

Иммобилизация аналитических реагентов на поверхности носителей

О.А.Запорожец, О.М.Гавер, В.В.Сухан

Киевский государственный университет им. Тараса Шевченко
252033 Киев, ул. Владимирская, 60, Украина, факс (044) 224–4188

Обзор посвящен использованию аналитических реагентов, иммобилизованных на поверхности сорбентов, в сорбционно-спектральных методах анализа.
Библиография — 131 ссылка.

Оглавление

I. Введение	702
II. Классификация модифицированных сорбентов	703
III. Способы иммобилизации аналитических реагентов	703
IV. Аналитическое применение модифицированных сорбентов	704
V. Заключение	710

I. Введение

В настоящее время все большее внимание уделяется методам анализа, пригодным для использования не только в стационарных лабораторных условиях, но и непосредственно на месте отбора пробы.^{1,2} Такие методы должны обладать высокой чувствительностью и избирательностью в сочетании с экспрессностью, простотой и дешевизной. Определению следовых количеств веществ, как правило, предшествуют стадии их экстракционного концентрирования или ионообменного разделения^{3,4} и др. Известно,³ что эффективная экстракция следовых количеств элементов малым объемом органического растворителя из больших объемов водной фазы затруднена из-за взаимной растворимости фаз и сложности их разделения. Ионообменные материалы преимущественно используют для разделения веществ, а не для их концентрирования,⁵ так как прежде чем анализировать поглощенные ионы, их необходимо элюировать, что влечет за собой разбавление и, следовательно, потерю чувствительности. Лучших результатов можно достичь, измеряя аналитический сигнал определяемого эле-

мента непосредственно на поверхности ионообменника или другого сорбента.⁶

Между светопоглощением твердой фазы сорбента и концентрацией сорбированного на его поверхности вещества существует линейная зависимость.⁷ Применение основанного на этом наблюдении метода, получившего название твердофазной спектрофотометрии, позволяет значительно повысить чувствительность анализа по сравнению с измерением светопоглощения определяемого вещества после его элюирования в раствор. В настоящее время успешно развиваются сорбционно-фотометрические, сорбционно-люминесцентные и сорбционно-рентгенофлуоресцентные методы, которые включают концентрирование определяемого ингредиента из жидкой или газовой фазы на твердой матрице путем его взаимодействия с закрепленным на поверхности реагентом и последующую регистрацию спектральных характеристик твердой фазы, в частности, коэффициента отражения. В работах^{8–10} предложены уравнения, связывающие коэффициент диффузного отражения матрицы с концентрацией адсорбированного на его поверхности вещества при использовании толстого слоя мелкодисперсных слабопоглощающих образцов (функция Кубелки – Мунка) или тонкого слоя поглотителя (например, хроматография на бумаге). При этом измерения можно проводить непосредственно на поверхности сорбента.

Сорбционное концентрирование в сочетании с измерением аналитического сигнала на поверхности позволяет на несколько порядков понизить предел обнаружения определяемых компонентов,^{5,8–11} а использование сорбентов, модифицированных специфическими аналитическими реагентами, дает возможность повысить избирательность анализа.

Сорбенты, модифицированные хромоформными реагентами, применяются в визуально-тестовых методах, которые незаменимы при проведении экспресс-анализа объектов окружающей среды, особенно предварительного (оценочного) анализа.^{1–2}

Для перевода определяемого соединения в фазу сорбента применяют различные способы: а) определяемый ион вначале поглощают ионитом, а затем «проявляют», обрабатывая его реагентом, который образует с сорбатом

О.А.Запорожец. Кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической химии КГУ. Телефон (044) 221–0211.

Область научных интересов: определение токсикантов в водах спектроскопическими и визуально-тестовыми методами с использованием модифицированных сорбентов.

О.М.Гавер. Аспирант той же кафедры. Телефон (044) 221–0204.

Область научных интересов: иммобилизация аналитических реагентов на силикагели, сорбционно-фотометрическое определение микроколичеств ионов металлов в водах.

В.В.Сухан. Доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой аналитической химии, декан химического факультета КГУ. Телефон (044) 224–4188, e-mail: ZUBENKO@caf3.chem.univ.kiev.ua
Область научных интересов: аналитическая химия тяжелых металлов, сорбционные, экстракционные и электрохимические методы анализа.

Дата поступления 8 октября 1996 г.

окрашенное соединение; б) определяемое вещество сначала переводят в комплексное соединение путем взаимодействия с органическим или неорганическим реагентом или в ионный ассоциат в растворе, а затем сорбируют ионитом или немодифицированным сорбентом; в) анализируемое вещество извлекают из раствора сорбентом, модифицированным соответствующим органическим или неорганическим аналитическим реагентом. Последний способ является наиболее перспективным, особенно для экологического контроля, по двум основным причинам. Во-первых, ионная сила раствора в меньшей степени влияет на образование окрашенного соединения в фазе сорбента, чем в растворе. Во-вторых, реагент, влияющий на состояние химического равновесия в исследуемой экосистеме, практически не переходит с поверхности сорбента в водную фазу.

Исследования последних лет показали,¹² что химико-аналитические свойства иммобилизованных реагентов, в особенности комплексообразующая способность, зачастую заметно отличаются от их свойств в растворе. Химизм взаимодействия в двухфазной системе «определяемое вещество в растворе – аналитический реагент, закрепленный на поверхности твердого носителя» изучен в недостаточной степени.

Таким образом, использование органических реагентов, закрепленных на твердой матрице, представляет собой новое направление в современной аналитической химии, развивающееся на стыке аналитической химии и химии поверхности.

II. Классификация модифицированных сорбентов

Модифицированные различными реагентами сорбенты, предназначенные для аналитических целей, можно классифицировать по типу носителя или по типу модификатора. В качестве носителей используют различные сорбенты: ионообменные смолы, целлюлозу, поливинилхлоридные мембраны, волокна и чаще всего высокодисперсные кремнеземы.^{3,13} В качестве модификаторов наибольшее распространение получили хелатообразующие органические реагенты,^{15–41} соли металлов,^{42–46} а также природные соединения^{47–50} и некоторые микроорганизмы.^{51,52}

Существуют практически неограниченные возможности для направленного изменения химико-аналитических свойств сорбентов посредством модификации их различными реагентами. Для закрепления аналитического реагента на матрице используют ряд приемов. Один из них, синтетический, представляет собой так называемую ковалентную прививку модифицирующего реагента.⁵³ Другим приемом является импрегнирование, или пропитка матрицы раствором модификатора.⁵⁴ Наиболее удобный способ заключается в иммобилизации, или закреплении, на поверхности носителя реагента-модификатора посредством адсорбции, электростатического взаимодействия, образования водородных связей или других видов взаимодействий.^{12,55}

Основным преимуществом модифицированных сорбентов, созданных путем ковалентной прививки реагентов, является их химическая и механическая устойчивость. К недостаткам следует отнести сложность и трудоемкость процессов модификации и регенерации таких систем.

Не столь трудоемким является способ импрегнирования сорбентов аналитическими реагентами. Однако получаемые сорбенты мало пригодны для работы в динамических условиях, отличаются низкой стабильностью и, соответственно, не обеспечивают достаточной воспроизводимости аналитических результатов.

В настоящее время существует большой ассортимент сорбентов с иммобилизованными на их поверхности аналитическими реагентами. Они обладают химической и механической устойчивостью, легко модифицируются и регенерируются. Такие сорбенты в наибольшей степени соответ-

ствуют требованиям, предъявляемым к визуальным тест-системам.

III. Способы иммобилизации аналитических реагентов

1. Сорбция органических реагентов из полярных апротонных и протонных растворителей

Этот способ применяется наиболее часто для иммобилизации реагентов как в статических, так и в динамических условиях. В качестве растворителей используют воду, ацетон, диметилформамид, спирты и их смеси с водой. Ниже приведены некоторые примеры модификации сорбентов данным способом.

Модифицирование силикагеля 8-оксихинолином (ОQ) осуществляли перемешиванием сорбента сначала в течение 1 ч с формальдегидом и уксусной кислотой, а затем на протяжении 2 ч при 60°C с раствором ОQ в безводном этаноле.^{24,56}

Иммобилизацию 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола (PAN) на силикагеле проводили в статических условиях, перемешивая этанольный раствор реагента с навеской сорбента в течение 4 ч.⁴⁰ Модифицированный сорбент промывали водой, сушили в течение 12 ч при 80–100°C, а затем в течение нескольких часов при 80°C и пониженном давлении. Содержание PAN в полученном таким образом силикагеле составляло 4 мкмоль·г⁻¹. При модификации силикагеля в динамическом режиме⁵⁷ через колонку с сорбентом с помощью перистальтического насоса или шприца пропускали раствор PAN в смеси этанол–вода (2 : 8). Избыток реагента удаляли раствором HNO₃.

Иммобилизацию PAN на поверхности сополимера стирол-дивинилбензола в динамическом и статическом режимах осуществляли из метанольного раствора.⁵⁸

Для модификации силикагеля эриохромчерным Т навеску сорбента заливали этанольным раствором модификатора и перемешивали на магнитной мешалке в течение 30 мин, после чего фильтровали, промывали водой и высушивали.⁵⁹ Аналогично модифицируют силикагель полиоксифлавонами.⁶⁰

4-(2-Тиазолилазо)резорцин (TAR) наносили на поверхность силихрома С-120 из ацетоновых растворов.⁶¹ Вначале силихром обрабатывали 1 М раствором серной кислоты и промывали водой до слабокислой реакции. После этого вводили раствор TAR и оставляли на 1 сут, периодически помешивая. Сорбент промывали водой и сушили на воздухе.

Модификацию сорбентов органическими реагентами осуществляют также из водных растворов. Так, для модификации анионообменника АВ-17×8 1-(2-тиазолилазо)-2-нафтол-3,6-сульфокислотой (TAN-3,6-S) навеску сорбента встряхивали в течение 30 мин в водном растворе реагента при pH 5.7. Модифицированный ионообменник промывали водой и высушивали на воздухе.^{62,63}

Мембранные ультрафильтры модифицировали, погружая их в смесь воды с раствором соответствующего органического реагента в диметилформамиде (ДМФА).⁶⁴ Оптимальное время модификации поливинилхлоридной пленки «Владипор» 4,4'-бис(диметиламино)тиобензофеноном из 50%-ного раствора ДМФА составляет всего 10–15 мин.⁶⁵ Модифицированные пленки тщательно промывали и хранили в дважды перегнанной воде в темноте.

Сорбцию хемилюминесцентного реагента люцигенина на поверхности различных кремнеземов осуществляли из водных растворов.^{55,66} Максимальная сорбция достигалась на нефункционализированных кремнеземах — силикагеле (1.6·10⁻⁵ моль·г⁻¹) и Silpearl (3.4·10⁻⁵ моль·г⁻¹) — за 5 мин.

2. Сорбция органических реагентов из неполярных апротонных растворителей и их смесей

Для модификации силикагеля солями четвертичных аммониевых оснований его перемешивали в течение 1 ч с гексановым раствором реагента и затем высушивали при 60°C на протяжении 2 ч.^{67,68}

Статическую модификацию силикагеля ди(2-этилгексил)-фосфорной кислотой (ДЕНРА) проводили, перемешивая предварительно высушенный при 160°C сорбент в течение 2 ч с раствором ДЕНРА в смеси хлороформ–гептан (70:30).³⁷ Затем сорбент высушивали на воздухе до полного удаления растворителя.

Аналогичную процедуру применяли для модификации силикагеля азааналогом дибензо-18-краун-6, для чего использовали раствор крауна в смеси гептан–хлороформ (1:1).⁶⁹

3. Иммобилизация органических реагентов из газовой фазы

Предложен также способ модификации сорбентов обработкой их в высокочастотной низкотемпературной плазме в присутствии паров органических соединений.⁷⁰ В качестве сорбента использовали полисорб-1, а в качестве модификаторов — пропаргильный спирт, аллиламин и акриловую кислоту. Длительность обработки составляла 30 мин, после чего сорбенты дважды декантировали в метаноле и высушивали на воздухе.

4. Иммобилизация неорганических реагентов

Модификацию сорбентов неорганическими реагентами проводят преимущественно путем сорбции или осаждения гидроксидов металлов, оксидов или солей металлов на их поверхности.

Иммобилизацию фосфата кальция на силикагеле осуществляли обработкой сорбента раствором гидроксида кальция, а после высушивания — раствором дигидрофосфата натрия.⁷¹ Затем материал вновь высушивали.

Гидроксиды алюминия и железа наносили на поверхность активированного угля осаждением их из сульфатного раствора в присутствии коагулянтов на основе полиакриламида.⁷²

Для нанесения гидроксидов титана и циркония на уголь его предварительно пропитывали растворами солей этих металлов, а затем осаждали гидроксиды аммиаком и высушивали сорбент на воздухе при 105–115°C.^{73,74}

Модификацию ацетилцеллюлозы оксидом марганца осуществляли обработкой ее нагретым до 60°C раствором перманганата калия с pH 2.⁷⁵

5. Композиционные материалы на основе модифицированных сорбентов

Модифицированные сорбенты служат основой для ряда композиционных материалов.⁷⁶ Так, композит на основе полиакрилонитрильного волокна в процессе формования наполняли селективным хелатообразующим сорбентом с привитыми на его поверхности гетероциклическими аминами⁷⁷ или сильноосновным анионообменником.⁷⁸ Диски из полиакрилонитрильного волокна, заполненного тонкодисперсными ионообменниками, дополнительно модифицировали путем погружения их в водно-ацетоновый раствор PAN⁷⁹ или в водные растворы ксиленового оранжевого (ХО),⁸⁰ арсенazo I⁸¹ и *n*-нитрозодиэтиланилина.⁸² Полученные материалы хранили во влажном состоянии.

Иммобилизацию 4-фенилазо-3-аминороданина (PAAR) на полиакрильное волокно, наполненное тонкодисперсным ионообменником КУ-2 в форме дисков, осуществляли сле-

дующим образом.⁸³ Влажные диски массой 40–50 мг промывали 50 мл 0.1 М HNO₃, 10 мл ацетона, погружали на 15 мин в 10 мл 5·10^{–5} М раствора PAAR, промывали 50 мл 0.1 М H₂SO₄ и хранили во влажном состоянии. Емкость сорбента относительно PAAR составляла 5·10^{–6} моль·г^{–1}.

IV. Аналитическое применение модифицированных сорбентов

1. Органические реагенты

а. Азотсодержащие реагенты

Изучена сорбция газообразных веществ — сероводорода, сероуглерода, метилсероводорода и диоксида серы — на силикагеле, пропитанном диэтанол- или моноэтанол-амином.⁸⁴ Емкость сорбента по диэтаноламину составляла 1.51–2.06 ммоль·г^{–1}. Сорбция газов обусловлена их химическим взаимодействием с аминами. В отличие от газов кислотного характера, метилсероводород инертен по отношению к моноэтаноламину и диэтаноламину, поэтому он адсорбируется на модифицированном силикагеле значительно хуже, чем на чистом носителе.

Разработана методика определения следовых количеств Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) и Pb(II) в речной воде и промышленных сточных водах.²³ Она заключается в предварительной сорбции катионов металлов пропитанным *N,N,N',N'*-тетра(2-аминофенил)этилендиамином силикагелем и последующей десорбции 0.13 М раствором винной кислоты при pH 3. Содержание металлов определяют спектрофотометрическим методом. Градуировочные графики являются прямолинейными в интервале концентраций ионов металлов от 1·10^{–8} до 3·10^{–6} моль·л^{–1}.

В качестве элемента, чувствительного к присутствию ионов Pd(II), предложено использовать *n*-нитрозодиэтиланилин, иммобилизованный на дисках полиакрилонитрильного волокна, наполненного сильнокислотным катионообменником КУ-2.⁸² Сорбцию палладия(II) из раствора осуществляют в динамическом режиме, для анализа используют метод спектроскопии диффузного отражения. Отклик чувствительного элемента формируется за 2–10 мин при концентрации палладия(II) 1·10^{–6} моль·л^{–1}, предел обнаружения составляет 5·10^{–9} моль·л^{–1}. Применение иммобилизованного *n*-нитрозодиэтиланилина позволяет улучшить избирательность, повысить чувствительность определения палладия и расширить диапазон определяемых концентраций по сравнению с обычным фотометрическим методом.

Изучена возможность концентрирования и определения ионов Zn(II) и Cd(II) с помощью ионообменника, модифицированного бензолсульфоаминохинолином, который является чувствительным и достаточно селективным аналитическим реагентом по отношению к этим металлам.⁸⁵ Содержание ионов металлов определяли флуориметрически.

На основе люцигенина (*N,N*-диметилдиакридийнитрата), иммобилизованного на поверхности силикагеля и носителя Sipearl, получен новый твердофазный хемилуминесцентный реагент для определения V(IV) и Fe(II).^{55,66} Предел обнаружения V(IV) составляет 0.7, Fe(II) — 0.8 мг·л^{–1}. На одной порции реагента можно провести более 200 анализов в проточном режиме без дополнительной регенерации.

Описана методика экстракционно-хроматографического определения висмута при pH 3 из 0.01 М раствора лимонной кислоты посредством силикагеля, модифицированного Аликватом 336S.⁸⁶ На заключительном этапе проводят спектрофотометрическое определение висмута в виде иодидного комплекса. Методика пригодна для определения висмута в легкоплавких сплавах, где присутствуют также свинец, цинк, сурьма и олово.

Предложен простой экспрессный метод концентрирования ионов цинка в виде комплекса с 4-(2-пиридил-азо)резорцином (PAR) с помощью хлорида и бромид триоктилметиламмония, иммобилизованных на поверхности бифенила с PAR.⁸⁷ Содержание цинка определяли атомно-абсорбционным методом.

Сорбция высокомолекулярных четвертичных аммониевых оснований на высокодисперсных кремнеземах может быть использована для получения твердофазных реагентов, обладающих анионообменными свойствами. Изучена сорбция иодида дидециламиноэтилтридециламмония (DDATD), диоидида

N-метил-*N,N,N',N',N'*-пентадецил-этилдиаммония (PDEDA) и диоидида *N,N,N,N',N',N'*-гексадецилгексаметилендиаммония (HDHMDA) на силикагеле Chemapol L 40/100.^{88,89} Максимальная сорбция DDATD составляет 0.4, а PDEDA и HDHMDA — 0.12 ммоль · г⁻¹. Адсорбированный на силикагеле иодид дидециламиноэтилтридециламмония предложено использовать для концентрирования и определения Co(II), Cu(II), Zn(II), Bi(III) и Mn(II) в виде ацидокомплексов.^{90,91} Он пригоден также для хемилюминесцентного и визуально-тестового определения кобальта(II) в природных водах (предел обнаружения — 2 мг · л⁻¹).

Разработаны визуальные тесты для определения ионов кобальта и висмута в питьевой и природных водах при содержании их на уровне ПДК.^{36,91} Тесты основаны на образовании тетратиоцианокобальтатом и тетраиодидом висмута окрашенных ионных ассоциатов на поверхности силикагеля. Сорбцию можно проводить как в статическом, так и в динамическом режимах. Определению не мешают макро- и микрокомпоненты природной воды.

Представляет интерес система DDATD–силикагель, модифицированная хромоформными и люминесцентными реагентами (индикаторами) анионного типа: метиловым оранжевым, метиловым красным, пикриновой кислотой и флуоресцеином.^{88,89} На поверхности твердой фазы образуются ионные ассоциаты с соотношением компонентов DDATD: индикатор, равным 1:1. Неорганические и низкомолекулярные органические анионы не вытесняют закрепленные реагенты с поверхности. Однако индикаторы вступают в реакцию обмена с анионными поверхностно-активными веществами и переходят в раствор. На этом основана методика определения микроколичеств додецилсульфата натрия в природных и сточных водах. Детектирование индикатора, вытесняемого в раствор с поверхности сорбента, осуществляют спектрофотометрическим, люминесцентным или визуально-тестовым методами.

Для определения формальдегида в воздухе методом высокоэффективной жидкостной хроматографии воздух прокачивают через стеклянный патрон, который заполнен силикагелем, пропитанным 2,4-динитрофенилгидразином.⁹² На поверхности сорбента образуется гидразон, который элюируют метанолом и определяют методом УФ-спектроскопии при длине волны 365 нм.

6. Макроциклические лиганды

Изучена сорбция в динамических условиях Cd(II), Co(II), Mg(II), Ni(II), Pb(II) и Zn(II) на силикагеле, модифицированном макроциклическими лигандами — диаза-18-краун-6, октаэтилпорфирином и 8,9,17,18-дибензо-1,7-диоксо-4,10,13,16-тетраазамаклоктадеканом.^{33,69} При pH 6.7 с силикагеля, модифицированного диаза-18-краун-6, элюируют Cd, Co и Mg в последовательности Cd > Co > Mg, а при pH 4 — Zn, Pb и Ni в последовательности Zn > Pb > Ni. При модифицировании октаэтилпорфирином и 8,9,17,18-дибензо-1,7-диоксо-4,10,13,16-тетраазамаклоктадеканом ряды меняются: в первом случае Mg > Co > Cd (pH 6.7), во втором Ni > Pb > Zn (pH 4). При иммобилизации на силикагеле одновременно двух реагентов ряды удержива-

ния ионов металлов изменяются: первыми элюируются ионы Co и Pb.

Путем иммобилизации на аминопропилсиликагеле (размер частиц 10 мкм) тетрафенилпорфирина и его комплексов с Sn(IV), In(III) и Zn(II) получены сорбенты для высокоэффективной жидкостной хроматографии.⁹³ Сорбенты обеспечивают практически полное разделение указанных металлов в вариантах нормальных и обращенных фаз и анионного обмена. Описаны также примеры анионообменного разделения ароматических карбоновых кислот и сульфокислот.

в. N,O-Реагенты

8-Оксихинолин (OQ) является одним из наиболее эффективных экстракционных реагентов для определения ионов металлов.⁹⁴ Поскольку в настоящее время наблюдается тенденция к направленному снижению токсичности методов анализа и их трудоемкости, неудивительно, что значительное число работ посвящено способам иммобилизации OQ на поверхности различных сорбентов и их аналитическому применению. Изучена сорбция модифицированным OQ силикагелем (OQ-SS) ионов Al(III), Fe(III), Cd(II), Cu(II), Co(II), Mg(II) из водных растворов.⁹⁵ Кинетика сорбции разных ионов металлов неодинакова. Так, при pH 6 количественная сорбция Cu(II) достигается за 10 мин, а Zn(II) — за 30 мин. Сорбент OQ-SS используют для концентрирования редкоземельных элементов из природных вод и отделения их от бария.³¹ Показана также возможность применения этого сорбента для извлечения следов металлов из морской воды⁹⁶ с последующим их детектированием с применением масс-спектрометрических методов,^{17,25,28,32,37} методов атомно-абсорбционной спектроскопии в режиме *on-line*,^{28,37} инверсионной вольтамперометрии.⁹⁷ Сорбент OQ-SS успешно применяют и для определения органических веществ, в частности нитрофенола и хлорфенола, содержащихся в воде в концентрациях выше ПДК.²⁹

Для определения ионов железа(III) в морской воде в проточном режиме предложен сорбент на основе OQ, иммобилизованного на поверхность хелатной смолы.⁹⁶ Детектирование сорбированного железа осуществляют хемилюминесцентным методом после десорбции.

Для обнаружения алюминия(III) и марганца(II) в присутствии железа(III) предложено применять силикагель С₁₆, модифицированный смесью реагентов — октоэтилпорпурина и 5-фенилазо-8-гидроксихинолина, взятых в соотношении 5:1.⁹⁸ Ионы этих металлов определяют в элюате спектрофотометрически с использованием ксиленолового оранжевого.

В качестве чувствительного элемента оптического сенсора для обнаружения ионов Al(III) применяют иммобилизованный на анионообменнике АРА-8п β-оксинафталиден-о-аминофенол.⁹⁹ Изучены химико-аналитические свойства твердофазного реагента и образующегося на поверхности сорбента флуоресцирующего комплекса с алюминием. Показаны преимущества использования твердофазного реагента для определения алюминия.

Описано применение силикагеля, модифицированного 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом, для концентрирования и разделения ионов Cu(II), Co(II), Ni(II) при содержании их в растворе на уровне нескольких миллиграмм на литр.⁴⁰ Фактор концентрирования превышает 100. Показано,²⁰ что ионы меди(II) при pH 5–7 сорбируются в динамических и статических условиях с коэффициентом концентрирования 200. Медь(II) определяют после ее десорбции с помощью 0.1 М раствора тиомочевины или 0.03 М раствора соляной кислоты при скорости пропускания элюента 0.3–0.4 мл · мин⁻¹. Определению меди(II) не мешает присутствие менее 0.1 мг Cr(VI), 2 мг Zn, 0.2 мг Mn(II), 3 мг Ca(II) и 3 мг Mg(II). Найдены оптимальные условия сорбции кобальта(II) PAN-силикагелем и его последующего определения методом

спектроскопии диффузного отражения и визуально-тестовым методом.³⁴

Предложен линейно-колориметрический метод определения Fe(III) и Cu(II) с использованием PAN-силикагеля.⁵⁷ В трубку с модифицированным силикагелем посредством шприца вводят 1 мл раствора пробы с pH 3.0 (Fe) или 2.5 (Cu). Содержание металла определяют по длине окрашенной зоны, используя градуировочный график. Изучена сорбция ионов Pb(II) этим же сорбентом.⁹⁹

Модифицированные PAN пенополиуретан и ионообменники применяют для предварительного концентрирования урана(VI), который затем определяют по спектрам диффузного отражения.³⁵ Ионообменник на основе сополимера стирола и дивинилбензола, модифицированный PAN, предложено применять для определения Cu(II), Zn(II), Fe(III), Cd(II), Ni(II) и Pd(II) в речной воде.⁵⁸

Разработана методика концентрирования и последующего твердофазно-спектрофотометрического определения циркония с помощью сорбента АВ-17 × 8, модифицированного эриохромчерным Т (ЕСВ Т).⁵⁹ Емкость сорбента по цирконию в статических условиях составляет 18.2 мг · г⁻¹, а предел обнаружения равен 9.6 мкг · л⁻¹.

Силикагель, обработанный смесью ЕСВ Т с жидким анионитом Аликват 336, способен концентрировать следы переходных и щелочноземельных металлов в воде.⁹⁵ Щелочные металлы и ионы аммония на этом анионите не сорбируются. Сорбированные металлы элюируют разбавленным раствором хлорной кислоты и определяют атомно-абсорбционным методом. Модифицированный сорбент обеспечивает 250-кратное концентрирование. На этой основе разработан метод колоночной хроматографии для концентрирования ионов Fe(II), Cu(II), Pb(II), Ca(II) и Mg(II) из воды и растворов солей натрия, калия и аммония.

Разработан оптоволоконный флуоресцентный сенсор для одновременного определения Al(III) и Ga(III) или Al(III) и In(III) с использованием анионообменника Bio-Rad AG1-X4, модифицированного люмогаллионом.¹⁰⁰ Анализ проводят в динамическом режиме. Минимально определяемые концентрации Al, In и Ga составляют соответственно 0.02 · 10⁻⁶, 3.0 · 10⁻⁶ и 0.2 · 10⁻⁶ моль · л⁻¹.

Найдены оптимальные условия сорбции U(VI) на силикагеле силохром С-120 с иммобилизованным на нем 2-(5-бром-2-пиридилазо)-5-диэтиламинофенолом.¹⁰¹ Предложена новая тест-форма для определения урана в фазе сорбата методом спектроскопии диффузного отражения с пределом обнаружения 35 нг урана при объеме пробы 10 мл.

В качестве чувствительного элемента оптического сенсора для обнаружения ионов Pb(II) и Th(IV) предложено использовать ксиленоловый оранжевый (ХО), иммобилизованный на поверхности полиакрилонитрильного волокна, наполненного тонкодисперсным анионообменником.⁸⁰ Отклик чувствительного элемента при концентрациях свинца(II) и тория(IV), равных 1 · 10⁻⁸–3 · 10⁻⁶ моль · л⁻¹, формируется за 1–10 мин.

Диски волокнистого материала, наполненного слабоосновным анионообменником с иммобилизованным на нем арсеназо I, предложено использовать для определения ионов U(VI).⁸¹ Диски с арсеназо I пригодны для экспрессного определения урана(VI) в динамическом режиме сорбции методом спектроскопии диффузного отражения. Предел обнаружения урана(VI) составляет 3 · 10⁻⁸ моль · л⁻¹. Как и в большинстве других случаев, иммобилизованный реагент повышает чувствительность и избирательность определения. Кроме того, применение этого способа позволяет расширить диапазон определяемых концентраций по сравнению со способом, в котором используют реакции комплексообразования арсеназо I в водных растворах.

Целлюлозные материалы модифицировали с помощью этилендиаминтетрауксусной кислоты и применяли для определения ионов Cr(III), Fe(II) и Pb(II) методом атомно-аб-

сорбционной спектроскопии.¹⁰² Количество ионов металлов, перешедших из раствора на поверхность сорбента, зависит от времени контактирования фаз и концентрации металла в растворе. Лучше всего сорбируются ионы свинца.

Следовые количества ванадия(IV) и ванадия(V) в воде определяют методом атомно-эмиссионной спектроскопии после концентрирования и разделения на колонках, заполненных силикагелем с иммобилизованными на нем фторированными β-дикетонами — бензоилтрифторацетоном, теноилтрифторацетоном, а также N-(2-аминоэтил)-γ-аминопропилтриметоксисилоном.²⁰ Для определения суммарного содержания ванадия(V) и ванадия(IV) пробу пропускали через колонку, заполненную 1.5 г модифицированного силикагеля, со скоростью 10 мл · мин⁻¹ вместе с ацетатным буферным раствором (pH 6). Для элюирования использовали 6 М соляную кислоту, а внутренним стандартом служил (1–10) · 10⁻⁶ М раствор кобальта(II). Раздельное определение ванадия(V) и ванадия(IV) основано на их неодинаковой сорбции при различных pH. Для сорбции V(V) раствор с pH 3 пропускали через колонку с модифицированным силикагелем, а для извлечения V(IV) прошедший через колонку раствор нейтрализовали до pH 6 и пропускали через вторую колонку с тем же сорбентом. Предел обнаружения ванадия составляет 0.06 мкг · л⁻¹. Ионы железа(III), меди(II) и других металлов в больших концентрациях маскируют комплексом III. Методика была использована для определения 1–2 мкг · л⁻¹ ванадия в речной воде.

Показана возможность применения силикагеля, модифицированного реагентами с этилендиаминовой и этилендиаминтриацетатной функциональными группами, для разделения и концентрирования ванадия(V) и ванадия(IV).²² Разделение проводят на двух колонках, заполненных модифицированным силикагелем. В первой колонке находится силикагель, модифицированный соединением с этилендиаминовой функциональной группой, во второй — соединением с этилендиаминтриацетатной группой. При pH 2.5–3.0 в первой колонке сорбируется только ванадий(V). При использовании метода атомно-абсорбционной спектроскопии с индукционно связанной плазмой предел обнаружения ванадия(V) составляет 60 пг · мл⁻¹.

Силикагель, модифицированный цинконом, предложено использовать для концентрирования ионов Na, K, Mg, Ca, Al, Zn(II), Cd(II), Pb(II), Mo(II), Fe(III), Co(II), Ni(II) и Cr(III) из водных растворов их солей при pH 1–9.¹⁰³ Разработана методика сорбционного атомно-абсорбционного определения ионов указанных металлов после их элюирования с поверхности модифицированного сорбента растворами соляной или хлорной кислот. Цинкон используют как для разделения элементов, так и для очистки растворов ряда солей от примесей Zn(II), Pb(II), Cd(II), Cu(II).

Разработана методика анионообменного концентрирования ионов Cu(II), Zn(II), Pb(II) и Cd(II) с помощью анионообменника, модифицированного сульфонатными азокрасителями.¹⁰⁴

Известен сорбционно-фотометрический метод, в котором в качестве сорбента применяют анионообменник АВ-17 × 8, модифицированный нитроксаминазо (NOA).¹⁰⁵ Предел обнаружения микроколичеств палладия составляет величину порядка 10⁻⁴ мкг · мл⁻¹.

Разработана методика разделения ионов Pb(II), Cu(II), Cd(II), Co(II), Zn(II), Ni(II) и Mn(II) в режиме *on line* на картриджах, заполненных сорбентами на основе силикагеля (40 мкм) с иммобилизованной на них гидроксамовой кислотой.¹⁰⁶ Градуировочные графики имеют линейный характер в широком интервале концентраций 0.01–5.0 мг · л⁻¹. Предел обнаружения для Cu(II), Co(II), Zn(II) и Ni(II) составляет 5–10, для Pb(II) — 20, для Cd(II) — 30 мкг · л⁻¹. Модифицированный сорбент был использован для анализа водопроводной воды.

Для предварительного концентрирования следовых количеств ионов переходных металлов применяют сорбен-

ты на основе силикагеля ODS C18 или смолы XAD-4 с иммобилизованной на них *n*-трет-бутилкаликс[4]арентетрагидроксамовой кислотой.¹⁵ Изучены условия сорбции ионов Fe(III), Co(II), Pb(II), Cd(II), Mn(II), Ni(II), Zn(II) и Cu(II) в области pH 2–7. Разработана методика хроматографического определения Cu(II), Zn(II) и Mn(II) в природных и других водах.

г. S₂N- и S-Содержащие реагенты

Предложен метод спектрофотометрического определения микроколичеств Ag(I) и Pd(II) в водах с помощью поливинилхлоридной пленки, модифицированной 4,4'-бис(диметиламино)тиобензофеноном.⁶⁵ Модифицированные пленки в водных растворах солей металлов изменяют свою окраску в результате образования комплексов на поверхности твердой фазы. Интенсивность окраски зависит от pH, времени встряхивания, температуры раствора и концентрации металла. Наибольший коэффициент концентрирования (1000) достигается при оптимальных условиях: объем пробы — 500 мл, площадь модифицированной пленки — 12 см², время встряхивания — 60 мин, температура анализируемого раствора — 40–60°C. Предел обнаружения серебра составляет 0,5, а палладия — 0,2 мкг · мл⁻¹.

Путем иммобилизации 4-фенолазо-3-аминороданина (PAAR) на дисках из полиакрилонитрильного волокна, наполненного тонкодисперсным ионообменником КУ-2, изготовлен чувствительный элемент для определения Hg(II).⁸³ Окраска комплекса ртути с PAAR развивается в течение 3–5 мин (при исходном объеме 10 мл). Метод позволяет определять ртуть(II) непосредственно в растворе, предел обнаружения — 0,02 мкг · мл⁻¹. Определению ртути не мешают большие количества обычно сопутствующих ей ионов многих переходных металлов. С использованием PAAR, нанесенного на твердую фазу, избирательность метода на порядок выше, чем при определении ртути с помощью PAAR в растворе.

Для определения меди предложен сорбент на основе анионообменника АВ-17 × 8, модифицированного 1-(2-тиазолилазо)-2-нафтол-3,6-сульфоокислотой (TAN-3,6-S).^{62, 63} Для извлечения микроколичеств меди из водных и водно-органических растворов применяют сорбент со степенью заполнения 43 и 8% соответственно.¹⁰⁷ Сорбционно-фотометрический метод определения малых концентраций меди более чувствителен и избирателен, чем известный фотометрический метод определения меди с TAN-3,6-S в растворе.

Изучены также оптимальные условия поглощения Pd(II) этим сорбентом.^{108, 109} Величина сорбции зависит от природы и концентрации минеральных кислот, а также от степени заполнения сорбента модификатором и присутствия органических растворителей. Предел обнаружения палладия(II) составляет 1,25 мкг · мл⁻¹.

Изучена сорбция ионов Fe(III) на ионообменнике АВ-17 × 8 в хлоридной форме (АВ-17 × 8-Cl), модифицированном TAN-3,6-S.¹¹⁰ Спектрофотометрически изучено комплексобразование ионов Fe(III) с TAN-3,6-S, иммобилизованном на поверхности сорбента. Найдено, что соотношение компонентов в комплексах как в растворе, так и в фазе сорбента одинаково.^{62, 108} Изучены условия сорбции ионов Ni(II) этим сорбентом в широком интервале pH.⁶² Спектрофотометрическим методом найдены состав и константа устойчивости комплекса никеля в фазе ионообменника. Рассмотрен вопрос о влиянии стехиометрии комплекса никеля с модификатором на кинетические свойства сорбента.

Групповое концентрирование ионов Cu(II), Ni(II), Zn(II) и Cd(II) на анионообменнике АВ-17 × 8-Cl, модифицированном TAN-3,6-S, создает возможность последующего рентгенофлуоресцентного определения элементов в концентрате.^{111, 112} Разработан сорбционно-рентгенофлуоресцентный метод определения микроконцентраций этих металлов при

их совместном присутствии. Предел обнаружения составляет 0,35–1,2 мкг, фактор концентрирования — 200.

Изучены протолитические и оптические свойства силохрома C-120 с иммобилизованным на его поверхности 4-(2-тиазолилазо)резорцином и химико-аналитические условия его взаимодействия с ионами U(VI), Cu(II), Ni(II), Zn(II), Co(II), Pd(II), Fe(II, III).⁶¹ Сорбент используют для тестового определения методом спектроскопии диффузного отражения ионов Co(II), Pd(II) и U(VI) в концентрации 0,005–0,03 мкг · мл⁻¹, а также для определения палладия и урана в реальных объектах.

Модифицированный 2-(2-тиазолилазо)-5-диэтиламинофенолом (TADAP) анионообменник АВ-17 × 8-Cl предложен применять для определения U(VI) в концентрации порядка 10–5% методом твердофазной спектрофотометрии.¹¹³ Определение проводят в щелочных растворах сложного состава без предварительного отделения урана от сопутствующих элементов.

Описан способ обнаружения следов кадмия и меди в солевых осадках хлорида натрия методом атомно-абсорбционной спектроскопии с предварительным ионообменным концентрированием анализируемых элементов силикагелем, модифицированным тиолом.²⁶

Реагенты с ксантогенат- и дитиокарбаминатными функциональными группами, иммобилизованные на поверхности силикагеля, используют для концентрирования следовых количеств ионов благородных металлов.¹¹⁴ Сорбция ионов Pd(II), Ag(I) и Pt(IV) на указанных сорбентах протекает количественно при pH 4–5 и 2–5. Детектирование ионов металлов после десорбции осуществляют атомно-абсорбционным методом.

д. Кислородсодержащие реагенты

Модифицированный в динамических условиях додецилбензолсульфоновой кислотой силикагель был использован для ион-хроматографического разделения переходных металлов.¹¹⁵ В качестве элюента применяли растворы солей стронция с комплексообразующими добавками лимонной, винной, щавелевой, пиррофосфорной и дипикриновой кислот. Установлены оптимальные условия селективного определения катионов Cu(II), Ni(II), Pb(II), Co(II), Cd(II), Fe(II) и Mn(II). Продолжительность анализа составляет 25 мин.

Оптическим сенсором для определения Al(III) может служить эриохромцианин, иммобилизованный на носителе XAD-2.¹¹⁶ Содержание металла определяют методом спектроскопии диффузного отражения.

Отделение индия(III) от сопутствующих элементов осуществляют с помощью экстракционной хроматографии, используя колонки, заполненные силикагелем с иммобилизованной на нем смесью высокомолекулярных и изомерных третичных карбоновых кислот C₁₀ — Versatic 10.¹¹⁷ Индий(III) количественно сорбируется из ацетатных буферных растворов с pH 4,5–6,0 и десорбируется растворами минеральных кислот. Ионы Fe(III), Ni(II), Co(II), Zn(II), Cu(II), а также U(VI), Cr(III), Al(III), Tl(III), Ga(III), редкоземельные элементы Zr(IV) и Th(IV) в этих условиях не сорбируются и могут быть отделены путем подбора подходящей подвижной фазы. В работе¹¹⁷ приведены примеры разделения смесей Al(III)–In(III)–Ga(III)–Th(III), UO₂(II)–In(III)–Zr(IV) и La(III)–In(III)–Th(IV).

Для анализа объектов окружающей среды предложена методика, в которой концентрирование следовых количеств Cd(II), Cu(II), Mn(II), Zn(II) и Fe(III) осуществляют их сорбцией из водных растворов с pH > 6 на силикагеле, модифицированном 1-фенил-3-метил-4-стеароил-5-паразолоном (степень заполнения 4,2%).¹¹⁸ Для десорбции ионов металлов применяют 1 М раствор соляной кислоты. Содержание металлов в элюате определяют методом атомно-абсорбционной спектроскопии. Предложенная методика была при-

менена для определения следовых количеств Cu(II) , Mn(II) и Zn(II) в водопроводной воде.

Изучены аналитические возможности морина, иммобилизованного на катионообменнике КУ-2, а также на сорбенте декстранового типа — сефадекс G-25.⁶⁰ Такие сорбенты пригодны для селективного определения циркония и олова в водочных водах. Минимальная обнаруживаемая концентрация Zr составляет 1.0, а Sn(II) — $0.5 \text{ мкг} \cdot \text{мл}^{-1}$.

е. Водоросли

Изучена сорбция ионов токсичных металлов (Co , Ni , Pb , Cd и др.) из водных растворов силикагелем, модифицированным водорослями *Chlorella Vulgaris*.⁵¹ Сорбент использовали для концентрирования, после чего металлы определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии.

Предложен способ иммобилизации клеток морских водорослей *Algal* на силикагеле для извлечения свинца из водных растворов методом колоночной хроматографии.⁵² Определение свинца осуществляют после его десорбции смесью азотной и соляной кислот. Адсорбционная емкость модифицированного сорбента по свинцу после 20 циклов адсорбция–элюирования уменьшается на 15%. Сорбент также практически полностью извлекает микроколичества цезия из сильно засоленных растворов.

2. Неорганические реагенты

Способы получения и применение неорганических сорбционных материалов на основе различных носителей — угля, цеолитов, песка, древесной целлюлозы и др. — рассмотрены в обзоре.⁷¹ Доступность многих носителей, простота синтеза сорбентов на основе оксидов, гидроксидов, ферроцианидов и других твердых фаз, их механическая прочность и высокие кинетические характеристики обеспечивают рассматриваемым материалам хорошие перспективы в их использовании в процессах обработки природных и сточных вод, жидких радиоактивных отходов и различных растворов.

а. Соли ионов металлов

Отдельную группу составляют сорбенты, модифицированные неорганическими солями, которые предназначены для определения веществ, способных вступать в реакции комплексообразования, осаждения или окисления–восстановления с солями, закрепленными на поверхности.

В работе⁴⁴ изучено хроматографическое поведение большого числа неорганических анионов на силикагеле, модифицированном 0.1 %-ными водными растворами CuSO_4 , ZnSO_4 , $[\text{Co}(\text{NH}_4)_6]\text{Cl}_3$ и NiCl_2 . Для десорбции применяют водно-органические смеси, содержащие минеральные кислоты, а детектирование осуществляют визуальным посредством тонкослойной хроматографии с использованием различных проявителей.

Описан способ отделения Ti(III) от Cd(II) , Al(III) , Ni(II) , Fe(III) , Ag(I) и Pb(II) на силикагеле, модифицированном молибдатом натрия, в смешанном растворе муравьиная кислота–бутанол.⁴³

Определение ароматических серосодержащих гетероциклических соединений в сланцевом дегте предложено осуществлять методом хроматографии на колонках, заполненных силикагелем с адсорбированным на его поверхности хлоридом палладия(IV).⁴² Для анализа применяют УФ-спектроскопию или фотометрию пламени.

Изучена сорбция в статических условиях ионов цезия на силикагеле с иммобилизованным на нем комплексом — тетрацианокупратом калия.¹¹⁹ Скорость ионного обмена калия на цезий возрастает по мере уменьшения емкости сорбента относительно указанного комплекса меди(I). Сорбент может быть использован и в динамическом режиме.

Описан способ приготовления сорбента на основе гексацианоферрата(II) железа(III).¹²⁰ Целлюлозу обрабатывали смесью растворов гексацианоферрата(III) калия и нитрата железа(III) в специальном аппарате-смесителе. Емкость сорбента по модифицирующему реагенту составляла $300–600 \text{ мг} \cdot \text{см}^{-3}$.

С помощью реакций осаждения были получены неорганические сорбенты на основе гексацианоферрата(III) калия.¹²¹ Состав, физико-химические и сорбционные свойства сорбентов зависят от условий их синтеза.

Для определения оксидов азота в воздухе применяют окислительную и индикаторную системы на основе модифицированных силикагелей.⁴⁶ Силикагель в окислительной трубке пропитывают кислым раствором перманганата калия, а в индикаторной трубке — раствором, содержащим иодид калия, крахмал, тиосульфат и хлорид натрия.

Иодиды олова(IV), цинка(II) и алюминия(III), нанесенные на активированный уголь, используют для извлечения радиоактивного иода из раствора.⁷¹

Для обработки радиоактивных сточных вод предложен ряд сорбентов на основе смешанного гексацианоферрата(II) калия, нанесенного на цеолит, акриловое волокно и силикагель.⁷¹

В качестве сорбента для концентрирования ионов тяжелых металлов используют аморфный фосфат кальция на пористом носителе с развитой поверхностью, устойчивой к кислотам.⁷¹

Сорбент, обладающий повышенной селективностью по отношению к стронцию в кальцийсодержащих растворах, получают обработкой каменного угля раствором перманганата калия, содержащего $1.0–1.2 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ аммиака.⁷¹

б. Оксиды и гидроксиды металлов

Большую группу неорганических сорбентов составляют закрепленные на различных инертных матрицах (песке, целлюлозе, активированном угле, различных сополимерах и т.д.) оксидные и гидроксидные пленки.

Для сорбции ионов Cu(II) , Zn(II) и Pb(II) в динамических условиях применяют сорбент на основе диоксида марганца, нанесенного на носитель.⁷⁵

Для очистки воды от железа ее фильтруют через так называемый «черный песок»,¹²² который получают последовательной обработкой песка растворами хлорида марганца и перманганата калия. В результате образуется сорбирующий слой из диоксида марганца. Вместо песка можно использовать также сульфуголь.

Описан способ определения органических восстановителей в пробах воды проточно-инжекционным методом с применением оксида свинца(IV), иммобилизованного на поверхности кремнезема.⁴⁵ Концентрацию органических веществ в воде определяют по количеству ионов свинца(II), образовавшихся в результате реакции с восстановителями. Концентрацию Pb(II) измеряют спектрофотометрически с использованием 4-(2-пиридилазо)резорцина или атомно-абсорбционным методом.

Для извлечения ионов тяжелых металлов из воды пригоден сорбент, получаемый осаждением гидроксидов алюминия и железа из сульфатных растворов на активированный уголь в присутствии коагулянтов на основе полиакриламида.⁷² Модификаторы и носитель находятся в сорбенте в массовом соотношении $\text{Al(OH)}_3 : \text{Fe(OH)}_3 : \text{уголь} = 1 : 4 : 5$. Емкость сорбента по урану равна $266 \text{ мг} \cdot \text{г}^{-1}$.

Для концентрирования микроэлементов из морской воды используют сорбенты на основе гидроксидов Al(III) , Fe(III) и Mn(II) , нанесенных на сополимер стирола и дивинилбензола с различной степенью сшивки.¹²³ Степень концентрирования металлов зависит от толщины гидроксидной пленки и пористости носителя. Сорбент пригоден для сорбции в динамических условиях.

Очистку растворов от водорастворимых соединений мышьяка осуществляют их сорбцией на гидроксиде железа(III), нанесенном на различные подложки.^{71, 124} Такой способ обеспечивает извлечение следовых количеств мышьяковой и мышьяковистой кислот, органических арсеноскислот и их производных.⁷¹

Избирательными по отношению к фосфат- и фторид-ионам являются композиционные сорбенты, которые получают нанесением гидроксидов титана(IV) и циркония(IV) на активированный уголь марки БАУ.^{73, 74} В равных условиях 1 г такого сорбента поглощает в 2.4 раза больше фосфат-ионов, чем 1 г гранулированного гидроксида титана. Сорбент сохраняет высокую емкость по отношению к фосфат-ионам в нейтральной и слабощелочной средах.⁷¹

Для извлечения ионов меди из промывных вод, содержащих аммиак, предложен сорбент, который представляет собой тонкий слой оксида железа, нанесенного на песок.¹²⁵

Для концентрирования ионов металлов из морской воды и промышленных сточных вод используют сорбент в виде диспергированных гидроксидов, оксидов или сульфидов металлов, или тех же веществ, осажденных или внедренных в органический или неорганический пористый носитель (органические полимеры, цеолиты, молекулярные сита).¹²⁶ В качестве примера в патенте¹²⁶ описан синтез сорбента на основе гидроксида цинка и органического носителя. Предложены способы получения композитного сорбента для извлечения ионов тяжелых металлов из морской или сточных вод.^{127, 128} Основу сорбента составляет пористый носитель, например, органический полимерный гель, в который вводят тонкодисперсные оксиды или гидроксиды алюминия,

железа, марганца, титана или других металлов. Количество вводимого неорганического реагента превышает 0.1 моль на 1 л геля. Описано, например, получение композитных сорбентов на основе полиакриламида и гидроксидов названных металлов. Установлена обменная емкость сорбентов по отношению к ионам Cu(II), Ni(II), Hg(II), Cr(III) и других тяжелых металлов. Отличительными особенностями композитных адсорбентов являются их высокая устойчивость, хорошие адсорбционные характеристики, а также легкое отделение от воды.

Описана технология модификации неорганических сорбционных материалов типа гидроксидов или нерастворимых солей многозарядных ионов металлов на пористых носителях — угле, активном иле и опилках.¹²⁸ Такие сорбенты можно использовать для очистки сточных вод электрохимических производств от ионов цветных металлов.

Для извлечения тяжелых металлов из морской воды пригодны адсорбенты на основе активированного угля, поливинилацетатного полимера или волокнистого нетканого материала, обработанных гидрозолеом титановой кислоты (концентрация 5–10 мас. д., размер коллоидных частиц 1–100 мкм).⁷¹

В работах^{129, 130} рассмотрены сорбционные свойства и устойчивость титансодержащих сорбентов на носителе из древесных опилок. Изучена кинетика пептизации слоя гидроксида титана на древесине в воде и высказаны предположения о природе связи сорбционного материала с носителем.¹³⁰

В сводной таблице представлены основные химико-аналитические характеристики описанных выше иммобилизованных реагентов.

Таблица 1. Химико-аналитические свойства иммобилизованных аналитических реагентов.

Реагент	Сорбент	Емкость сорбента, ммоль · г ⁻¹	Определяемый элемент	Оптимальный pH	Предел обнаружения, мг · мл ⁻¹	Метод определения ^a	Ссылки
Катионообменник КУ-2 + <i>n</i> -нитрозодипиридин	Полиакриловое волокно (40–50 мкм)	5.0	P(II)	2–3	5.3 · 10 ⁻⁴	СДО	82
Люцигенин	Silpearl	0.034	V(IV)		0.7	ХЛМ	55, 66
	»	0.034	Fe(II)		0.8	ХЛМ	66
DDATD	Силикагель	0.24	Co(II)	200	0.002	ХЛМ	89, 90
Азааналог дибензо-18-краун-6	»	0.005	Co(II)	> 7	0.02	ААС	69
	»	0.005	Cu(II)	2–8	0.01	ААС	69
OQ	»		PЗЭ	8	(3–5) · 10 ⁻⁴	МС	31
	Гидрофильный винильный полимер		Fe(III)	9.5	2.8 · 10 ⁻⁶	ХЛМ	96
β-Оксинафталиден- <i>o</i> -аминофенол	APA-8n	4.0	Al(III)	4.0–6.5	1.2 · 10 ⁻³	ХЛМ	99
PAN	Силикагель		Co(II)	3–5	0.02–0.04	СДО	34
	Силохром С-120		Cr(III)	2.5–4.5	0.1	СДО	39
	»		Mn(II)	5.0–7.5	0.05	СДО	39
	»		Fe(III)	5.0–6.5	0.3	СДО	39
	»		Ni(II)	6–9	0.03	СДО	39
	»		Cu(II)	5–8	0.1	СДО	39
	»		Zn(II)	7.5–10	0.03	СДО	39
Катионообменник КУ-2 + PAN-2	Полиакриловое волокно (30–40 мкм)	0.2	Cu(II)	5.7	0.032	СДО	79
ECB T	AB-17 × 8 (100–250 мкм)	0.23 ^b	Zr(IV)	2	9.6 · 10 ⁻⁶	ТФСФМ	59

Таблица 1 (окончание).

Реагент	Сорбент	Емкость сорбента, ммоль · г ⁻¹	Определяемый элемент	Оптимальный pH	Предел обнаружения, мг · мл ⁻¹	Метод определения ^a	Ссылки
Люмогаллион	Анионообменник		Al(III) и Ga(III) или Al(III) и In(III)	3–8	$5.4 \cdot 10^{-4}$ $1.4 \cdot 10^{-2}$ $5.4 \cdot 10^{-4}$	ФЛ	100
Анионообменник (5–10 мкм) + ХО	Полиакрильное волокно (30–40 мкм)	0.06	Th(IV)		0.34 $4.6 \cdot 10^{-3}$	СДО	80
Анионообменник + арсеназо I	То же	0.03	Pb(II)		0.01	СДО	80
	»		U(VI)		$7.1 \cdot 10^{-4}$	СДО	81
Цинкон	»	0.1	Ca(II)	< 6			103
	»	0.1	Mg(II)	< 9			103
NOA	AB-17 × 8	$2.5 \cdot 10^{-3}$	Pd(II)	6	$> 10^{-4}$	ТФСФМ	105
TAN-3,6-S	AB-17 × 8 (100–250 мкм)	$1.6 \cdot 10^{-3}$	Ni	9	1.25	ТФСФМ	62
TAR	То же	0.016	Cu(II)	2		ТФСФМ	107
	»	$6.3 \cdot 10^{-4}$	Pd(II)	2.5–3.0	1.25	ТФСФМ	108
	»	$> 1.6 \cdot 10^{-3}$	Fe(III)	3.8–4.3		ТФСФМ	110
	»		Cu(II)	4–5		ТФСФМ	112
	Силикагель		Co(III)	4.0	0.005–0.3	СДО	61
	»		Co(II)	6.2	0.005–0.3		61
	»		Pd(II)	6.0	0.005–0.3	СДО	61
	»		U(VI)	7.4	0.005–0.3	СДО	61
TADEAP	AB-17 × 8-Cl	$5.0 \cdot 10^{-4}$	U(VI)	6–9	$> 10^{-4}$	ТФСФМ	113
Морин	KU-2 + сефадекс G-25	0.01–1.0	Sn(II)	0.2–1.3	0.5	ХЛМ	60
Водоросли PdCl ₂	»	0.01–1.0	Zr(VI)	0.3	1.0	ХЛМ	60
	Силикагель	267 ± 6	Pd(II)	4.7		КХ	52
	»		Органические вещества			ГХ	42

^a СДО — спектроскопия диффузионного отражения, ХЛМ — хемолуминесцентный метод, ААС — атомно-абсорбционная спектроскопия, МС — масс-спектрометрия, ТФСФМ — твердофазно-спектрофотометрический метод, ФЛ — фотолуминесценция, КХ — колоночная хроматография, ГХ — газовая хроматография.

^b Емкость сорбента в мг · г⁻¹.

V. Заключение

Анализ литературных данных показывает, что новое научное направление, связанное с применением в химическом анализе реагентов, иммобилизованных на поверхности различных носителей, является весьма перспективным. Такие реагенты повышают чувствительность и избирательность определения многих элементов.

Снижение предела обнаружения достигается концентрированием определяемых ингредиентов из относительно большого объема раствора в фазе сорбента. В отличие от экстракционного концентрирования, сорбционные методы не требуют использования органических растворителей, а потому безопасны для здоровья. Сами сорбенты нетоксичны и хорошо отделяются от раствора фильтрованием, что делает анализ более экспрессным.

Улучшение избирательности обусловлено тем, что при иммобилизации органические реагенты благодаря геометрическим особенностям закрепления лиганда на поверхности носителя в ряде случаев изменяют свои комплексообразующие свойства, например дентатность. Можно полагать, что модифицированные сорбенты наиболее эффективно извлекают ионы металлов, которые образуют с иммобилизованным реагентом ионные ассоциаты или комплексы с соотно-

шением металл : лиганд, равным 1 : 1. В этом случае сводятся к минимуму стерические затруднения, обусловленные фиксацией лиганда на поверхности сорбента.

Дальнейшее развитие этого направления аналитической химии требует установления химизма процессов иммобилизации реагентов на поверхности твердых носителей.^{67, 131} В настоящее время реагенты на поверхности матрицы закрепляют преимущественно за счет их ион-ионного взаимодействия, значительно реже используют другие виды взаимодействия. В последнем случае химизм взаимодействия реагента с поверхностью сорбента, как правило, не рассматривают, а способ иммобилизации подбирают эмпирически, меняя растворители. Изучение химизма взаимодействия реагентов различных классов с поверхностью носителей и установление закономерностей комплексообразования с участием лигандов, закрепленных на поверхности, должно значительно расширить аналитические возможности сорбционных методов. Необходимо также выработать научно обоснованные критерии, позволяющие рассматривать «твердофазные реагенты» либо как модифицированные поверхностью органические реагенты, либо как модифицированные аналитическими реагентами сорбенты, что на данном этапе в ряде случаев сделать весьма затруднительно.

Литература

1. Ю.А.Золотов. *Журн. анал. химии*, **50**, 1333 (1995)
2. Ю.А.Золотов. *Журн. анал. химии*, **50**, 1237 (1995)
3. Н.М.Кузьмин, Ю.А.Золотов. *Концентрирование следов элементов*. Наука, Москва, 1988
4. В.К.Рунов, С.В.Качин. *Завод. лаб.*, **59**, 1 (1993)
5. Г.Д.Брыкина, Д.О.Марченко, О.А.Шпигун. *Журн. анал. химии*, **50**, 484 (1995)
6. В.К.Рунов, В.В.Тропина. *Журн. анал. химии*, **51**, 71 (1996)
7. K.Yoshimura, H.Waki, S.Ohashi. *Talanta*, **23**, 449 (1976)
8. В.К.Рунов. *Росс. хим. журн.*, **38**, 36 (1994)
9. P.Kubelka, F.Munk. *Z. Techn. Phys.*, **12**, 593 (1931)
10. S.V.Veack. *Anal. Chim. Acta*, **10**, 48 (1954)
11. И.Н.Ермоленко, М.Л.Логгин, М.З.Гаврилов. *Журн. анал. химии*, **17**, 1035 (1962)
12. С.Б.Саввин, А.В.Михайлова. *Журн. анал. химии*, **51**, 49 (1996)
13. Г.Д.Брыкина, Л.С.Крысина, В.М.Иванов. *Журн. анал. химии*, **43**, 1547 (1988)
14. K.Yoshimura and H.Waki. *Talanta*, **32**, 345 (1985)
15. S.Hutchinson, G.A.Karney, E.Horne, B.Linch, J.D.Glennon, M.A.McKervey, S.Y.Harris. *Anal. Chim. Acta*, **291**, 269 (1994)
16. T.Nonjo, H.Katayama, K.Terada, T.Kiba. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **330**, 159 (1988)
17. J.W.McLaner, K.Akatsuka, J.W.Lam. *IPC Inf. Newslett.*, **17**, 639 (1991); *РЖХим.*, 17Г231 (1992)
18. P.Cronkleton. *Prok. Nebr. Acad. Sci., 1880–1992. NATS and TER-QUA. Div. Affiliat. Soc.* Lincoln., 1993. P.88; *РЖХим.*, 15Г34 (1994)
19. В.М.Иванов, С.А.Морозко, С.В.Качин. *Журн. анал. химии*, **49**, 857 (1994)
20. S.Tong, F.Liu, K.Li. *J. Environ. Sci. (China)*, **1**, 121 (1989); *РЖХим.*, 9Г210 (1991)
21. K.E.Krakowiak, M.L.Braening, I.M.Reed, J.S.Bradshaw, R.T.Braening, J. Bryon. *Anal. Chem.*, **63**, 1014 (1991)
22. K.Hirayama, S.Kageyama, N.Unohara. *Analyst*, **117**, 13 (1992)
23. D.Chambaz, W.Haerdy. *J. Chromatogr.*, **600**, 203 (1992)
24. U.Pyell, G.Stork. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **342**, 281 (1992)
25. J.W.McLaner, M.A.Azeredo, J.W.Lam. *IPC Inf. Newslett.*, **18**, 375 (1992); *РЖХим.*, 7Г187 (1993)
26. U.Koklu, S.Akman. *Acta Chim. Hung., Models Chem.*, **129**, 825 (1992); *РЖХим.*, 14Г153 (1993)
27. C.Airoldi, M.R.Santos. In *The 12th IUPAC Conference on Chemical Thermodynamics: The 47th Calorimetry Conference Snowbird, UT. Vol. I. (Abstracts of Reports)*. Paylo, 1992. P. 219; *РЖХим.*, 12Г232 (1993)
28. H.E.Grafne, Z.Feher. *Magy. Kem. Foly.*, **98**, 328 (1992); *РЖХим.*, 6Г163 (1993)
29. M.R.Montero-Escobar, C.Moreno-Roman, M.E.Leon-Gonzales, Z.M.Polo-Dies. *Anal. Proc.*, **29**, 358 (1992); *РЖХим.*, 10Г273 (1993)
30. Y.Kuroda, Y.Kato, H.Ogoshi. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **66**, 1116 (1993); *РЖХим.*, 16Г145 (1993)
31. B.K.Esser, A.Volpe, J.M.Kenneally, D.K.Smith. *Anal. Chem.*, **66**, 1736 (1994)
32. J.W.McLaner, J.W.N.Lam. *ICP Inf. Newslett.*, **19**, 715 (1994); *РЖХим.*, 9Г178 (1995)
33. Н.В.Семенова, Е.И.Моросанова, И.В.Плетнев, Ю.А.Золотов. *Журн. анал. химии*, **47**, 1596 (1992)
34. В.М.Иванов, С.А.Морозко, Ю.А.Золотов. *Журн. анал. химии*, **48**, 1389 (1993)
35. В.М.Иванов, С.Массу. *Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия*, **34**, 572 (1993)
36. В.В.Сухан, О.Ю.Наджафова, О.А.Запорожец, Л.И.Савранский. *Химия и технология воды*, **16**, 139 (1994)
37. Е.И.Моросанова, И.В.Плетнев, В.Ю.Соловьев, Н.В.Семенова, Ю.А.Золотов. *Журн. анал. химии*, **49**, 676 (1994)
38. О.П.Швоева, В.П.Дедкова, А.Г.Гитлиц, С.Б.Саввин. *Журн. анал. химии*, **52**, 89 (1997)
39. С.А.Морозко, В.М.Иванов. *Журн. анал. химии*, **50**, 629 (1995)
40. K.Li, F.Liu, W.Dong, S.Tong. *Acta Sci. Nat. Univ. Pekinensis*, **28**, 202 (1992); *РЖХим.*, 18Г145 (1992)
41. Г.В.Мясоедова, С.Б.Саввин. *Хелатообразующие сорбенты*. Наука, Москва, 1984
42. Y.T.Anderson. *Anal. Chem.*, **59**, 2207 (1987)
43. M.Ajmal, A.Mohammad, N.Fatima. *Indian J. Chem. A*, **28**, 91 (1989); *РЖХим.*, 11Г119 (1990)
44. M.Ali, T.Sharad. *Microchem. J.*, **44**, 39 (1991); *РЖХим.*, 16Г134 (1992)
45. B.Rucht, C.Schramm, S.Kubischko, B.Neidhart. *Fresenius Anal. Chem.*, **342**, 822 (1992)
46. Пат. 1673958 РФ; *РЖХим.*, 11Г171П (1992)
47. Пат. 5273908 США; *РЖХим.*, 3Г269П (1995)
48. Т.Н.Шеховцова, С.В.Чернецкая, Н.В.Белкова, И.Ф.Долманова. *Журн. анал. химии*, **49**, 789 (1994)
49. Т.Н.Шеховцова, С.В.Чернецкая, Е.Б.Никольская, И.Ф.Долманова. *Журн. анал. химии*, **49**, 862 (1994)
50. Т.Н.Шеховцова, С.В.Чернецкая, Н.В.Белкова, И.Ф.Долманова. *Журн. анал. химии*, **50**, 538 (1995)
51. P.Pascucci, Y.Senddon. In *Pittsburgh Conference Presents (Abstracts of Reports)*. New Orleans, 1992. P. 1177; *РЖХим.*, 16Г138 (1993)
52. C.A.Mahan, Y.A.Holcombe. *Anal. Chem.*, **64**, 1933 (1992)
53. В.А.Тертых, Л.А.Белякова. *Химические реакции с участием поверхности кремнезема*. Наукова думка, Киев, 1991
54. В.М.Островская. *Журн. анал. химии*, **32**, 1820 (1977)
55. В.В.Сухан, О.А.Запорожец, Н.А.Липковская, Л.Б.Погасий, А.А.Чуйко. *Журн. анал. химии*, **49**, 700 (1994)
56. I.Kasahara, S.Willie, R.Sturgeon, S.Berman, S.Tagachi, K.Yoto. *Bunseki Kagaku*, **42**, 107 (1993); *РЖХим.*, 16Г27 (1994)
57. И.М.Максимова, Е.И.Моросанова, А.А.Кухто, Н.М.Кузьмин, Ю.А.Золотов. *Журн. анал. химии*, **49**, 1210 (1994)
58. J.Chwastowska, E.Mozer. *Talanta*, **32**, 574 (1985)
59. М.И.Штокало, Е.Е.Костенко, И.З.Жук. *Журн. анал. химии*, **46**, 1093 (1991)
60. Л.Е.Зельцер, Н.Г.Верещагина, А.В.Быченко. *Журн. анал. химии*, **46**, 2041 (1991)
61. В.М.Иванов, О.В.Кузнецова. *Журн. анал. химии*, **50**, 498 (1995)
62. Т.В.Марчак, Г.Д.Брыкина, Т.А.Белявская. *Журн. анал. химии*, **36**, 513 (1981)
63. Г.Д.Брыкина, Н.Л.Филлипова, Л.С.Крысина, Т.А.Белявская. *Журн. физ. химии*, **54**, 2075 (1980)
64. А.Т.Пилипенко, А.В.Терлецкая, Т.А.Богословская, Г.С.Мацибура. *Химия и технология воды*, **14**, 412 (1992)
65. Г.С.Мацибура, В.О.Рябушко. *Химия и технология воды*, **16**, 416 (1994)
66. О.А.Запорожских, V.V.Sukhan, N.A.Lipkovska. *Analyst*, **121**, 501 (1996)
67. О.А.Запорожских, О.Ю.Наджафова, А.И.Зубенко, V.V.Sukhan. *Talanta*, **41**, 2067 (1994)
68. В.В.Сухан, Л.И.Савранский, О.А.Запорожец, О.Ю.Наджафова, В.Г.Лантух. *Укр. хим. журн.*, **58**, 990 (1992)
69. Е.И.Моросанова, Л.С.Селиверстова, Ю.А.Золотов. *Журн. анал. химии*, **48**, 617 (1993)
70. В.Г.Березкин, Ж.Р.Тужилина, Ю.А.Герасимов, А.А.Калачев, Е.Ю.Сорокина. *Журн. анал. химии*, **50**, 525 (1995)
71. Е.А.Казанцев, В.П.Ремез. *Химия и технология воды*, **17**, 50 (1995)
72. Пат. 141622 ГДР; *РЖХим.*, 23Л169П (1980)
73. А.А.Блохин, М.И.Семенов, В.П.Таушканов, Е.А.Андронов. *Журн. прикл. химии*, **51**, 2491 (1978)
74. М.И.Семенов, А.А.Блохин, В.П.Таушканов. В кн. *Химия и технология неорганических сорбентов. (Междуз. сб. науч. тр. ППИ)*. Пермь, 1979. С. 75
75. M.Brandano, B.Sueli, F.Galembeck. *Coloids Surf.*, **48**, 351 (1990)
76. Д.Шеррингтон. *Успехи химии*, **60**, 1494 (1991)
77. О.П.Швоева, Г.П.Кучава, Г.В.Мясоедова, С.Б.Саввин, Л.Н.Баньных, Н.Г.Жукова, О.Н.Гришина, М.С.Межиров. *Журн. анал. химии*, **40**, 1606 (1985)
78. С.Б.Саввин, Л.М.Трутнева, О.П.Швоева. *Журн. анал. химии*, **48**, 502 (1993)
79. О.П.Швоева, С.Б.Саввин, Л.М.Трутнева. *Журн. анал. химии*, **45**, 476 (1990)
80. Л.М.Трутнева, О.П.Швоева, С.Б.Саввин. *Журн. анал. химии*, **44**, 1804 (1989)
81. О.П.Швоева, Л.М.Трутнева, С.Б.Саввин. *Журн. анал. химии*, **44**, 2084 (1989)

82. О.П.Швоева, Л.М.Трутнева, Е.А.Лихонина, С.Б.Саввин. *Журн. анал. химии*, **46**, 1301 (1991)
83. С.Б.Саввин, Л.М.Трутнева, О.П.Швоева, К.А.Эфендиева. *Журн. анал. химии*, **46**, 709 (1991)
84. E.Vanderheyden, E.F.Vansant, J.Ptulippaerts. *Mikrochim. Acta*, **2**, 163 (1988)
85. R.Compano, R.Ferrer, J.Guiteras, M.D.Pratt. In *European Conference on Analytical Chemistry, Euroanalysis VIII (Abstracts of Reports)*. Edinburgh, Scotland, UK, 1993. P. V9
86. S.K.Sahoo. *Talanta*, **38**, 789 (1991)
87. T.Nagahiro, M.Sakate. In *European Conference on Analytical Chemistry, Euroanalysis VIII. (Abstracts of Reports)*. Edinburgh, Scotland, UK, 1993. P. 25
88. О.А.Запорожец, О.Ю.Наджафова, О.И.Зубенко, В.Б.Ищенко, В.В.Трачевский, В.В.Сухан. *Укр. хим. журн.*, **61**, 9 (1995)
89. O.Yu.Nadzhafova, O.A.Zaporozhets, V.V.Verba, V.V.Sukhan. In *Symposium on the Protochemistry and Photophysics of Coordination Compounds. (Abstracts of Reports)*. Jagiellonian University, Krakow, Poland, 1995. P. 74
90. O.Yu.Nadzhafova, O.A.Zaporozhets, V.V.Sukhan. In *The XIII-th European Chemistry at Interfaces Conference. (Abstracts of Reports)*, Kiev, Ukraine, 1994. P. 134
91. О.А.Запорожец, Н.М.Зинченко, О.Ю.Наджафова, В.В.Сухан. *Химия и технология воды*, **17**, 588 (1995)
92. M.Coli, A.Girony, V.Molina, R.Marchetti, M.G.D'Eril, C.Lucarelli. *Chromatographia*, **32**, 113 (1991)
93. M.E.Meyerhoff, C.E.Kibbey, J.Xiao, G.Martin. In *Pittsburgh Conference Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy, III. (Abstracts of Reports)*. Chicago, 1994. P. 449; *РЖХим.*, 3Г245 (1995)
94. З.Марченко. *Фотометрическое определение следов элементов*. (Под ред. Ю.А.Золотова) Мир, Москва, 1971
95. S.Przeslakowski, R.Kocjan. In *Euroanalysis V: The 5-th European Conference on Analytical Chemistry. (Abstracts of Reports)*. Krakow, Poland, 1984. P. 216; *РЖХим.*, 20Г139 (1988)
96. H.Obata, H.Karatani, E.Nakayama. *Anal. Chem.*, **65**, 1524 (1993)
97. Bor-Yian Dai, Hsuan-Yung Huang. *Anal. Chim. Acta.*, **258**, 245 (1992)
98. Y.A.Zolotov, E.I.Morosanova, N.V.Semenova, I.V.Pletnev. In *European Conference on Analytical Chemistry, Euroanalysis VIII (Abstracts of Reports)*. Edinburgh, Scotland, UK, 1993. P. L41
99. Л.Е.Зельцер, Л.А.Архипова, А.В.Быченко. *Журн. анал. химии*, **50**, 312 (1995)
100. M.K.Carroll, F.V.Bright, G.M.Hieftje. *Anal. Chem.*, **61**, 1768 (1989)
101. В.М.Иванов, С.А.Морозко, М.Сабри. *Журн. анал. химии*, **50**, 1280 (1995)
102. J.N.Egila, S.A.Kareem. In *European Conference on Analytical Chemistry, Euroanalysis VIII. (Abstracts of Reports)*. Edinburgh, Scotland, UK, 1993. P. P26
103. R.Kocjan. *Analyst*, **119**, 1863 (1994)
104. M.Pesavento, M.Bascapè. In *European Conference on Analytical Chemistry, Euroanalysis VIII. (Abstracts of Reports)*. Edinburgh, Scotland, UK, 1993. P. L4
105. Г.Д.Брыкина, А.Чандра, В.П.Хвостова, Т.А.Белявская. *Журн. анал. химии*, **39**, 1859 (1984)
106. N.Ryan, J.P.Glennon. *Anal. Proc.*, **29**, 21 (1992)
107. Г.Д.Брыкина, Т.В.Марчак, Л.С.Крысина, Т.А.Белявская. *Журн. анал. химии*, **35**, 2294 (1980)
108. Т.В.Марчак, Г.Д.Брыкина, Л.С.Крысина, Т.А.Белявская. *Журн. анал. химии*, **36**, 2361 (1981)
109. Г.Д.Брыкина, Т.В.Марчак, Л.С.Крысина, В.Т.Хвостова, Т.А.Белявская. *Журн. анал. химии*, **37**, 1841 (1982)
110. Г.Д.Брыкина, Т.В.Марчак, Л.С.Крысина, Т.А.Белявская. *Журн. анал. химии*, **38**, 1463 (1983)
111. Г.Д.Брыкина, Н.Л.Степанова, А.В.Стефанова, Л.С.Крысина, Т.А.Белявская. *Журн. анал. химии*, **38**, 33 (1983)
112. Г.Д.Брыкина, Н.Л.Степанова, Т.А.Белявская. *Журн. анал. химии*, **37**, 208 (1982)
113. Г.Д.Брыкина, Г.Ф.Агапова, В.Ф.Калинина, Л.С.Крысина. *Журн. анал. химии*, **43**, 1461 (1988)
114. M.Aihara, H.Watanabe, M.Kiboku. *Anal. Sci., Pt. 1, Suppl.*, **7**, 87 (1991); *РЖХим.*, 18Г149 (1992)
115. О.Н.Обрезков, О.В.Крохин, А.В.Пирогов, С.Н.Семенова, О.А.Шпигун. *Журн. физ. химии*, **68**, 1880 (1994)
116. M.Ahmad, R.Narayanasswamy. In *European Conference on Analytical Chemistry, Euroanalysis VIII. (Abstracts of Reports)*. Edinburgh, Scotland, UK, 1993. P. O2
117. P.S.Majumdar, U.S. Ray. *J. Indian Chem. Soc.*, **68**, 152 (1991); *РЖХим.*, 6Г180 (1992)
118. A.Tong, Y.Akama. *Anal. Sci., Pt. 1, Suppl.*, **7**, 83 (1991); *РЖХим.*, 18Г148 (1992)
119. Л.С.Пан, В.В.Вольхин, М.В.Зильберман. В кн. 17-я Всесоюз. конф. по химии и технологии редкоземельных щелочных элементов. (Тез. докл.). Апатиты, 1988. С. 104
120. Л.Л.Волошенко, Б.А.Зайцев, Е.Н.Малинина. В кн. *Химия и технология неорганических сорбентов. (Межвуз. сб. науч. тр. ППИ)*. Пермь, С. 71
121. В.П.Ремез, М.В.Гридневский, М.П.Ремез. В кн. *Использование природных цеолитов Сокирницкого месторождения в народном хозяйстве. (Тез. докл.)*. Черкассы, 1991. С. 44; *РЖХим.*, 2Л259 (1992)
122. Л.А.Кульский, И.Т.Гороновский, А.М.Когановский, М.А.Шевченко. *Справочник по свойствам, методам анализа и очистке воды. Ч.1*. Наукова думка, Киев, 1980
123. И.В.Шевелева, В.А.Василевский, О.Л.Христофорова, О.Е.Преснякова. В кн. *Неорганические ресурсы моря. Владивосток*, 1978. С. 34
124. S.Maeda, A.Ohki, Y.Tsurusaki, T.Takesita. *Spar. Sci. Technol.*, **25**, 547 (1990); *РЖХим.*, 13Б2798 (1991)
125. M.M.Benjamin. In *Proceedings of the 77-th ESF Annual Technology Conference. (Abstracts of Reports)*. Vol. 1. Orlando, 1990. P. 213
126. Пат. 54-40238 Япония; *РЖХим.*, 22Л205П (1980)
127. Заявка 54-8185 Япония; *РЖХим.*, 20И386П (1980)
128. А.А.Копырин, А.К.Пяртман, А.В.Бекренев. В кн. *Теория и практика электрохимических процессов и экологические аспекты их использования. (Тез. докл.)*. Барнаул, 1990. С. 241
129. Е.В.Желтоножко, С.А.Перминов, В.П.Ремез, А.С.Шубин. В кн. 13-й Всесоюз. семинар "Химия и технология неорганических сорбентов". (Тез. докл.). НИИ физ.-хим. проблем Белорус. гос. ун-та, Минск, 1991. С. 22
130. Е.В.Желтоножко, А.С.Шубин, С.А.Перминов, В.П.Ремез. *Журн. прикл. химии*, **64**, 910 (1991)
131. В.В.Туров, О.А.Запорожец, О.Ю.Наджафова, В.В.Сухан. *Теорет. и эксперим. химия*, **32**, 376 (1996)

IMMOBILIZED ANALYTICAL REAGENTS

O.A.Zaporozhets, O.M.Gawer, V.V.Sukhan

Taras Shevchenko National University

60, Vladimirskaia ul., 252033 Kiev, Ukraine, Fax + 38(044)224-4188

The review is devoted to the methods of application of analytical reagents immobilised on the sorbent surfaces in sorption-spectral analysis.

Bibliography — 131 references.

Received 8th October 1996