Методы и объекты химического анализа, 2006, т. 1, № 2, С. 116–122.

Химико-аналитические свойства силикагеля, модифицированного аминодифосфоновой кислотой

Л. С. Костенко[1], С. А. Ахмедов[2], В. Н. Зайцев[1]

[1]Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, ул. Владимирская, 64, 01033 Киев, Украина; e-mail: kostenko@univ.kiev.ua
[2]Дагестанский государственный университет, ул. Чкалова, 10, г. Махачкала; e-mail: analitik@mail.dgu.ru

Получен и охарактеризован силикагель, модифицированный аминодифосфоновой кислотой (АДФК-SiO_2). Определены концентрация закрепленных групп (0,16 ммоль/г) и адсорбционная емкость (0,6 ммоль/г по ионам Na^+ и 0,3 ммоль/г по ионам Cu^{2+}). Методом атомно-абсорбционной спектроскопии изучена зависимость степени извлечения от pH для ионов Fe(III), Cu(II), Pb(II), Cd(II) и Zn(II) из водных растворов. Сродство исследуемого адсорбента к ионам металлов уменьшается в ряду: Fe(III)>Cu(II) ≈ Pb(II)>Cd(II)≈ Zn(II). Коэффициенты концентрирования в системе сорбент–водный раствор составляют ≈ 10^4 г/мл, что свидетельствует о перспективности его использования для аналитического концентрирования металлов. Показана возможность применения АДФК-SiO_2 для сорбционно-атомно-абсорбционного определения ионов металлов в природных водах, а также приведены количественные характеристики определения ионов Cu(II), Zn(II) и Fe(III).

Silica was functionalized with aminodiphosphonic acid groups (SiO_2-ADPA). Concentration of functional groups (0.16 mmol/g) and adsorption capacity (0.6 mmol/g of Na^+ and 0.3 mmol/g of Cu^{2+}) were determined. Removal of ions of iron, copper, zinc, lead and cadmium from aqueous solution with the use of this adsorbent was studied by atomic absorption spectroscopy as a function of solution pH. Affinity of adsorbent toward these cations decreased in an order: Fe(III)>Cu(II)≈ Pb(II)>Cd(II)≈ Zn(II). The high concentrating from aqueous solution into adsorbent (ca. 10^4 g/ml) suggests a great potential of the use of this adsorbent for analytical concentration of cations. We show how the silica, functionalized with aminodiphosphonic acid, can be used for measuring toxic metal ions in natural waters via pre-concentration by adsorption on SiO_2-ADPA, followed with an atomic absorption analysis. The results of measurements of Cu(II), Zn(II) and Fe(III) ions in natural waters are presented.

Ключевые слова: *кремнезем, аминодифосфоновая кислота, комплексообразующий адсорбент, концентрирование, ионы токсичных металлов*
Keywords: *silica, aminodiphosphonic acid, complexing adsorbent, concentrating, toxic metal ions*

Эффективность применения адсорбционных методов концентрирования, разделения или извлечения ионов металлов из воды определяется, прежде всего, правильным выбором адсорбента. Перспективными сорбционными материалами, постепенно вытесняющими ионообменные смолы, являются органоминеральные адсорбенты [1, 2, 3]. Они обладают достаточной емкостью, хорошими физико-механическими (технико-эксплутационными) характеристиками, высокими кинетическими параметрами сорбции, устойчивы к действию регенерирующих агентов. В ряду многочисленных органоминеральных сорбентов, важную роль играют кремнеземы, химически модифицированные органическими соединениями [4, 5]. Возможность направленного регулирования как структурных так и химических свойств таких материалов обеспечивает их эффективное использования в качестве селективных адсорбентов ионов металлов с высокими степенями концентрирования [6].

Известно [7, 8, 9], что ионообменники, содержащие фосфорорганические комплексоны, обнаруживают повышенное сродство к трех- и двухзарядным ионам металлов, в частности, к таким биотоксичным элементам как кадмий, свинец, медь и марганец. Ранее [10], нами были получены кремнеземы, содержащие на поверхности ковалентно иммобилизированные аминофосфоновые кислоты. Целью данной работы было изучение адсорбционных свойств таких материалов к ионам Cu(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II) и Fe(III), содержание которых в питьевой и природной воде жестко регламентируется. Также исследована возможность использования предлагаемого адсорбента в комбинированном сорбционно-атомно-абсорбционном методе анализа питьевой и природной (речной, озерной) воды.

© Л. С. Костенко, С. А. Ахмедов, В. Н. Зайцев

Материалы и методика исследования

Адсорбент, содержащий ковалентно закрепленную пропиламиноди(метиленфосфоновую) кислоту (АДФК-SiO_2) синтезировали из аминопропилкремнезема методом сборки на поверхности в соответствии с методикой [10]. В качестве носителя адсорбента использовали силикагель фирмы Fluka (Швейцария), Silica gel 60 ($S_{пов}$=500 $м^2/г$, фракция 70–230 меш). Кислотно-основные свойства функционально-аналитических групп сорбента изучали методом потенциометрического и кондуктометрического титрований [11]. Концентрацию закрепленных групп определяли по результатам титрования и элементного анализа на фосфор.

Стандартные растворы Cu(II), Zn(II), Pb(II), Cd(II) и Fe(III) с концентрацией 1 мг/мл готовили растворением спектрально-чистых металлов в кислоте по методике [12]. Рабочие растворы готовили разбавлением стандартных растворов.

Статическую обменную емкость (СОЕ) АДФК-SiO_2 по ионам натрия определяли как среднее значение из трех измерений. Для этого к 0,20 г АДФК-SiO_2 приливали по 20 мл 10^{-3} М NaOH, перемешивали и выдерживали 24 часа для достижения равновесия реакции замещения протонов функциональных групп. Отбирали 10 мл раствора над сорбентом и титровали его 0,01М раствором HNO_3. По результатам титрования рассчитывали общую концентрацию функциональных групп.

Кинетику сорбции ионов металлов изучали по изменению кислотности суспензии в интервале 0–20 минут. С этой целью к раствору, содержащему 250 мкг Cu(II), при перемешивании на магнитной мешалке вносили 0,10 г сорбента, засекали время и измеряли pH.

Статическую сорбционную емкость АДФК-SiO_2 по ионам меди находили из изотермы адсорбции. Для этого готовили серию растворов (с pH=4,5), содержащих от 0,25 до 2,0 мг ионов металла, прибавляли по 0,10 г сорбента и перемешивали в течение 10 мин. Определяли концентрацию ионов меди в растворе атомно-абсорбционным методом и затем рассчитывали количество извлеченного металла.

Для изучения зависимости адсорбционных свойств АДФК-SiO_2 от кислотности раствора, в бюксы объемом 35 мл помещали 0,10 г сорбента, добавляли 250 мкг исследуемых ионов металлов и с помощью NaOH или HNO_3 создавали значения кислотности в интервале pH от 1 до 8. Суспензию перемешивали в течение 2-х часов. Сорбент отфильтровывали и в фильтрате определяли содержание несорбированного компонента атомно-абсорбционным методом. Под количественным извлечением понимали способность сорбента извлекать и концентрировать из раствора не менее 95–97% исследуемых веществ.

Избирательность действия сорбента оценивали по допустимым кратным массовым количествам сопутствующих макрокомпонентов (Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^+, K^+) не мешающих количественной сорбции изучаемых элементов. С этой целью, к растворам солей Cu^{2+}, Zn^{2+} и Fe^{3+} с концентрацией 10 мкг/мл, в оптимальных условиях их сорбции прибавляли переменное количество раствора, содержащего Ca^{2+} и Mg^{2+} ($C_м$=10^{-2} моль/л), объем раствора доводили до 25 мл и прибавляли адсорбент. Далее поступали аналогично изучению зависимости сорбции ионов от pH.

С целью определения ионов меди, железа и цинка в питьевых и природных водах проводили пробоподготовку, которая заключалась в разрушении предполагаемых комплексов ионов металлов с органическими веществами и растворении гидролизованных форм. К пробам природной воды добавляли 10 мл серной кислоты (1:1) и 2 г персульфата аммония и нагревали до кипения. После охлаждения к раствору добавляли 2,0 г АДФК-SiO_2, доводили кислотность суспензии до pH=6 и перемешивали на магнитной мешалке в течение 10 мин. Твердую фазу отделяли путем пропускания суспензии через стеклянную трубку, закрытую с одной стороны стекловатой. Полученную колонку промывали бидистиллированной водой, а затем 20 мл раствора HCl (1:1). Содержание определяемых компонентов в элюате контролировали методом атомной абсорбции. Для учета влияния примесей Cu^{2+}, Zn^{2+} и Fe^{3+} возможно содержащихся в адсорбенте, стекловате или элюате, проводили холостой опыт, в аналогичных условиях с бидистиллятом. Для построения калибровочного графика использовали стандартные растворы солей металлов.

Протолитические равновесия на поверхности АДФК-SiO_2 исследовали путем потенциометрического и кондуктометрического титрования 0,2 г сорбента 0,05 М раствором NaOH. Значения pH растворов и суспензий измеряли на иономере ЭВ-74 (измерительный стеклянный электрод ЭСЛ-63-07, электрод сравнения – хлорсеребряный). Сопротивление суспензии в ячейке Аррениуса (электроды из платинированной жести) при постоянном перемешивании определяли с помощью моста переменного тока Р-5058 при рабочей частоте 1000 Гц. Поляризационные явления на электродах отсутствовали.

Содержание исследуемых ионов металлов определяли атомно-абсорбционным методом с помощью спектрофотометра AAS-1N (Carl Zeiss, Jena) с трехщелевой горелкой при резонансных длинах волн для каждого элемента в пламени воздух-пропан.

Результаты исследований и их обсуждение

Считается [13], что адсорбция металлов на поверхности комплексообразующих адсорбентов обусловлена прохождением химических реакций между адсорбатом и привитыми группами ионообменника в соответствии со схемой:

$$\overline{H_nL} + M^+ \Leftrightarrow \overline{MH_{n-1}L} + H^+ \qquad (1),$$

где M^+– однозарядный металл, $\overline{H_nL}$ – привитая многоосновная кислота (черта над формулой обозначает фазу сорбента). Поэтому изучение протолитических равновесий на поверхности сорбента имеют большое значение для аналитического использования адсорбента.

Суспензия АДФК-SiO_2 в воде имеет кислую реакцию (pH=3,8), что указывает на кислотную природу его привитых групп. Привитый слой АДФК-SiO_2 представляет собой амфолит, свойства которого определяются природой закрепленных групп $-(CH_2)_3N(CH_2PO_3H_2)_2$, силанольных групп кремнезема и остаточных аминогрупп. Однако, суперпозиция вкладов всех поверхностных групп в протолитические свойства АДФК-SiO_2, а также четырехосновность закрепленной кислоты $\overline{H_4L}$ усложняет количественную оценку протолитических равновесий из данных pH-метрического титрования (рис. 1). Поэтому дополнительно изучали свойства иммобилизированной кислоты методом кондуктометрического титрования.

Зависимость электропроводности суспензии АДФК-SiO_2 от количества добавленной щелочи имеет вид, близкий к кривым кондуктометрического титрования многоосновных кислот в воде [14]. Она представляет собой кривую, имеющую три ветви (рис. 1). Высокое исходное значение электропроводности суспензии указывает на присутствие в приповерхностном слое адсорбента подвижных протонов возникающих за счет диссоциации закрепленных фосфоновых групп $\overline{H_4L}$. Добавление щелочи приводит к их нейтрализации и соответствующему падению электропроводности суспензии, а затем и к немонотонному ее возрастанию. Перегибы на возрастающей ветви кривой титрования указывают на ступенчатую диссоциацию закрепленной кислоты. На участке немонотонного возрастания электропроводности происходит накопление менее подвижных, чем H^+, ионов натрия в растворе, поэтому возрастание электропроводности суспензии не столь интенсивное, как ее падение. Сравнение кривых кондуктометрического и pH-метрического титрований АДФК-SiO_2 позволяет заключить, что иммобилизованная аминодифосфоновая кислота диссоциирует по второй и третьей ступеням в интервале pH 4,2–6,4 и

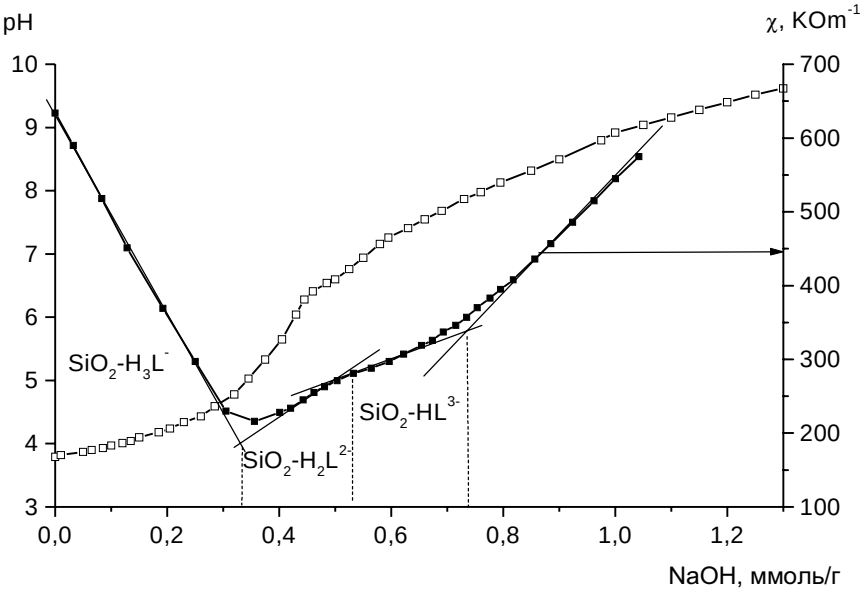

Рис. 1. Кривые pH-метрического и кондуктометрического титрования АДФК-SiO_2 .

6,4–8, соответственно. Условия полной диссоциации закрепленной кислоты установить не удается из-за его перекрывания с процессом депротонирования силанольных групп SiO_2. Одновременным прохождением этих двух процессов объясняется значительное увеличение электропроводности суспензии при pH>8. В соответствии с рекомендациями [15], концентрация закрепленных групп аминодифосфоновой кислоты была определена из данных кондуктометрического титрования (C_L), как $C_L=\nu_2-\nu_1$ (рис. 1). Для данного образца АДФК-SiO_2 она составляет 0,16 ммоль/г и совпадает с данными элементного анализа на фосфор (0,14±0,02 ммоль/г).

Значения статической обменной емкости по ионам натрия определенной из данных pH-метрического титрования при pH=8, равно 0,5 ммоль/г. Это соответствует депротонированию иммобилизированной аминофосфоновой кислоты по трем ступеням, с образованием кислой соли типа $\overline{Na_3HL}$.

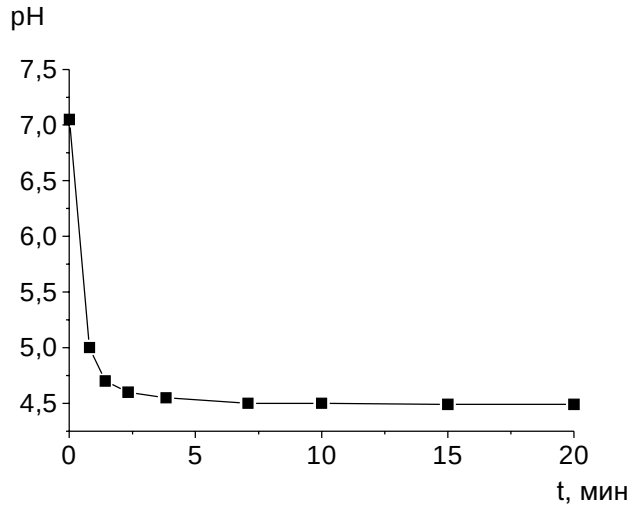

Рис. 2. Зависимость pH суспензии в присутствии Cu^{2+} от продолжительности перемешивания

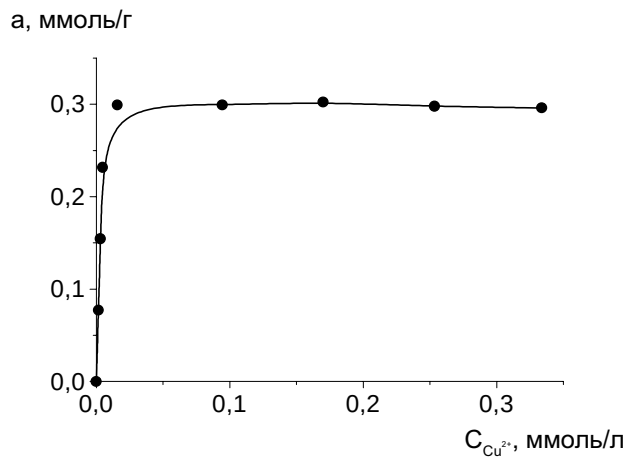

Рис. 3. Изотерма сорбции ионов Cu^{2+}. pH=5, m=0,1 г

Кинетику поглощения ионов металлов из раствора на АДФК-SiO_2 изучали на примере ионов меди. Подход был основан на том, что в соответствии с уравнением (1), сорбция ионов металла на АДФК-SiO_2 сопровождается подкислением раствора. Изучение зависимости продолжительности контакта адсорбента с раствором металла от pH, показало, что сорбционное равновесие на исследуемом адсорбенте устанавливается менее чем за 5 мин, рис. 2.

Статическую обменную емкость АДФК-SiO_2 по ионам меди определяли из изотермы сорбции. В оптимальных условиях (pH=5) СОЕ для Cu^{2+} достигает значения 0,3 ммоль/г, причем вплоть до этого значения наблюдается количественное извлечение катионов, рис. 3. Это указывает на высокую эффективность АДФК-SiO_2 в сорбционном извлечении ионов металлов.

Для всех изученных ионов металлов имеет место возрастание адсорбции с увеличением pH среды. Лучше прочих, АДФК-SiO_2 извлекает ионы железа (III), но и к ионам свинца и меди она также имеет достаточно высокую избирательность, рис. 4.

Извлечению ионов железа (III) в интервале pH=1–3 не мешают все изученные металлы. Ионы Cu^{2+} и Pb^{2+} селективно извлекаются при pH=2–4, а заметное извлечение Cd^{2+} и Zn^{2+} происходит лишь при pH>5. Известно, что в природных объектах (воды, почвы) концентрации Fe(III), Cu(II) и Zn(II) составляют

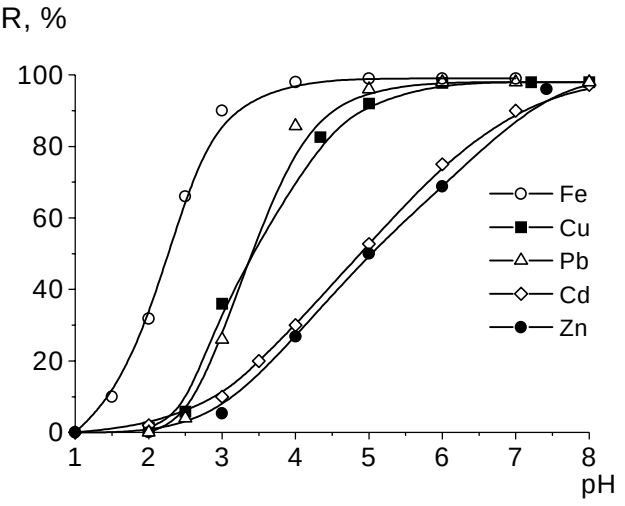

Рис. 4. Зависимость степени извлечения ионов на АДФК-SiO_2 от pH раствора

величины приблизительно одного порядка. Из данных зависимости сорбционных свойств АДФК-SiO_2 от pH (рис. 4) следует, что извлечению ионов железа (III) из природных вод, ионы меди и цинка не мешают. Напротив, ионы железа при совместном присутствии могут мешать извлечению ионов Cu^{2+} и Zn^2, а ионы Cu^{2+} оказывают конкурентное влияние на сорбцию Zn^{2+}.

Таким образом, анализ кривых полноты извлечения позволяет сделать вывод о том, что сорбент, модифицированный аминофосфоновой кислотой, пригоден для селективного разделения катионов металлов.

Зависимость сорбционных свойств АДФК-SiO_2 от кислотности среды, а также пропорциональность СОЕ концентрации закрепленных групп указывает на то, что процесс сорбции обусловлен реакцией комплексообразования металлов с закрепленными группами аминодифосфоновой кислоты по схеме:

$$\overline{H_3L^-} + M^{2+} \Leftrightarrow \overline{M(H_{3-x}L)^{2-(3-x)}} + xH^+ \quad \text{где } x = 1 \text{ или } 2 \qquad (2),$$

и может соответствовать образованию комплексов состава MH_2L и MHL^-. Условная константа такого равновесия (K_p) на поверхности АДФК-SiO_2 описывает процесс конкурентного взаимодействия ионов металлов и протонов с лигандом:

$$K_P = \frac{\left[\overline{M(H_{3-x}L)^{2-(3-x)}}\right]\cdot[H^+]^x}{[M]\left[\overline{H_3L^-}\right]} = \frac{K_M}{K_H} \qquad (3),$$

и зависит от силы иммобилизированной кислоты (K_H), а также устойчивости комплекса на поверхности (K_M). Отсюда следует, что для более устойчивых комплексов металлов с закрепленной кислотой извлечение ионов должно протекать в более кислой среде. В случае только ионного обмена зависимости степени извлечения от pH не наблюдается.

При 50%-ном извлечении ионов металлов из раствора, когда $\left[\overline{M(H_{3-x}L)^{-2+(3-x)}}\right] = \left[M^{2+}\right]$, и при условии, когда адсорбция проходит при значительном избытке лиганда по отношению к ионам металлов в растворе, уравнение (3) можно записать как:

$$pK_M = pK_H - pH_{50\%} + pC_L. \qquad (4)$$

Нативным аналогом лиганда, закрепленного на поверхности АДФК-SiO_2, является иминодиметиленфосфоновая кислота (ИДФК), константы диссоциации которой составляют pK_2=5,04 и pK_3=6,1 [16]. При закреплении на поверхности кремнезема константы ионизации аминодифосфоновой кислоты несколько увеличиваются: pK_2=5,4±0,3 и pK_3=7,9±0,4 [15]. Как

Таблица 1. $pH_{50\%}$ сорбции ионов металлов на АДФК-SiO_2 и константы устойчивости комплексов в растворе для гомогенных аналогов (I=0,1, 25°C) и на поверхности АДФК-SiO_2.

Ион	АДФК-SiO_2		ИДФК
	$pH_{50\%}$	lg $K_{усл}$(M+HL)	lg K (M+HL)
Cu^{2+}	3,4	8,3	6,7
Pb^{2+}	3,4	8,3	6,2
Zn^{2+}	4,9	6,8	4,7
Cd^{2+}	5,1	6,6	4,5

видно из данных табл. 1, рассчитанные из определенных значений $pH_{50\%}$ при pK_H=7,9, значения условных констант устойчивости комплексов на поверхности АДФК-SiO_2 (lgK_M) коррелируют с величинами констант устойчивости комплексов в растворе для ИДФК. Это, во-первых, подтверждает предположенный механизм адсорбции, а, во-вторых, свидетельствует о сохранении комплексообразующих свойств аминодифосфоновой кислоты после её иммобилизации на поверхность кремнезема. Можно также утверждать, что, несмотря на присутствие в поверхностном слое АДФК-SiO_2 остаточных амино- и силанольных групп, они не оказывают существенного влияния на сорбционные свойства АДФК-SiO_2.

Селективные свойства комплексообразующих адсорбентов определяются природой лиганда и зависят от условий сорбции. Они отражают различия в устойчивости комплексов, которые образуются в фазе сорбента. Именно на этих отличиях основано аналитическое применение адсорбентов для концентрирования и разделения элементов в анализе. Величина $pH_{50\%}$ пропорциональна константе комплексообразования, поэтому характеризует взаимодействие ионов металлов с иммобилизированными группами одного сорбента, а, следовательно, и селективность одного сорбента по отношению к ионам металлов. Так, в табл. 2 приведено сравнение рядов сродства ионов металлов к известным адсорбентам, а также к АДФК-SiO_2. Комплексообразующие адсорбенты, содержащие привитые карбоксильные группы (иминодиацетатная (ИДА-SiO_2) и этилендиаминтриацетатная (ЭДТА-SiO_2) кислоты) имеют большее сродство к ионам Cu(II), а АДФК-SiO_2 к Fe(III). Ионы Pb(II) плохо извлекаются ИДА-SiO_2 и даже ЭДТА-SiO_2, тогда как P-содержащие комплексоны АДФК-SiO_2 и АФК-SiO_2 извлекают

Таблица 2. Ряды сродства комплексообразующих сорбентов

Сорбент	Ряды сродства	Литература
АДФК-SiO_2	Fe(III)>Cu(II)≈Pb(II)>Cd(II)≈Zn(II)	*
ИДА-SiO_2	Cu(II)>Fe(III)>Ni(II)>Co(II)>Mn(II)>Zn(II)	[17]
ЭДТА-SiO_2	Cu(II)>Ni>Pb(II)>Zn(II)>Co(II)>Cd(II)	[18]
АФК-SiO_2	Pb(II)>Cd(II)>Cu(II)>Fe(III)> Zn(II)	[19]
Purolit S940	Cu(II)>Cd(II)>Zn(II)>Ni(II)>Co(II)	[7]
Purolit S950	Cu(II)>Zn(II)>Cd(II)>Co(II)>Ni(II)	[7]

Примечание: * – данная работа

Таблица 3. Правильность сорбционно-атомно-абсорбционного определения ионов (мгк/л) в модельных растворах и образце питьевой воды (г. Махачкала) методом добавок.

Ион	Модельный раствор			Питьевая вода		
	Введено	Найдено	R, %	Исходное содержание	Введено	Найдено предложенным методом
Cu^{2+}	5,0	4,4 ± 0,3	86,8	4,1 ± 0,1	5,0	8,0 ± 0,3
Zn^{2+}	5,0	4,8 ± 0,2	91,6	7,3 ± 0,2	10,0	15,9 ± 0,3
Fe^{3+}	100,0	92,6 ± 0,2	92,6	109,4 ± 0,2	100,0	195,4 ± 0,4

Таблица 4. Результаты определения содержания ионов Cu^{2+}, Zn^{2+} и Fe^{3+} (мкг/л) в природной и питьевой водах (n=5, P=0,95).

Ион	Вода Каспийского моря, г. Махачкала (район пляжа)	Вода р. Сулак (створ 513)
Cu^{2+}	6,8 ± 0,4	5,1 ± 0,4
Zn^{2+}	17,7 ± 0,2	28,0 ± 0,4
Fe^{3+}	116,5 ± 0,3	50,3 ± 0,4

эти ионы также хорошо, как и Cu(II). Р-содержащие ионообменные смолы (Purolit S940 и Purolit S950) не извлекают ионы Pb(II) из раствора.

Количественной мерой эффективности сорбента для концентрирования является коэффициент распределения D_g. В оптимальных условиях сорбции, D_g для АДФК-SiO_2 достигают величин порядка 10^4 г/см^3.

Изучение влияния макрокомпонентов воды на полноту извлечения ионов Cu^{2+}, Zn^{2+} и Fe^{3+} показало, что 100-кратные весовые количества Ca^{2+}, Mg^{2+} и 10^4 кратные K^+ и Na^+ не снижают степени извлечения токсичных элементов.

Правильность определения микроколичеств меди, железа и цинка при их совместном присутствии доказывали путем их извлечения из модельных растворов, а также методом добавок на образцах питьевой воды (табл. 3).

Разработанный метод был также апробирован при анализе вод Каспийского моря и реки Сулак (табл. 4). Как видно из представленных данных, метод группового концентрирования Cu^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{3+} на исследуемом сорбенте позволяет с достаточной воспроизводимостью (S_r=0,02–0,06) определять их содержание как в пробах с высокой минерализацией воды, так и в пробах сложного фонового состава.

Таким образом, проведенное исследование по изучению сорбционных свойств АДФК-SiO_2 показали перспективность его использования для сорбционно-атомно-абсорбционного определения ионов меди цинка и железа в природных, в том числе сильно засоленных (морских) водах.

Литература

1. *Ярославцев А.Б.* Ионный обмен на неорганических сорбентах // Успехи химии. – 1997. - **66**, № 7. – С. 641–660.
2. *Золотов Ю.А., Цизин Г.И., Моросанова Е.И., Дмитриенко С.Г.* Сорбционное концентрирование микрокомпонентов для целей химического анализа // Успехи химии. – 2005. – **74**, № 1. – С. 41–66.
3. *Jal P.K., Patel S., Mishra B.K.* Chemical modification of silica by immobilization of functional groups for extractive concentration of metal ions // Talanta. – 2004. – **62**. – P. 1005–1028.
4. *Кудрявцев Г.В., Бернадюк С.З., Лисичкин Г.В.* Ионообменники на основе модифицированных минеральных носителей // Успехи химии. – 1989. – **58**, № 4. – С. 684–709.
5. *Химия* привитых поверхностных соединений / Под ред. Г. В. Лисичкина. – М.: Физматлит, 2003. – 592 с.
6. *Camel V.* Solid phase extraction of trace elements // Spectrochim. Acta, Part B. – 2003. – **58**. – P. 1177–1233.
7. *Kiefer R., Holl W.H.* Sorption of heavy metals onto selective ion-exchange resins with aminophosphonate functional groups // Ind. Eng. Chem. Res. – 2001. – **40**. – P. 4570–4576.
8. *Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д.* Комплексообразующие иониты (комплекситы). – М.: Химия, 1980. – 336 с.
9. *Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И.* Комплексоны и комплексонаты металлов. – М.: Химия, 1988. – 544 с.
10. *Зайцев В.Н., Василик Л.С., Эванс Дж., Броу А.* Синтез и строение привитого слоя кремнеземов, химически модифицированных аминофосфоновыми кислотами // Изв. АН. Сер. хим. – 1999. – № 12. – С. 2340–2345.
11. *Зайцев В.Н., Кобылинская Н.Г.* Кондуктометрическое изучение свойств кремнеземов, химически модифицированных монодентатными аминами // Изв. АН. Сер. хим. – 2005. – № 8. – С. 1789–1793.
12. *Коростелев П. П.* Приготовление растворов для химико-аналитических работ. – М.: Изд-во АН СССР, 1962. – 311 с.
13. *Холин Ю.В.* Количественный физико-химический анализ комплексообразования в растворах и на поверхности химически модифицированных кремнеземов: содержательные модели, математические методы и их приложения. – Харьков: Фолио, 2000. – 288 с.
14. *Худякова Т.А., Крешков А.П.* Кондуктометрический метод анализа. – М.: Высшая школа, 1975. – 207 с.
15. *Zaitsev V.N., Kostenko L.S., Kobylinskaya N.G.* Acid-base properties of silica-based ion-exchanger covalently bonded aminodi(methylphosphonic) // Anal. Chim. Acta. – 2006. – **565**. – P. 157–162.
16. *Popov K., Rönkkömäki H., Lajunen L.H.J.* Critical evaluation of stability constants of phosphonic acids // Pure Appl. Chem. – 2001. – **73**, № 10. – P. 1641–1677.
17. *Nahhal I.M., Zaggout F.R., Nassar M.A.* Synthesis, characterization and applications of immobilized iminodiacetic acid-modified silica // J. Sol-Gel Sci. Techn. – 2003. – **28**. – P. 255–265.
18. *Ohshima K., Watanabe H., Haraguchi K.* Preconcentration of trace metal ions by complexation with ethylenediaminetriacetate-bonded silica gel // Anal. Sci. – 1986. – 2. – P. 131–135.
19. *Nesterenko P.N., Zhukova O.S., Shpigun O.A., Jones P.* Synthesis and ion-exchange properties of silica chemically modified with aminophosphonic acid // J. Chromatogr. A. – 1998. – **813**. – P. 47–53.