

## Сорбційно-атомно-абсорбційне визначення срібла у воді

О. П. Коноплицька<sup>1</sup>, В. М. Зайцев<sup>1</sup>, Г. М. Зайцева<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Київський Національний університет імені Тараса Шевченка

м. Київ, 01033, вул. Володимирська 60; тел.: (38044) 239 34 64; e-mail: konoplitska@univ.kiev.ua

<sup>2</sup>Національний медичний університет імені О.О.Богомольця

Надійшла: 20 лютого 2007 / Прийнята до друку: 1 червня 2007

*Вивчено оптимальні умови сорбції іонів срібла на кремнеземі з ковалентно закріпленими групами пропілтіоетиламіну. Запропоновано сорбційно-атомно-абсорбційну методику визначення Ag(I) з водних розчинів. Методика дозволяє визначати іони срібла у концентраціях на рівні та нижче ГДК без відділення матриці.*

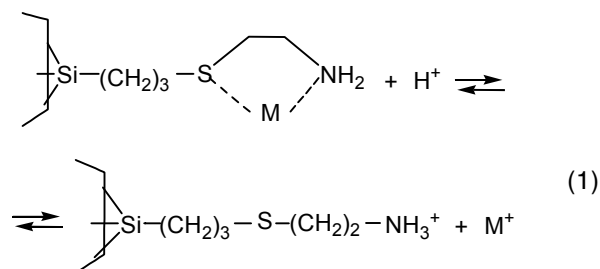
**O.P. Konoplitska, V.M. Zaitsev, G.M. Zaitseva. Sorption-atomic-absorption determination of silver in water** – Optimal conditions of silver ions adsorption by silica with immobilized propylthioethyleamine were studied. The method that combined selective solid phase preconcentration of Ag(I) from aqueous solutions and further atomic adsorption determination is proposed. The method allows to determine silver ions in natural water sources at the level of the maximum allowable concentration.

**Ключові слова:** твердофазна екстракція · срібло · атомно-абсорбційна спектроскопія · слідовий аналіз  
**Keywords:** solid phase extraction · silver · atomic absorption spectroscopy · trace analysis

Визначення вмісту срібла в природних об'єктах вимагає, як правило, його відокремлення від макрокомпонентів та концентрування. Запропоновано ряд адсорбентів, що можуть застосовуватися для селективного концентрування іонів срібла. Це полімерні адсорбенти [1], "наповнені" волокнисті сорбенти [2] та комплексоутворюючі хімічно-модифіковані кремнеземи (КХМК) [3, 4]. Застосування останніх є більш перспективним через низку причин: а) високі швидкості масообмінних процесів, б) механічну стійкість, в) низьку ступінь набрякання [5]. Вища адсорбційна ємність полімерних сорбентів стає їхнім недоліком при використанні в аналізі мікрокомпонентів (у більшості випадків сорбційна обмінна ємність адсорбентів значно перевищує вміст визначуваного компоненту, а висока іонообмінна ємність потребує значних об'ємів та високих концентрацій елюентів). Названі причини призвели до майже повного витіснення з аналітичної практики полімерних адсорбентів і їх заміною на органічно-мінеральні композитні матеріали [6, 7].

Найбільш ефективними адсорбентами перехідних та благородних металів є КХМК з іммобілізованими сірковмісними лігандами [8–11]. У попередніх дослідженнях нами було показано, що кремнезем, хімічно модифікований групами пропілтіоетиламіну (SiO<sub>2</sub>-SN), має хороші кінетичні характеристики, лег-

ко регенерується та зберігає свої хіміко-аналітичні властивості після регенерації [12]. SiO<sub>2</sub>-SN був успішно застосований для концентрування іонів токсичних металів (Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> та Zn<sup>2+</sup>) з подальшим їх визначенням методом атомно-абсорбційної спектроскопії [12]. Вивчені іони металів вилучаються з розчину сорбентом в інтервалі pH ≈ 4–7,5. Відомо, що S,N – вмісні ліганди утворюють, як правило, більш стійкі комплексні сполуки з сріблом, ніж з вказаними вище металами. Тому, відповідно до рівняння (1) можна передбачити, що вилучення іонів срібла повинно відбуватися і у більш кислому середовищі, за умов, коли комплекси з іншими токсичними металами ще не утворюються.



Це може дати змогу відокремити срібло від низки супутніх елементів при одночасному його кон-

центруванні. У зв'язку з цим доцільно було дослідити адсорбційні властивості  $\text{SiO}_2\text{-SN}$  стосовно іонів срібла з метою його селективного концентрування та визначення в об'єктах довкілля.

### Об'єкти та методи дослідження

Адсорбент  $\text{SiO}_2\text{-SN}$  синтезували за методикою [13].

Сорбційні властивості  $\text{SiO}_2\text{-SN}$  щодо  $\text{Ag}^+$  досліджували у статичному режимі при співвідношенні маси сорбенту (г) до об'єму розчину (мл) 1:500 (0,05 г:25 мл) при кімнатній температурі.

Вихідний розчин  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>  $\text{Ag(I)}$  готували розчиненням точної наважки металічного срібла (х.ч.) в азотній кислоті (1:1) (ч.д.а.). Розчини меншої концентрації готували розведенням вихідного. Концентрацію іонів срібла у вихідному розчині встановлювали комплексонометрично. Рівноважну концентрацію іонів металу у розчині визначали атомно-абсорбційним методом на спектрометрі "Сатурн" з використанням пропан-бутан-повітряного полум'я [14]. Джерелом світла були лампа полого катоду на елемент, який визначається. Значення рН розчинів в діапазоні 1–8 створювали за допомогою розчину  $\text{HNO}_3$  чи  $\text{NaOH}$ . Значення рН розчину вимірювали після встановлення рівноваги на іонімірі І-130.

**Методика експерименту.** Кінетичні характеристики  $\text{SiO}_2\text{-SN}$  вивчали при сталих наважці сорбенту ( $m_c = 0,05$  г), концентрації солі металу ( $10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>) та рН розчину. До зразків адсорбенту додавали 25 см<sup>3</sup> розчину, перемішували на магнітній мішалці. Через певні проміжки часу водну фазу відокремлювали від сорбенту та аналізували на вміст металу. Результати дослідження представляли у вигляді графічної залежності  $R, \% = f(\tau)$ , де  $R, \%$  ступінь вилучення,  $\tau$  – тривалість контакту фаз (хв).

Вплив кислотності середовища на ступінь вилучення іонів металів з розчину досліджували при сталих наважці сорбенту (0,05 г) і концентрації солі металу ( $1 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>) та при змінному значенні рН (1–8), після перемішування суспензії протягом 10–15 хв. Результати представляли у вигляді графічної залежності  $R, \% = f(\text{pH})$ .

Ізотерми сорбції вивчали в інтервалі концентрацій металу  $(0,01\text{--}1) \cdot 10^{-2}$  моль/л, при значеннях рН, що відповідають оптимальним умовам сорбції. Результати представляли у вигляді графічної залежності  $A = f[M]$ , де  $A$  – ємність сорбенту (ммоль/г),  $[M]$  – рівноважна концентрація іонів металу в розчині (ммоль/дм<sup>3</sup>). Ізотерми сорбції обробляли за рівнянням Ленгмюра [15]:

$$\frac{[M]}{A \cdot M_r} = \frac{1}{KQ} + \frac{1}{Q} \cdot [M],$$

де  $M_r$  – молекулярна маса елемента,  $Q$  – максимальна ємність сорбенту (мг/г),  $K$  – константа Ленгмюра.

Умови десорбції іонів срібла вивчали шляхом пропускання водного розчину тіосечовини ( $\text{Thio}$ ) різної концентрації (1–10%) за відсутності та у присутності 0,1М  $\text{HCl}$ . Для цього через колонку заповнену сорбентом, що містить іони срібла, пропускали розчин елюенту зі швидкістю 1 см<sup>3</sup>/хв. Вміст іонів срібла визначали у кожній порції елюату об'ємом 1 см<sup>3</sup>. Ступінь елюювання розраховували за формулою:  $E(\%) = n_0/n_e \times 100$ , де  $n_0$  і  $n_e$  – кількість іонів металів (моль) відповідно у вихідному розчині та елюаті.

З метою вивчення впливу об'єму досліджуваного розчину на ступінь вилучення іонів срібла, до серії розчинів об'ємом 0,025–0,5 дм<sup>3</sup> зі сталою кількістю  $\text{Ag}^+$  та значенням рН, додавали наважку сорбенту ( $m_c = 0,05$  г) і перемішували протягом 30 хв. Тверду фазу відокремлювали, промивали дистильованою водою і 10% розчином  $\text{Thio}$ , після чого визначали вміст іонів срібла у елюаті атомно-абсорбційним методом. Коефіцієнти концентрування розраховували за формулою:

$$K = n_e V_p / n_p V_e,$$

де  $n_p$  та  $n_e$  – кількість іонів металів (моль) у пробі та елюаті;  $V_p$  і  $V_e$  – об'єми проби і елюата (дм<sup>3</sup>), відповідно.

З метою перевірки вмісту іонів срібла у модельних розчинах та питній мінеральній природній воді марки "Регіна" проводилось визначення цього елемента методом атомно-абсорбційної спектроскопії з полуменевою атомізацією після концентрування випаровуванням (ПААС). Для цього до 170 см<sup>3</sup> (модельний розчин 1) або 500 см<sup>3</sup> (мінеральна вода "Регіна") зразка води додавали 2,5 см<sup>3</sup> концентрованої  $\text{HNO}_3$ . Далі пробу випаровували на водяній бані до об'єму 10 см<sup>3</sup> та вимірювали вміст іонів срібла атомно-абсорбційним методом. Модельний розчин готували шляхом витримування зразків металічного срібла, які містять 92,5% срібла (925 проба) та 7,5% інших металів (зокрема мідь) в дистильованій воді, протягом 1 доби (модельний розчин 1). Модельний розчин 2 готували шляхом додавання розчину нітрату срібла до проби водопровідної води.

### Результати та їхнє обговорення

Вплив часу контакту фаз на ступінь вилучення іонів срібла показав, що на  $\text{SiO}_2\text{-SN}$  в інтервалі концентрацій  $10^{-5}\text{--}10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup> сорбційна рівновага

встановлюється протягом 10–15 хв. Тому при дослідженні сорбційних характеристик  $\text{SiO}_2\text{-SN}$ , останній витримували в розчині аналіту принаймні 15 хв.

Здатність комплексоутворюючих груп сорбентів до вилучення іонів металів визначається як природою закріплених лігандів, так і станом іонів у водних розчинах. Відомо [10], що іони срібла у водному розчині знаходяться переважно у вигляді диакваіонів  $\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_2^+$ , які здатні до ступінчастого відщеплення двох протонів і переходу в дигідроксиіони складу  $\text{Ag}(\text{OH})_2^-$ . Утворення гідросокомплексів срібла спостерігається при  $\text{pH} \geq 8$ . Для запобігання процесам гідролізу і можливого неселективного співосадження іонів срібла на кремнеземній матриці, дослідження процесів адсорбції проводили в інтервалі кислотності розчинів від 0,1M  $\text{HNO}_3$  до  $\text{pH} \leq 8$ .

Адсорбційні властивості  $\text{SiO}_2\text{-SN}$  визначаються наявністю на поверхні комплексоутворюючих груп. Тому, відповідно до реакції (1), вони будуть суттєво залежати від кислотності розчину: підвищення кислотності може сприяти десорбції металу в розчин. Результати вивчення впливу кислотності розчину на зсув рівноваги в системі “іони срібла – сорбент  $\text{SiO}_2\text{-SN}$ ” наведено на рис. 1. Для порівняння на рисунку наведено також криві сорбції деяких іонів металів, які можуть бути супутніми у об’єктах визначення іонів срібла. Як видно з рис.1, в інтервалі  $\text{pH}$  1,5–2,7 серед вивчених металів лише срібло кількісно вилучається сорбентом. Як відомо, за умов надлишку ліганду, значення  $\text{pH}$ , при яких спостерігається 50%-на сорбція металів з розчину є характеристичною величиною, що визначає спорідненість адсорбенту до металу [5]. Відповідно до

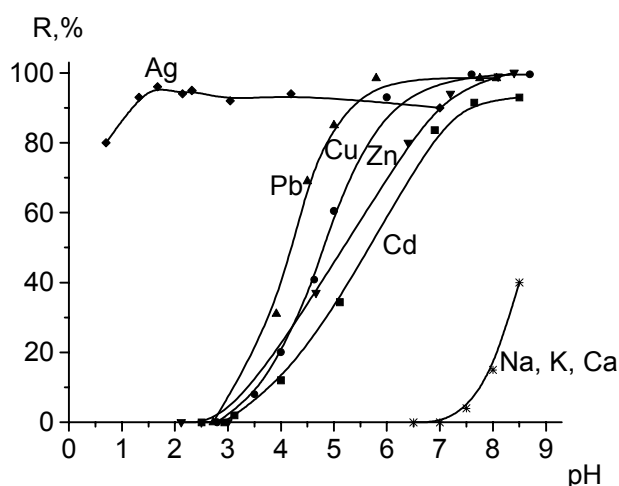
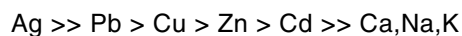


Рис. 1. Залежність ступеня вилучення іонів срібла  $R, \%$  від кислотності розчину на  $\text{SiO}_2\text{-SN}$ .  
 $m_c = 0,05 \text{ г}$ ;  $V_{\text{р-ну}} = 25 \text{ см}^3$ ;  $C_{\text{вих.}} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$ ;  $\tau = 10\text{--}15 \text{ хв}$ .

цього, було визначено ряд селективності адсорбенту до іонів металу, який для  $\text{SiO}_2\text{-SN}$  виглядає наступним чином:



З метою встановлення концентраційних меж застосування адсорбенту, було вивчено ізотерму сорбції іонів срібла на  $\text{SiO}_2\text{-SN}$ . Зі збільшенням концентрації іону металу у розчині його сорбція спочатку симбатно зростає, а потім досягає постійних значень – спостерігається насичення (рис. 2).

Як видно з рис. 2 ізотерма сорбції  $\text{Ag}^+$  на  $\text{SiO}_2\text{-SN}$  відноситься до L-типу: срібло кількісно вилучається з розчину майже до насичення. Це підтвер-

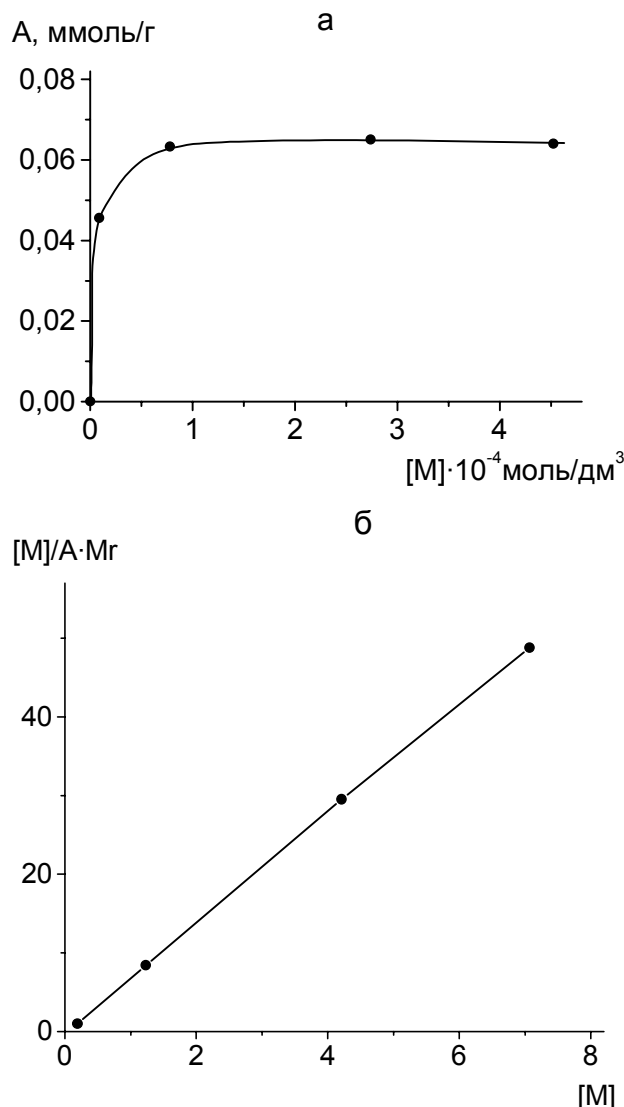


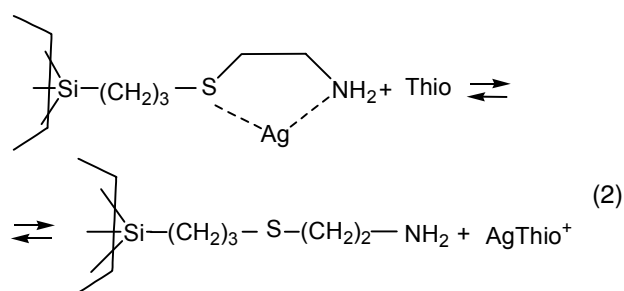
Рис. 2. Ізотерма сорбції іонів срібла на  $\text{SiO}_2\text{-SN}$  (а) та ізотерма сорбції в координатах Ленгмюра (б).  
 $m_c = 0,05 \text{ г}$ ;  $\text{pH} = 1,5$ ;  $V = 25 \text{ см}^3$ ;  $\tau = 10\text{--}15 \text{ хв}$

джує хімічну природу взаємодії іонів срібла з адсорбентом. Інтенсивне вилучення іонів срібла, що спостерігається навіть із кислих розчинів, вказує що його взаємодія з  $\text{SiO}_2\text{-SN}$  відбувається за рахунок проходження реакції комплексоутворення між іонами металу в розчині та ковалентно-закріпленими групами пропілтіоетиламіну на поверхні модифікованого кремнезему. Лінійність ізотерми адсорбції у Ленгмюрівських координатах вказує на утворення закріпленого комплексу лише одного типу (рис. 2б).

З рис. 2 видно, що в оптимальних умовах сорбційна ємність  $\text{SiO}_2\text{-SN}$  до іонів  $\text{Ag}$  становить 0,064 ммоль/г (6,9 мг/г), причому граничне значення кількісного вилучення срібла (область Генрі), становить 5,4 мг/г, що майже дорівнює сорбційній ємності КХМК. З урахуванням того, що коефіцієнти розподілу іонів срібла в області Генрі складають величини порядку  $10^4 \text{ см}^3/\text{г}$ , це вказує на можливість використання  $\text{SiO}_2\text{-SN}$  для ефективного вилучення іонів срібла із розведених розчинів невеликими навантажками сорбенту.

Відомо два підходи до визначення вмісту металів після їх концентрування на КХМК: 1) визначення аналіту в фазі адсорбенту, наприклад, методом РСФА та 2) визначення металу в розчині після його десорбції. З огляду на високу чутливість атомно-абсорбційного визначення іонів срібла, в даному дослідженні нами обрано другий шлях. Для його реалізації було необхідно визначити умови кількісної десорбції іонів срібла в розчин. З рис. 1 видно, що навіть при  $\text{pH} < 0,5$   $\text{SiO}_2\text{-SN}$  інтенсивно вилучає срібло з розчину. Враховуючи, що при значеннях  $\text{pH} < 0,5$  КХМК можуть руйнуватися, підвищення кислотності розчину з метою досягнення повної десорбції іонів срібла – не доцільно. Натомість було застосовано елюювання розчином комплексоутворювача.

При застосуванні КХМК із сірковмісними лігандами важливим є питання зворотності адсорбційних процесів. Відомо, що такі КХМК можуть руйнуватися в результаті окиснення закріплених лігандів киснем повітря [16], адсорбованим металом [11] чи за рахунок ініційованого гідролізу ліганду з утворенням фази сульфід металу. Для підтвердження хімізму процесу адсорбції та вивчення можливості застосування  $\text{SiO}_2\text{-SN}$  в проточному варіанті, було досліджено оберненість процесу сорбції-десорбції іонів срібла на поверхні  $\text{SiO}_2\text{-SN}$ . Як елюент застосували розчин тіосечовини, який може взаємодіяти із іммобілізованими комплексами срібла за схемою (2), що буде призводити до їхнього руйнування та десорбції тіосечовинних комплексів срібла в розчин.



Як видно з рисунку 3, іони срібла кількісно десорбуються з  $\text{SiO}_2\text{-SN}$  2–4  $\text{см}^3$  10% розчину тіосечовини. Це вказує на оберненість процесу адсорбції і на можливість проведення десорбції іонів срібла з фази сорбенту малими об'ємами елюенту з невисокою кислотністю. Це робить застосування  $\text{SiO}_2\text{-SN}$  перспективним для селективного концентрування іонів срібла на стадії пробопідготовки у комбінованому сорбційно-атомно-абсорбційному методі визначення цього іону.

Результати вивчення впливу об'єму розчину на ступінь вилучення іонів срібла при його вмісті у розчині на рівні ГДК, наведено в таблиці 1. Як видно, у вивчених межах, незалежно від об'єму розчину, досягається кількісне вилучення елементу адсорбентом. Високі значення ступеню елюювання аналіту (97–99%) та малий об'єм концентрату дозволяють досягти 100-кратного абсолютного кон-

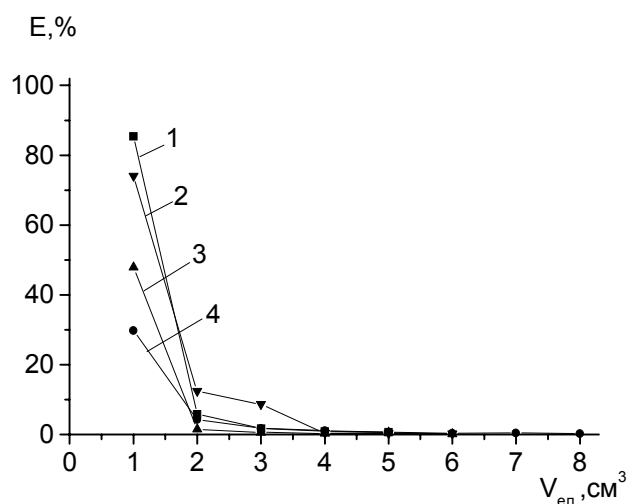


Рис. 3. Залежність ступеня десорбції іонів срібла з поверхні  $\text{SiO}_2\text{-SN}$  від об'єму елюенту. Елюент: 10% Thio в  $\text{HCl}$  (1); 10% Thio в  $\text{H}_2\text{O}$  (2); 5% Thio в  $\text{H}_2\text{O}$  (3); 1% Thio в  $\text{H}_2\text{O}$  (4);  $C_{\text{Ag}}=0,27\text{мг}$ ,  $\text{pH}=1,0$ ;  $V=25 \text{ см}^3$ ;  $m_c=0,05 \text{ г}$ ;  $\tau_{\text{сорб}}=15 \text{ хв}$ ;  $\tau_{\text{десорб}}=10 \text{ хв}$ .

Таблиця 1. Залежність ступеня елюювання (E) та коефіцієнтів концентрування (K) іонів срібла, від об'єму розчину (V), що аналізується

V, дм <sup>3</sup>	Знайдено Ag <sup>+</sup> , мкг	S <sub>r</sub>	E, %	K
0,025	1,32±0,03	0,01	97,1	4,9
0,05	1,33±0,05	0,02	97,8	9,8
0,1	1,32±0,05	0,02	97,1	19,4
0,2	1,36±0,07	0,03	99,9	39,3
0,5	1,34±0,05	0,02	98,5	98,5

$m_c = 0,05$  г, введено металу – 1,36 мкг,  $\tau = 15$  хв, рН = 1,5, елюент – 10% водний розчин Thio,  $V_{ел} = 5$  см<sup>3</sup>,  $n = 3$

центрування іонів срібла при вибраних співвідношеннях V/m та одноразовому сорбційно-десорбційному циклі (табл. 1).

З метою розробки методики визначення іонів срібла в об'єктах навколишнього середовища було визначено оптимальні умови застосування SiO<sub>2</sub>-SN для селективного концентрування іонів срібла. Враховуючи умови адсорбції іонів 3-d металів, що можуть міститись у природному об'єкті та діапазон стабільності SiO<sub>2</sub>-SN, оптимальними умовами для селективного концентрування іонів срібла при його концентрації в розчині на рівні і нижче ГДК (50 мкг/дм<sup>3</sup> [17]) можна вважати наступні: рН розчину в межах 1,5–2,7, маса наважки адсорбенту не менше 0,05 г, об'єм розчину для аналізу – до 500 см<sup>3</sup>. За зазначених умов було проведено сорбційно-атомно-абсорбційне визначення іонів срібла у модельних розчинах. Правильність результатів перевірено методом “введено-знайдено” та незалежним методом – ПААС.

Результати сорбційно-атомно-абсорбційного визначення іонів срібла в модельних розчинах, наведені у таблиці 2, свідчать про високу чутливість методики, що дозволяє селективно визначати вміст срібла у водних розчинах із вмістом іонів срібла на рівні та нижче ГДК. Отримані результати визначення мікрокількостей іонів срібла у модельних розчинах вказують на можливість застосування запропонованої методики для контролю вмісту срібла у водних розчинах, в тому числі природних та мінеральних водах. Розроблену методику застосували для визначення іонів срібла у питній мінеральній природній воді марки “Регіна”, яка за ТУ містить наступні іони (мг/дм<sup>3</sup>): Na<sup>+</sup> та K<sup>+</sup> – <100, Ca<sup>2+</sup> – <150, Mg<sup>2+</sup> – < 50, Ag<sup>+</sup> – < 3·10<sup>-4</sup>. Правильність результатів перевірено методом ПААС. Результати наведено в табл. 2.

Таблиця 2. Результати сорбційно-атомно-абсорбційного визначення (СААС) іонів срібла у воді запропонованими методами та незалежним методом – ПААС. ( $m_c = 0,1$  г; рН = 1,5;  $V_{ел} = 5$  см<sup>3</sup>, елюент 10% Thio у воді;  $n = 3$ ,  $P = 0,95$ )

Тип води	Введено, мкг	Знайдено, мкг	
		СААС	ПААС
Модельний розчин 1	–	0,98	1,4
	1,03	2,14	–
Модельний розчин 2	0,70	0,71	–
	1,36	1,77	–
Мінеральна вода “Регіна”	–	1,1	0,81
	1,03	1,66	–

\* – за даними ТУ  $C_{Ag} = 0,3$  мкг/дм<sup>3</sup>

**Методика визначення.** До аликвотної частини розчину аналіту (табл. 2) додають 0,1 г сорбенту, доводять 0,1 М розчином HNO<sub>3</sub> до рН 1,5–2,5, перемішують за допомогою магнітної мішалки протягом 20 хв. Потім тверду фазу відокремлюють від розчину шляхом фільтрування через фільтр “синя стрічка”. Сорбент на фільтрі промивають дистильованою водою та висушують на повітрі, переносять кількісно у стакан ємністю 25 см<sup>3</sup>, додають 5 см<sup>3</sup> 10% розчину Thio та перемішують впродовж 15 хв. Тверду фазу відокремлюють методом декантації, а розчин аналізують атомно-абсорбційним методом за умов, вказаних у [9]. Вміст елементу визначають за калібрувальним графіком. Паралельно проводять холостий дослід.

**Побудова калібрувального графіка.** В колби ємністю 25 см<sup>3</sup> вводять по 0; 2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 12,5; 15,0; 20 см<sup>3</sup> розчину, що містить 0,05·10<sup>-4</sup> моль/дм<sup>3</sup> іону металу, доводять до мітки 10% водним розчином Thio і проводять аналіз як описано вище. За одержаними даними будують калібрувальний графік. Діапазон лінійності: 0,1–0,5 мкг/см<sup>3</sup>.

Таким чином, встановлено, що SiO<sub>2</sub>-SN можна застосовувати для селективного концентрування іонів срібла з розчинів, що містять кольорові, лужні та лужноземельні метали, у концентраціях, типових для природних об'єктів. Знайдено, що оптимальними умовами використання адсорбенту є: рН розчину в межах 1,5–2,7, мінімальна маса наважки адсорбенту 0,05 г, об'єм розчину, що аналізується – до 0,5 дм<sup>3</sup>, об'єм елюенту (10% Thio) – 5мл. За таких умов досягається абсолютне стократне концентрування

іонів срібла, що дозволяє його визначення методом атомно-абсорбційної спектроскопії у концентраціях на рівні та нижче (до 0,5 мкг/дм<sup>3</sup>) ГДК.

### Література

1. Трохименко О.М. Атомно-абсорбционное определение серебра в воде после концентрирования пенополиуретаном, модифицированным 18-молибдо-2-фосфатом // Химия и технология воды. – 2003. – 25, № 5. – С. 452–457.
2. Мясоедова Г.В., Захарченко Е.А., Моходоева О.Б., Кубракова И.В., Никашина В.А. Сорбционное концентрирование платиновых металлов “наполненными” волокнистыми сорбентами ПОЛИОРГС // Журн. аналит. химии. – 2004. – 59, № 6. – С. 604–608.
3. Liu P., Pu Q., Su Z. Synthesis of silica gel immobilized thiourea and its application to the on-line preconcentration and separation of silver, gold and palladium // Analyst. – 2000. – 125. – P. 147–150.
4. Madrakian T., Afkhami A., Zolfigol M.A., Solgi M. Separation, preconcentration and determination of silver ion from water samples using silica gel modified with 2,4,6-trimorpholino-1,3,5-triazin // Journal of Hazardous Materials. – 2006. – 128. – P. 67–72.
5. Зайцев В.Н. Комплексообразующие кремнеземы: синтез, строение привитого слоя и химия поверхности. – Харьков: Фолио, 1997. – 240 с.
6. Zougagh M., Cano Pavon J.M., Garcia de Torres A. Chelating sorbents based on silica gel and their application in atomic spectrometry // Anal. Bioanal. Chem. – 2005. – 381. – P. 1103–1113.
7. Imamoglu M., Aydin A.O., Dundar M.S. Determination of gold, palladium and copper by flame atomic absorption spectrometry after preconcentration on silica gel modified with 3-(2-aminoethylamino)propyl group // Central European Journal of Chemistry. – 2005. – 3. – P. 252–262.
8. Tchinda A. J., Ngameni E., Walcarius A. Thiol-functionalized porous clay heterostructures (PCHs) deposited as thin films on carbon electrode: Towards mercury(II) sensing // Sensors and Actuators, B: Chemical. – 2007. – 121(1). – P. 113–123.
9. Goubert-Renaudin S., Schneider R., Walcarius A. Synthesis of new dithiocarbamate-based organosilanes for grafting on silica // Tetrahedron Letters. – 2007. – 48(12). – P. 2113–2116.
10. Пятницький І.В., Сухан В.В. Аналітична хімія срібла. – М.: Наука, 1975. – 264 с.
11. Трофимчук А.К., Дьяченко Н.А., Легенчук А.В., Лосев В.И. Сорбция благородных металлов на силикагеле с ковалентно связанными с поверхностью дипропилдисульфидными группами // Укр. хим. журн. – 2004. – 70, № 1. – С. 34–37.
12. Зайцева Г.М., Коноплицька О.П., Халаф В.А., Зайцев В.М. Сорбційно-атомно-абсорбційне визначення Cu(II), Cd(II), Zn(II), та Pb(II) у питній воді за допомогою кремнезему, модифікованого пропілтіоетиламіном // Укр. хим. журн. – 2006. – 72, № 10. – С. 108–113.
13. Arakaki L.N.H., Airoidi C. Ethylenimine in the synthetic routes of a new silylating agent: chelating ability of nitrogen and sulfur donor atoms after anchoring onto the surface of silica gel // Polyhedron. – 2000. – № 19. – P. 367–373.
14. Карякин А.В., Грибовская И.Ф. Методы оптической спектроскопии и люминесценции в анализе природных и сточных вод. – М.: Химия, 1987. – 304 с.
15. Tokalioglu S., Oymak T., Kartal S. Determination of palladium in various samples by atomic absorption spectrometry after preconcentration with dimethylglyoxime on silica gel // Anal. Chim. Acta. – 2004. – 511. – P. 255–260.
16. Кобилінська Н.Г., Зайцев В.М. Кондуктометричне дослідження основних та кислотних центрів на функціоналізованих матеріалах // Тез. доп. сесії наукової ради НАН України з проблеми “Аналітична хімія”. – Харків. – 2007. – С. 28.
17. Беспамятнов Г.П., Кротов Ю.А. Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде. Справочник. – Л.: Химия, 1985. – 528 с.