

А. Р. Газизянова, Т. Н. Кропачева

## НОВЫЙ ПОДХОД К ПОЛУЧЕНИЮ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ СОРБЕНТОВ, СОДЕРЖАЩИХ ИМИНОДИАЦЕТАТНУЮ ГРУППУ

*Ключевые слова:* бемит, фосфоновый комплексон, химическое модифицирование поверхности, комплексообразующие сорбенты, сорбция ионов металлов.

Представлены результаты исследования химического модифицирования поверхности синтетического бемита ( $\gamma$ -AlO(OH)) фосфоновым комплексом - имино-N,N-диуксусной-N-метилена фосфоновой кислотой (ИДУМФ) с целью получения нового комплексообразующего материала, способного связывать ионы тяжелых металлов. Разработана методика простого одностадийного модифицирования бемита путем его обработки водным раствором ИДУМФ (pH 2, температура 20°C, время 6 ч). В ИК-спектре полученного ИДУМФ-бемита присутствуют полосы, характерные для фосфоновой  $-\text{PO}(\text{OH})_2$  (900–1300  $\text{cm}^{-1}$ ) и карбоксильной  $-\text{COOH}$  (1637  $\text{cm}^{-1}$  и 1386  $\text{cm}^{-1}$ ) групп. В результате модифицирования на поверхности бемита образуется плотное покрытие (0,61 ммоль/г или 1,5 групп/нм<sup>2</sup>), в котором «якорем» модификатора является фосфоновая группа ИДУМФ, а свободная иминодиацетатная группа проявляет комплексообразующие свойства. Установлено, что фосфоновое покрытие гидролитически стабильно при pH 2–7. Показано, что сорбция ионов металлов (Ni(II), Cu(II)) ИДУМФ-бемитом происходит в более кислой среде по сравнению с исходным бемитом (смещение pH<sub>50</sub> на 2–3 единицы). Ионы Cu(II) связываются с  $-\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$  группой закрепленной ИДУМФ сильнее, чем ионы Ni(II), аналогично тому, как это имеет место для комплексонов этих металлов с ИДУМФ в растворах. ИДУМФ-бемит может быть рекомендован в качестве нового эффективного материала для сорбционного извлечения и концентрирования ионов тяжелых металлов в статических условиях (время сорбции 60 мин). Разработанный метод закрепления иминодиацетатной группы с применением ИДУМФ может быть использован и по отношению к другим оксидным носителям.

А. R. Gazizyanova, T. N. Kropacheva

## A NEW APPROACH TO OBTAINING COMPLEXING SORBENTS CONTAINING IMINODIACETIC GROUP

*Keywords:* boehmite, phosphonic complexones, chemical surface modification, complexing sorbents, sorption of metals ions.

The results of the study of chemical modification of synthetic boehmite ( $\gamma$ -AlO(OH)) surface with phosphonic complexone - imino-N,N-diucetic-N-methylene phosphonic acid (PMIDA) to obtain a new complexing material capable of binding heavy metal ions are presented. The technique of simple one-step modification of boehmite by its treatment with aqueous solution of PMIDA (pH 2, temperature 20°C, time 6 h) was developed. The IR spectrum of the obtained PMIDA-boehmite shows bands characteristic of phosphonic  $-\text{PO}(\text{OH})_2$  (900–1300  $\text{cm}^{-1}$ ) and carboxyl  $-\text{COOH}$  (1637  $\text{cm}^{-1}$  and 1386  $\text{cm}^{-1}$ ) groups. As a result of modification, a dense coating (0.61 mmol/g or 1.5 groups/nm<sup>2</sup>) is formed on the surface of boehmite, in which the phosphonic group of PMIDA is the 'anchor' of the modifier, and the free iminodiacetate group shows complexing properties. The phosphonic coating was found to be hydrolytically stable at pH 2–7. It is shown that the sorption of metal ions (Ni(II), Cu(II)) by PMIDA-boehmite occurs in a more acidic environment compared to the original boehmite (shift of pH<sub>50</sub> by 2–3 units). Cu(II) ions bind to the  $-\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$  group of fixed PMIDA more strongly than Ni(II) ions, similarly to the case for complexonates of these metals with PMIDA in solutions. PMIDA-boehmite can be recommended as a new effective material for sorption extraction and concentration of heavy metal ions under static conditions (sorption time 60 min). The developed method of fixation of iminodiacetate group using PMIDA can also be used in relation to other oxide carriers.

### Введение

Гибридные материалы на основе неорганической подложки поверхностно модифицированной органическими соединениями, содержащими комплексообразующие группы находят широкое применение для сорбционного концентрирования и извлечения ионов металлов, для сорбционной очистки загрязненных ионами тяжелых металлов жидких сред, в качестве неподвижной фазы в комплексообразовательной хроматографии [1–4]. Типичными представителями таких материалов являются носители на основе оксидной подложки (SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) с привитыми группами полиаминополикарбоновых кислот, таких как иминодиуксусная кислота (ИДА), нитрилтриуксусная кислота (НТА), этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА), диэтилентриаминпентауксусная кислота

(ДТПА). В настоящее время на рынке представлен ряд промышленных сорбентов на основе привитых комплексонов (ИДА-SiO<sub>2</sub>, ЭДТА-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>, НТА-SiO<sub>2</sub>, ЭДТА-SiO<sub>2</sub>), выпускаемых компаниями «БиоХимМак», Bioclone Inc. CD Bioparticles и др.

Наиболее широко распространенным и изученным представителем таких сорбентов является диоксид кремния, модифицированный иминодиуксусной кислотой (ИДА-SiO<sub>2</sub>) [5–9]. Предпосылкой к синтезу и практическому использованию этого сорбента являлась хорошо известная способность иминодиацетатной группы  $-\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$  связывать ионы различных металлов в растворах с образованием устойчивых хелатных комплексов [10, 11]. В литературе подробно исследованы протолитические и комплексообразующие свойства привитой к

поверхности ИДА в сравнении с ИДА в растворах [4, 6]. Описаны многочисленные области практического применения ИДА-SiO<sub>2</sub>, такие как сорбционное концентрирование, разделение и извлечение ионов металлов из водных растворов, жидкостная комплексообразовательная хроматография [5, 7, 8, 9, 12]. Синтез ИДА-SiO<sub>2</sub> является трудоёмким процессом, основанным на методе двух/трех стадийной поверхностной сборки, путем аминирования SiO<sub>2</sub> и последующей обработки хлоруксусной кислотой [4,7] или хлор/йодметилирования SiO<sub>2</sub> и последующей реакции с иминодиацетатом/диэтилминодиацетатом натрия [5, 12].

Новым подходом к иммобилизации на оксидной поверхности иминодиацетатной группы может быть использование имино-N,N-диуксусной-N-метилфосфоновой кислоты (ИДУМФ), фосфоная группа которой является превосходным «якорем» по отношению к поверхности различных оксидов [13, 14]. Более простой синтез (однотайная реакция замещения поверхностных OH-групп оксидов на фосфоновую группу) в сочетании с прочностью привитого слоя делают предлагаемый подход весьма перспективным. В связи с этим, целью настоящей работы являлся синтез нового комплексообразующего сорбента на основе оксигидроксида алюминия  $\gamma$ -AlO(OH) (бемит), модифицированного ИДУМФ, и изучение его физико-химических свойств. Выбор бемита в качестве подложки был обусловлен возможностью его простого лабораторного синтеза, химической стабильностью, пористостью, большой удельной поверхностью и высокой концентрацией поверхностных OH-групп, необходимых для модифицирования.

### Экспериментальная часть

Раствор ИДУМФ готовили растворением препарата (продукт 477826, Sigma-Aldrich) в дистиллированной воде. Растворы солей металлов были получены растворением Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (х.ч.) и Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O (х.ч.) в дистиллированной воде. Точная концентрация растворов определялась путем титрования раствором ЭДТА. Синтез мелкодисперсного оксигидроксида алюминия  $\gamma$ -AlO(OH) – бемита был проведен методом щелочного гидролиза соли Al(III) в соответствии с [15]. Химическое модифицирование поверхности бемита было проведено путем обработки раствором ИДУМФ с концентрацией 1 ммоль на 1 г бемита при pH 2 в течение 6 ч при температуре 20°C. Далее образец был отфильтрован, промыт дистиллированной водой и высушен на воздухе при 60°C в течение 2 ч. Содержание ИДУМФ на поверхности проведено на основе элементного анализа на углерод на CHNS/O анализаторе «Flash 2000» («Thermo Scientific», США).

Стабильность привитого комплексона определялась путем обработки ИДУМФ-бемита водными растворами HNO<sub>3</sub>/KOH в течение 2 ч при температуре 20°C.

Для исследования кинетики сорбции ионов Cu(II) проводилось измерение потенциала с помощью медь-

селективного электрода марки Элит-227 в растворе в процессе сорбции. Для этого в раствор Cu(II) с начальной концентрацией 0,1 ммоль/дм<sup>3</sup> и с заданным исходным значением pH~7 в присутствии фонового электролита I=0,1 моль/дм<sup>3</sup> (KNO<sub>3</sub>) были добавлены навески сорбента в количестве 1 г/дм<sup>3</sup> и были зафиксированы изменения потенциала ИСЭ в течение 150 мин при непрерывном перемешивании раствора (температура 20±1°C). С учетом калибровочной зависимости (потенциал мель-селективного электрода - pCu), значения потенциала были пересчитаны на концентрацию Cu(II) в растворе в процессе сорбции.

Сорбция ионов Ni(II) и Cu(II) при I=0,1 моль/дм<sup>3</sup> (KNO<sub>3</sub>) и температуре 20±1°C изучалась как это описано в [15, 16]. Остаточную концентрацию ионов металлов в растворе определяли спектрофотометрическим методом (образование окрашенного соединения Cu(II) с диэтилдитиокарбаматом, Ni(II) с пиридилазорезорцином).

Статическая сорбционная емкость сорбентов по ионам Cu(II) определена на основе изотерм сорбции при варьировании концентрации металла в исходном растворе (0,1–5,0 ммоль/дм<sup>3</sup>) при равновесном pH 4,0–5,0 и времени сорбции 2 ч.

ИК-спектры полученных материалов снимались на ИК-Фурье спектрометре ФСМ-2201 в диапазоне частот 400–4000 см<sup>-1</sup> (шаг 2 см<sup>-1</sup>) в таблетках KBr (1:250).

### Результаты и их обсуждение

Бемит был получен путем осаждения аморфного гидроксида алюминия из раствора Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> с последующим терморазложением осадка по схеме: Al(OH)<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O →  $\alpha$ -Al(OH)<sub>3</sub> →  $\gamma$ -Al(OH)<sub>3</sub> →  $\gamma$ -AlO(OH). Результаты РФА показывают, что кристаллографические параметры полученного образца соответствует структуре бемита. Наблюдаемое уширение дифракционных пиков и изменение в соотношении их интенсивностей, указывает на то, что в ходе синтеза образуется высокодисперсный бемит (псевдобемит, нанобемит) [16, 17]. Синтезированный бемит имеет высокую удельную поверхность (250 м<sup>2</sup>/г) и мезопористую структуру [16].

Модифицирование поверхности бемита ИДУМФ является несложным однотайным синтезом, протекающим в мягких условиях, что значительно проще, чем закрепление ИДА на поверхности кремнезема. По результатам элементного анализа на углерод (3,66 % C) плотность прививки ИДУМФ на бемите составляет 0,61 ммоль/г (1,5 групп/нм<sup>2</sup>), что выше, чем концентрация ИДА-групп на кремнеземе (ИДА-SiO<sub>2</sub>) (0,16 ммоль/г [18], 0,11 ммоль/г [6], 0,2 ммоль/г [19], 0,15 ммоль/г [20], 0,08–0,60 ммоль/г [7]).

Изучение гидролитической стабильности ИДУМФ на бемите показало, что после обработки в течение 2 ч водными растворами с pH 2–9 (в конце обработки pH 3–7) степень десорбции не превышает 2 %. При увеличении pH среды (исходный раствор с pH 10–12, равновесный раствор с pH 7,3–9,5)

десорбция ИДУМФ возрастает до 35 %. Таким образом, фосфоное покрытие на бемите остается гидролитически стойким в диапазоне равновесных значений pH от 2 до 7. Аналогичную нестабильность при  $\text{pH} > 7$  демонстрирует и ИДА-SiO<sub>2</sub> вследствие щелочного растворения подложки [4, 5].

В ИК-спектре ИДУМФ-бемита, по сравнению с бемитом, наблюдается усиление поглощения в области колебаний фосфоновой (900–1300 см<sup>-1</sup>) и карбоксильной групп (рис. 1). В то время как в спектре незакрепленного комплекса полоса –COOH группы располагается при 1737 см<sup>-1</sup>, для ИДУМФ на поверхности она расщепляется на две полосы при 1637 см<sup>-1</sup> и 1386 см<sup>-1</sup>, относящиеся к ассиметричным и симметричным, соответственно, валентным колебаниям –COO<sup>-</sup>-группы. Аналогичное расщепление наблюдалось ранее и при закреплении ИДУМФ на поверхности магнетита [21–23].

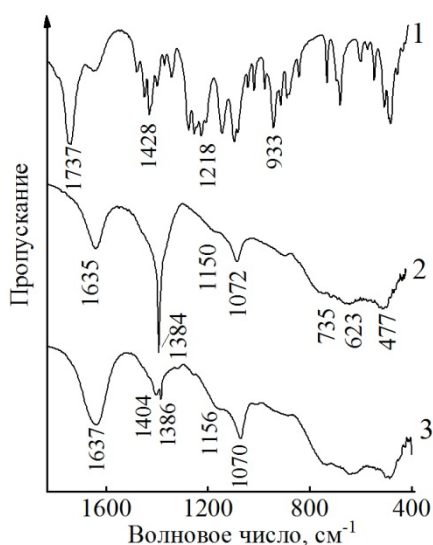


Рис. 1 – ИК-спектры ИДУМФ (1), бемита (2), ИДУМФ-бемита (3)

Fig. 1 – IR spectra of PMIDA (1), boehmite (2), PMIDA-boehmite (3)

Скорость установления сорбционного равновесия с участием комплексообразующих носителей является важным аспектом их практического применения. Как видно из рис. 2, сорбционное равновесие с участием ионов Cu(II) на бемите и ИДУМФ-бемите достигается за 60 мин. Кинетика сорбция ионов Cu(II) была описана уравнениями формальной химической кинетики, рассматривающей сорбцию как реакцию псевдо-первого (модель Лагергрена) и псевдо-второго порядков (модель Хо и Маккей) (рис. 2). Полученные сорбционные кривые могут быть хорошо аппроксимированы ( $R^2=0,99$ ) кинетическим уравнением псевдо-первого порядка с константой скорости  $k_1=0,052\pm 0,001 \text{ мин}^{-1}$  (бемит) и  $k_1=0,057\pm 0,001 \text{ мин}^{-1}$  (ИДУМФ-бемит).

Описание кинетики сорбции уравнениями формальной химической кинетики не позволяет установить вклад диффузии и химической реакции в общую скорость сорбционного процесса. Наблюдаемая нами невысокая скорость сорбционного процесса, одинаковая для бемита и ИДУМФ-бемита,

связана не с медленной химической реакцией комплексообразования на поверхности, а с диффузионными ограничениями при использовании высокодисперсного узкопористого (диаметр пор 4–6 нм) сорбента.

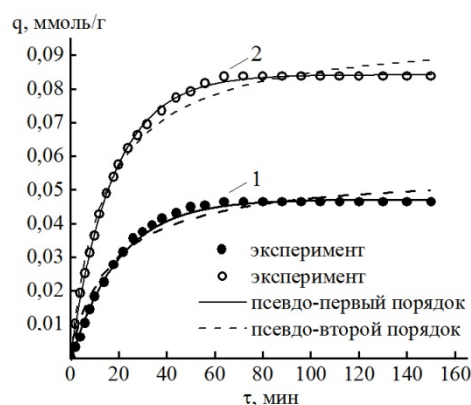


Рис. 2 – Кинетическая кривая сорбции Cu(II) на бемите (1), ИДУМФ-бемите (2).  $C_{\text{Cu(II)}} = 0,1 \text{ ммоль/дм}^3$ ,  $C_{\text{сорбент}} = 1 \text{ г/дм}^3$ ,  $\text{pH}_{\text{исх/равн}} 7,3/6,0$  (1),  $\text{pH}_{\text{исх/равн}} 7,2/5,0$  (2)

Fig. 2 – Kinetic curve of Cu(II) sorption on boehmite (1), PMIDA-boehmite (2).  $C_{\text{Cu(II)}} = 0,1 \text{ mmol/dm}^3$ ,  $C_{\text{сорбент}} = 1 \text{ g/dm}^3$ ,  $\text{pH}_{\text{initial/equilibrium}} 7,3/6,0$  (1),  $\text{pH}_{\text{initial/equilibrium}} 7,2/5,0$  (2)

Определяющим фактором, влияющим на сорбционные свойства комплексообразующих носителей, является кислотность среды. Изучение сорбции ионов Ni(II) и Cu(II) на исходном бемите и ИДУМФ-бемите показало увеличение степени извлечения с ростом pH (рис. 3). Аналогичное повышение сорбции ионов Cu(II), Ni(II) и др. на ИДА-SiO<sub>2</sub> наблюдали авторы [4, 5, 8, 20].

Согласно современным представлениям, связывание ионов металлов комплексообразующими носителями, следует рассматривать как комплексообразование в фазе сорбента [3, 4, 24, 25]. Сорбция ионов Cu(II) и Ni(II) на ИДУМФ-бемите происходит в значительно более кислой среде по сравнению с исходным бемитом, что отражается на значениях pH, соответствующих 50% сорбции ( $\text{pH}_{50}$ ) (табл. 1).

Смещение  $\text{pH}_{50}$  в сторону значительно более низких значений pH свидетельствует об усилении взаимодействия ионов металлов с модифицированной поверхностью, содержащей вместо гидроксо-групп иминодиацетатные группы. Прочное связывание ИДУМФ с поверхностью бемита происходит за счет фосфоновой группы, а слабо взаимодействующая с поверхностью иминодиацетатная группа может принимать участие в связывании ионов металлов.

Ионы Cu(II) связываются с иминодиацетатными группами закрепленной ИДУМФ сильнее, чем ионы Ni(II), аналогично тому, как это имеет место для комплексонов этих металлов с ИДУМФ в растворах (для комплекса состава  $\text{ML}^{2-}$  константы устойчивости для Cu(II)  $\lg K = 15,3$ , для Ni(II)  $\lg K = 13,2$  [26]).

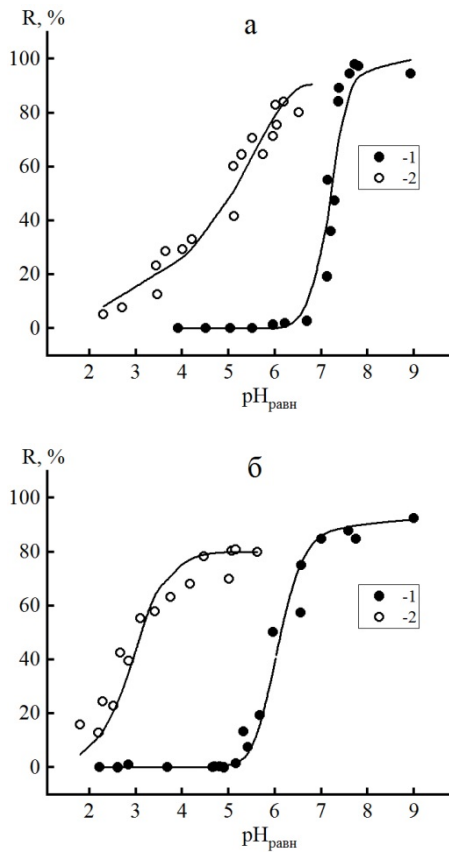


Рис. 3 – Зависимость степени сорбции ионов Ni(II) (а) и Cu(II) (б) на бемите (1), ИДУМФ-бемите (2) от кислотности среды.  
 $C_{M(II)} = 0,1 \text{ ммоль/дм}^3$ ,  $C_{\text{сорбент}} = 1 \text{ г/дм}^3$

Fig. 3 – Dependence of Ni(II) (a) and Cu(II) (b) sorption onto boehmite (1), PMIDA-boehmite (2) on solution acidity.

$C_{M(II)} = 0,1 \text{ mmol/dm}^3$ ,  $C_{\text{sorbent}} = 1 \text{ g/dm}^3$

Сорбционная емкость (СЕ) ИДУМФ-бемита по ионам Cu(II) при pH 4–5 составляет 1,2 ммоль/г, что сопоставимо с данными для ИДА-SiO<sub>2</sub>: 0,3–0,4 ммоль/г (Cu(II), Pb(II), Ni(II)) [8], 1,23 ммоль/г (Cu(II)) [27], 0,63–1,1 ммоль/г (Co(II), Ni(II), Cu(II)) [5].

Таблица 1 – Значения pH<sub>50</sub> для различных сорбционных систем

Table 1 – pH<sub>50</sub> values for various sorption systems

Сорбент	Поверхностные группы	Ni(II)	Cu(II)
Бемит		7,2	6,1
ИДУМФ-бемит		5,1	3,2

Механизм связывания ионов металлов с поверхностью ИДУМФ-бемита вероятно аналогичен

тому, который описан авторами для ИДА-SiO<sub>2</sub> [5, 12, 18]. Поверхностный комплекс образуется за счет замыкания двух пятичленных металлоциклов с участием атомов кислорода двух карбоксильных групп и депротонированного атома азота (рис.4).

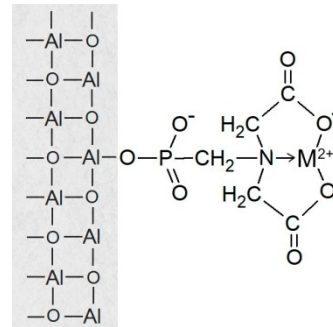


Рис. 4 – Предполагаемая схема связывания иона металла с поверхностью ИДУМФ-бемита

Fig. 4 – Proposed scheme for the binding of a metal ion to the surface of PMIDA-boehmite

Сравнение свойств полученного носителя на основе ИДУМФ на поверхности бемита с аналогичными сорбентами на основе силикагеля (табл. 2) показывает, что по многим характеристикам эти сорбенты сопоставимы друг с другом.

Таблица 2 – Сравнительная характеристика сорбентов на основе закрепленной иминодиацетатной группы

Table 2 – Comparative characteristics of sorbents based on the fixed iminodiacetic group

Сорбент	ИДА-SiO <sub>2</sub> [4, 5, 20, 24]	ИДУМФ-бемит
Удельная поверхность (м <sup>2</sup> /г)	100–350	250*
Диаметр пор (нм)	10–30	4*
Объем пор (см <sup>3</sup> /г)	0,8–1	0,12*
Размер частиц (мкм)	от 5–7 до 50–100	2–4*
Концентрация привитых групп, (ммоль/г)	0,08–0,2	0,61
Гидролитическая устойчивость (pH)	2–8	2–7
Сорбционная емкость (ммоль/г) (по Cu(II))	1,0–1,3	1,2
Время установления сорбционного равновесия	от 1–10 мин до 24 ч	60 мин
Кислотность среды, необходимая для сорбции ионов (pH)	1–2 (для Cu(II)) 2,5–3 (для Ni(II))	2–4 (для Cu(II)) 4–6 (для Ni(II))

\* Бемит

ИДУМФ-бемит может эффективно использоваться для сорбционного концентрирования и извлечения ионов тяжелых металлов (Cu(II), Ni(II)) в условиях слабокислой

реакции среды, что исключает протекание реакции гидролиза ионов металлов. Однако, ввиду медленного установления сорбционного равновесия, такое концентрирование можно проводить только в статических условиях. Концентрирование и разделение в динамических условиях (концентрирующие патроны, жидкостная хроматография) требует изменения текстуры подложки для связывания ИДУМФ в направлении увеличения размера пор и размера частиц оксидного носителя.

Полученные результаты показывают возможность простого одностадийного синтеза с использованием имино-N,N-диуксусной-N-метилфосфоновой кислоты, приводящего к закреплению комплексообразующей иминодиацетатной группы на поверхности оксидного носителя. Причем, в качестве носителя могут с успехом применяться не только бемит, но и оксиды других металлов (железо, титан), поскольку они также легко подвергаются химическому модифицированию различными фосфовыми кислотами.

### Литература

1. П.В. Нестеренко, А.Ф. Джонс, Б. Полл, *Высокоэффективная комплексообразовательная хроматография ионов металлов*. Техносфера, Москва, 2013. 311 с.
2. Ю.А. Золотов, Г.И. Цизин, С.Г. Дмитриенко, Е.И. Моросанова, *Сорбционное концентрирование микрокомпонентов из растворов: применение в неорганическом анализе*. Наука, Москва, 2007. 320 с.
3. Г.В. Лисичкин, А.Ю. Фадеев, А.А. Сердан, П.Н. Нестеренко, П.Г. Мингалев, Д.Б. Фурман, *Химия привитых поверхностных соединений*. Физматлит, Москва, 2003. 592 с.
4. Г.В. Лисичкин, Г.В. Кудрявцев, А.А. Сердан, С.М. Староверов, А.Я. Юффа, *Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии*. Химия, Москва, 1986. 248 с.
5. I.M. El-Nahhal, F.R. Zaggout, M.A. Nassar, N.M. El-Ashgar, J. Maquet, F. Babonneau, M.M. Chehimi, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **28**, 255–265 (2003).
6. Ю.В. Холин, Ю.В. Шабеева, И.В. Христенко, *Журн. прикл. химии*, **71**, 3, 394–399 (1998).
7. П.Н. Нестеренко, О.А. Шпигун, *Коорд. хим.*, **28**, 10, 772–782 (2002).
8. T.M. Suzuki, O. Itabashi, T. Goto, T. Yokoyama, T. Kimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **60**, 8, 2839–2842 (1987).
9. A.I. Elefterov, S.N. Nosal, P.N. Nesterenko, O.A. Shpigun, *Analyst.*, **119**, 6, 1329–1332 (1994).
10. Н.М. Дятлова, В.Я. Темкина, К.И. Попов, *Комплексоны и комплексоны металлов*. Химия, Москва, 1988. 544 с.
11. K. Popov, H. Rönkkömäki, L.H.J. Lajunen, *Pure Appl. Chem.*, **73**, 10, 1641–1677 (2001).
12. Н.В. Лакиза, Л.К. Неудачина, Ю.Г. Ятлук, М.А. Багрецова, Ю.А. Скорик, *Аналитика и контроль*, **9**, 4, 391–398 (2005).
13. C. Queffelec, M. Petit, P. Janvier, D.A. Knight, B. Bujoli, *Chem.Rev.*, **112**, 7, 3777–3807 (2012).
14. A. Vioux, J. Le Bideau, P.H. Mutin, D. Leclercq, *Top. Curr. Chem.*, **232**, 145–174 (2004).
15. Т.Н. Кропачева, А.Р. Газизянова, Ф.З. Гильмутдинов, *Журн. неорган. химии*, **65**, 8, 1044–1054 (2020).
16. Т.Н. Кропачева, А.Р. Газизянова, В.И. Корнев, *Журн. неорган. химии*, **67**, 2, 156–167 (2022).
17. А.Р. Газизянова, Т.Н. Кропачева, *Вестник технол. ун-та.*, **21**, 12, 10–14 (2018).
18. A. Carreño, E. Schott, X. Zarate, J.M. Manriquez, J.C. Vega, M. Mardones, A.H. Cowley, I. Chavez, J.P. Hinestroza, R. Arratia-Perez, *Chem. Pap.*, **71**, 1019–1030 (2017).
19. Т.И. Тихомирова, М.В. Кuznetsov, В.И. Fadeeva, В.М. Ivanov, *J. Anal. Chem.*, **55**, 8, 732–736 (2000).
20. Г.В. Кудрявцев, Г.В. Лисичкин, В.М. Иванов, *Журн. аналит. химии*, **39**, 1, 22–32 (1983).
21. A.M. Demin, A.V. Mekhaev, A.A. Esin, D.K. Kuznetsov, P.S. Zelenovskiy, V.Y. Shur, V.P. Krasnov, *Appl. Surf. Sci.*, **440**, 1196–1203 (2018).
22. S.K. Sahu, A. Chakrabarty, D. Bhattacharya, S.K. Ghosh, P. Pramanik, *J. Nanoparticle Res.*, **13**, 6, 2475–2484 (2011).
23. M. Das, D. Mishra, P. Dhak, S. Gupta, T.K. Maiti, A. Basak, P. Pramanik, *Small.*, **5**, 24, 2883–2893 (2009).
24. Т.И. Тихомирова, П.Н. Нестеренко, *Коорд. хим.*, **48**, 10, 615–624 (2022).
25. Л.С. Костенко, С.А. Ахмедов, В.Н. Зайцев, *Методы и объекты химич. анализа*, **1**, 2, 116–122 (2006).
26. K. Sawada, W. Duan, M. Ono, K. Satoh, *J. Chem. Soc., Dalton trans.*, **6**, 919–924 (2000).
27. E. Repo, J.K. Warchol, A. Bhatnagar, A. Mudhoo, M. Sillanpää, *Water Res.*, **47**, 14, 4812–4832 (2013).

### References

1. P.V. Nesterenko, A.F. Jones, B. Poll, *High-performance complexation chromatography of metal ions*. Technosphere, Moscow, 2013. 311 p.
2. Yu.A. Zolotov, G.I. Tsizin, S.G. Dmitrienko, E.I. Morosanova, *Sorption concentration of microcomponents from solutions: application in inorganic analysis*. Nauka, Moscow, 2007. 320 p.
3. G.V. Lisichkin, A.Yu. Fadeev, A.A. Serdan, P.N. Nesterenko, P.G. Mingalev, D.B. Furman, *Chemistry of grafted surface compounds*. Fizmatlit, Moscow, 2003. 592 p.
4. G.V. Lisichkin, G.V. Kudryavtsev, A.A. Serdan, S.M. Staroverov, A.Y. Yuffa, *Modified silica in sorption, catalysis and chromatography*. Khimiya, Moscow, 1986. 248 p.
5. I.M. El-Nahhal, F.R. Zaggout, M.A. Nassar, N.M. El-Ashgar, J. Maquet, F. Babonneau, M.M. Chehimi, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **28**, 255–265 (2003).
6. Y.V. Kholin, Y.V. Shabaeva, I.V. Khristenko, *Journ. of Applied Chemistry*, **71**, 3, 394–399 (1998).
7. P.N. Nesterenko, O.A. Shpigun, *Coord. chem.* **28**, 10, 772–782 (2002).
8. T.M. Suzuki, O. Itabashi, T. Goto, T. Yokoyama, T. Kimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **60**, 8, 2839–2842 (1987).
9. A.I. Elefterov, S.N. Nosal, P.N. Nesterenko, O.A. Shpigun, *Analyst.*, **119**, 6, 1329–1332 (1994).
10. N.M. Dyatlova, V.Y. Temkina, K.I. Popov, *Metal complexes and complexonates*. Chemistry, Moscow, 1988. 544 p.
11. K. Popov, H. Rönkkömäki, L.H.J. Lajunen, *Pure Appl. Chem.*, **73**, 10, 1641–1677 (2001).
12. N.V. Lakiza, L.K. Neudachina, Y.G. Yatluk, M.A. Bagretsova, Y.A. Skorik, *Analitika i Kontrol*, **9**, 4, 391–398 (2005).
13. C. Queffelec, M. Petit, P. Janvier, D.A. Knight, B. Bujoli, *Chem.Rev.* **112**, 7, 3777–3807 (2012).
14. A. Vioux, J. Le Bideau, P. H. Mutin, D. Leclercq, *Top. Curr. Chem.*, **232**, 145–174 (2004).
15. T.N. Kropacheva, A.R. Gazizyanova, F.Z. Gilmudinov, *Journal of Inorganic Chemistry*, **65**, 8, 1044–1054 (2020).

16. T.N. Kropacheva, A.R. Gazizyanova, V.I. Kornev, *Journal of Inorganic Chemistry*, **67**, 2, 156-167 (2022).
17. A.R. Gazizyanova, T.N. Kropacheva, *Herald of Technological University*, **21**, 12, 10-14 (2018).
18. A. Carreño, E. Schott, X. Zarate, J.M. Manriquez, J.C. Vega, M. Mardones, A.H. Cowley, I. Chavez, J. P. Hinestroza, R. Arratia-Perez, *Chem. Pap.*, **71**, 1019-1030 (2017).
19. T.I. Tikhomirova, M.V. Kuznetsov, V.I. Fadeeva, V.M. Ivanov, *J. Anal. Chem.*, **55**, 8, 732-736 (2000).
20. G.V. Kudryavtsev, G.V. Lisichkin, V.M. Ivanov, *Journ. of Analytical Chemistry*, **39**, 1, 22-32 (1983).
21. A.M. Demin, A.V. Mekhaev, A.A. Esin, D.K. Kuznetsov, P.S. Zelenovskiy, V.Y. Shur, V.P. Krasnov, *Appl. Surf. Sci.*, **440**, 1196-1203 (2018).
22. S.K. Sahu, A. Chakrabarty, D. Bhattacharya, S.K. Ghosh, P. Pramanik, *J. Nanoparticle Res.*, **13**, 6, 2475-2484 (2011).
23. M. Das, D. Mishra, P. Dhak, S. Gupta, T.K. Maiti, A. Basak, and P. Pramanik, *Small*, **5**, 24, 2883-2893 (2009).
24. T.I. Tikhomirova, P.N. Nesterenko, *Coord. chem.* **48**, 10, 615-624 (2022).
25. L.S. Kostenko, S.A. Akhmedov, V.N. Zaitsev, *Methods and objects of chemical analysis*, **1**, 2, 116-122 (2006).
26. K. Sawada, W. Duan, M. Ono, K. Satoh, *J. Chem. Soc., Dalton trans.*, **6**, 919-924 (2000).
27. E. Repo, J. K. Warchol, A. Bhatnagar, A. Mudhoo, M. Sillanpää, *Water Res.*, **47**, 14, 4812-4832 (2013).

---

© **А. Р. Газизянова** – ассистент, кафедра Фундаментальной и прикладной химии (ФПХ), Институт естественных наук, Удмуртский государственный университет (УГУ), Ижевск, Россия, [alina.r.g@mail.ru](mailto:alina.r.g@mail.ru); **Т. Н. Крощаева** – кандидат химических наук, доцент, кафедра ФПХ, Институт естественных наук, УГУ, [krop@uni.udm.ru](mailto:krop@uni.udm.ru).

© **A. R. Gazizyanova** – Assistant, Departments of Fundamental and Applied Chemistry (FACH), Institute of Natural Sciences, Udmurt State University (USU), Izhevsk, Russia, [alina.r.g@mail.ru](mailto:alina.r.g@mail.ru); **T. N. Kropacheva** – PhD (Chemical Sci.), Associate Professor, the FACH department, Institute of Natural Sciences, USU, [krop@uni.udm.ru](mailto:krop@uni.udm.ru).