. М. Дедков // 18-й Менделеевский съезд: тез. докл. – М., 2007. – Т. 4. – С. 126.
- [11] Сорбционное концентрирование микрокомпонентов из растворов. Применение в неорганическом анализе / Ю. А. Золотов, Г. И. Цизин, С. Г. Дмитриенко, Е. И. Моросанова. М. : Наука, 2007. – 320 с.
- [12] Chmilenko F. A. Sorption preconcentration and separation of palladium(II) and platinum(IV) for visual test and densitometric determination / F. A. Chmilenko, S. N. Khudyakova // *J. of Anal. Chem*. – 2013. – Vol. 68, N 5. – P. 409–416.
- [13] Чмиленко Ф. О. Спектрофотометричне визначення Осмію після сорбції твердофазним метилдимеркаптотіопіроном у розчинах поглинання тетраоксиду / Ф. О. Чмиленко, С. М. Худякова, Л. О. Ключник // *Вопр. химии и хим. технологии*. – 2009. – N 2. – С. 101–103.
- [14] Аришкевич А. М. Димеркаптотіопіроны – новые аналитические реагенты, синтез, свойства, теория действия, применение в анализе : дис. ... д-ра хим. наук : 02.00.02 / А. М. Аришкевич. Д., 1975. – 346 с.
- [15] Ганчо А. В. Закономірності одержання полівінілпіролідон-силікатних матеріалів з водних розчинів / А. В. Ганчо, В. Є. Левицький // *Вісн. НУ «Львів. політехніка»*. Сер.: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2010. – N 667. – С. 448–451.
- [16] Shevchenko Yu. N. New silicon compounds – porous organosilicon matrices for technology and medicin / Yu. N. Shevchenko, B. M. Dushanin, N. I. Yashina // *Silicon for the chemical industry: book of abstracts of the Conference*. – Sandefjord, Norway, 1996. – P. 114–116.
- [17] Кулагина Г. С. Фазовая структура в органо-неорганических системах на основе гидрофильных полимеров и тетраметоксисилана : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.04 / Г. С. Кулагина. – М., 2007. – 166 с.
- [18] Лосев В. Н. Тест-системы для определения Cu, Fe, Co на основе дисперсных кремнеземов, модифицированных полигексаметиленгуанидином и сульфо-производными органических реагентов / В. Н. Лосев, С. Л. Дидух // *J. of Siberian Federal Univ. Chemistry*. – 2010. – Т. 3, N 1. – P. 64–72.
- [19] Лисичкина Г. В. Химия привитых поверхностных соединений / Г. В. Лисичкина. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2003. – 592 с.
- [20] Золотов Ю. А. Химические тест-методы / Ю. А. Золотов, В. М. Иванов, В. Г. Амелин. – М.: Едиториал УРСС, 2002. – 304 с.
- [21] 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, N 5. – С. 539–545.

- [22] Ковалев И. А. Выбор эффективного сорбента для динамического концентрирования тяжелых металлов из растворов / И. А. Ковалев, Н. М. Сорокина, Г. И. Цизин // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. – 2000. – Т. 41, N 5. – С. 309–314.
- [23] Киселева Л. А. Исследование сорбции ионов меди (2+) хитин-глюкановым комплексом грибов: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Л. А. Киселева. – Йошкар-Ола, 2004. – 156 с.
- ## References
- [1] Komendova-Vlasankova, R. (2001). Determination of trace amounts of platinum group metals by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, after separation and preconcentration, in environmental samples. *Chemické Listy*, 95(12), 805–806.
- [2] Kovacheva, P., & Djingova, R. (2002). Ion-exchange method for separation and concentration of platinum and palladium for analysis of environmental samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, 464(1), 7–13.
- [3] Liu, P., Pu, Q., Sun, Q., & Su, Z. (2003). Interference-free determination of trace levels of gold and palladium in geological and metallurgical samples by flame atomic absorption spectrometry coupled with a flow injection on-line microcolumn preconcentration and separation system. *J. AOAC Int.*, 86(4), 839–845.
- [4] Mokhodoeva, O. B., Myasoedova, G. V., & Kubrakova I. V. (2007). Sorption preconcentration in combined methods for the determination of noble metals. *J. of Anal. Chem.*, 62(7), 607–622. <http://dx.doi.org/10.1134/S1061934807070027>
- [5] Zaporozhets, O. A., Keda, T. Je., Pot'omkina, Ju. V., Levchenko, K. P., & Prytyka, I. V. (2006) [Interaction Cooperation of platinum metals and aurum (I, III) with immobilized of the ditizon on the silica]. *Voprosy khimii i khimicheskoi technologii – Issues of Chemistry and Chemical Technology*, (6), 13–17 (in Ukrainian).
- [6] Zaitsev, V. N. (1997). [Complexing silicas: synthesis, structure of implanted layer and chemistry of surface]. Kharkiv, Ukraine: Folio (in Ukrainian).
- [7] Liu, P., Pu, Q., & Su, Z. (2000). Synthesis of silica gel immobilized thiourea and its application to the on-line pre-concentration and separation of silver, gold and palladium. *Analyst*, 125, 147–150.
- [8] Trofymchuk, A. K., Djachenko, N. A., Legenchuk, A. V., & Losev, V. N. (2004). [Sorption of noble metals on silica-gel with covalently related to the surface by dipropylsulfide groups]. *Ukrainskii khicheskii zhurnal – Ukr. Chem. J.*, 70(1), 34–37 (in Russian).
- [9] Zaitsev, V. M., Konopliiska, O. P., & Zaitseva, G. M. (2008). [Silica with covalently immobilized groups of propylthioethyleamine as adsorbent for pre-concentration aurum(III) and palladium(II) ions from chlorhydric solutions]. *Metodi Ob'ekti Khim. Anal. – Methods Objects Chem. Anal.*, 3(2), 178–184 (in Ukrainian).
- [10] Dedkov, Ju. M. (2007). [Directed prognostication of optimal structure of organic analytical reagents]. *Book of abstracts 18th Mendeleev congress*, 4, 126 (in Russian).
- [11] Zolotov, Ju. A., Cizin, G. I., Dmitrienko, S. G., & Morosanova, E. I. (2007). [Sorption pre-concentration of trace component from solutions. Application is in an Inorganic Analysis]. Moscow, Russian Federation: Nauka (in Russian).
- [12] Chmilenko, F. A., & Khudyakova, S. N. (2013). Sorption pre-concentration and separation of palladium(II) and platinum(IV) for visual test and densitometric determination. *J. Anal. Chem.*, 68(5), 409–416. <http://dx.doi.org/10.7868/S004445021305006X>
- [13] Chmilenko, F. A., Khudyakova, S. N., & Kljuchnyk, L. O. (2009). [Spectrophotometric Determination of Osmium after the Persorption of Solid-phase Methylmercaptopyrrole in Solutions of Absorption of Tetraoxide]. *Voprosy khimii i khimicheskoi technologii – Issues of Chemistry and Chemical Technology*, (2), 101–103 (in Ukrainian).
- [14] Arishkevich, A. M. (1975). [Dimercaptothiopyrones – are new analytical reagents, synthesis, properties, theory of action, application in an analysis] (Unpublished habil. doctoral dissertation). Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipropetrovsk, Ukraine (in Russian).
- [15] Gancho, A. V., & Levyckyj, V. Je. (2010). [Regular occurrence of receipt of polyvinylpyrrolidone-silicate materials from water solutions]. *Visn. NU Lvivska politekhnika. Ser. Khimiia, tekhnolohiia rechovyn ta yikh zastosuvannia – Bull. of Lviv Polytechnic National University. Issues of Chemistry, and Technology of substances and their application*, (667), 448–451 (in Ukrainian).
- [16] Shevchenko, Yu. N., Dushanin, B. M., & Yashina, N. I. (1996). New silicon compounds – porous organosilicon matrices for technology and medicin. *Book of abstracts of the Conference «Silicon for the chemical industry»*, Sandefjord, Norway, 114–116.
- [17] Kulagina, G. S. (2007). [Phase structure in the organic-inorganic systems on the basis of hydrophilic polymers and of tetramethoxysilane] (Unpublished doctoral dissertation). Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry named after A. N. Frumkin, Moscow, Russian Federation (in Russian).
- [18] Losev, V. N., & Didukh, S. L. (2010). [Test-systems on the basis of dispersed silicas, modified with polyhexamethylene guanidine and sulfoderivatives of organic reagents for determination of Cu, Fe, Co]. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*, 3(1), 64–72 (in Russian).
- [19] Lisichkina, G. V. (2003). [Chemistry of instilled superficial connections]. Moscow, Russian Federation: FIZMATLIT (in Russian).
- [20] Zolotov, Yu. A., Ivanov, V. M., & Amelin, V. G. (2002). [Chemical Tests], Moscow, Russian Federation: Editorial URSS (in Russian).
- [21] Morosanova, E. I., Velikorodnyi, A. A., Nikulin I. V., Puganova, E. A., & Zolotov, Yu. A. (2000). Xerogels doped with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol and xylenol orange: indicator tubes and indicator powders for determining copper(II) and iron(III) in solution. *J. Anal. Chem.*, 55(5), 486–491. <http://dx.doi.org/10.1007/BF02757490>
- [22] Kovalev, Yu. A., Sorokyna, N. M., & Cyzyn, G. I. (2000). [Choice of effective sorbent for the dynamic concentration of heavy metals from solutions]. *Moscow Univ. Chem. Bull.*, 41(5), 309–314 (in Russian).
- [23] Kiseleva, L. A. (2004). [Research of persorption of Cu²⁺ by the chitin-glucone complex of mushrooms]. (Unpublished doctoral dissertation). Kazan Federal University, Joshkar-Ola, Russian Federation (in Russian).