



УДК 543.544.

Магнитные сорбенты на основе химически модифицированных кремнезёмов: получение и свойства

Карсакова Ю.В., Тихомирова Т.И.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва

Поступила в редакцию 1.10.2018 г.

DOI: <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2018.18/612>

Предложен способ получения магнитных сорбентов на основе кремнезёмов, химически модифицированных группами иминодиуксусной кислоты (ХМК-ИДК) и гексадецильными группами (ХМК-С16), основанный на извлечении наночастиц магнетита из растворов метанола. Установлено, что сорбенты, модифицированные магнетитом, сохраняют свойства, характерные для исходных ХМК, и могут быть использованы для извлечения элементов и анионного красителя.

Ключевые слова: сорбция, химически модифицированный кремнезём, наночастицы магнетита.

Magnetic adsorbent based on chemically modified silica: preparation and properties

Karsakova I.V., Tikhomirova T.I.

Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, Moscow

Magnetite (Fe_3O_4) nanoparticles sorption from methanol solutions in its concentration equal to 5.5 mg/cm^3 for magnetic sorbents obtaining on the basis of commercially available chemically derivatized silica (CDS) is proposed. Silica chemically modified by iminodiacetic acid groups (CDS-IDA) and silica modified by hexadecile groups (CMS- C_{16}) were used as original sorbents. It is found that magnetic sorbent CDS-IDA/ Fe_3O_4 synthesized in optimal conditions has the same sorption ability towards Cu^{2+} ions as an original sorbent. Copper sorption percentage in the optimal pH range of 2-6 is equal to 60-70%, and diffuse reflectance spectra of these sorbents have an absorption band at 680-720 nm.

Sorption of anionic synthetic dye "Solid green" on magnetic sorbents obtained on the basis of CDS- C_{16} with the different matrix structure characteristics is investigated (pore size 50, 25, 10 and 6 nm). It was preliminary found that the settling time of adsorption equilibrium on magnetic sorbents was 30 min. It is shown that properties of synthesized magnetic sorbents depend on original CDS pore size. It was found that effectivity of dye extraction on the magnetic sorbents CDS- $\text{C}_{16}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ (degree of extraction 92%) is equal to effectivity on original sorbents with 10-50 nm pore size. Decrease of pore size to 6 nm leads to decrease of extraction extent from 74 % down to 30% on the magnetic sorbent in comparison with the original one. Probably, because of small pore size the magnetic particles can occupy adsorption sites, decreasing effectiveness of the dye extraction.

Keywords: sorption, chemically modified silica, magnetite nanoparticles

Введение

Подготовка проб является решающим этапом для проведения химического, анализа. В последние годы применение наноматериалов в качестве сорбентов для

выделения и концентрирования различных соединений привлекает внимание исследователей. Среди прочих выделяются магнитные наноматериалы, преимущественно магнетит (Fe_3O_4), и магнитные сорбенты на их основе, бесспорным достоинством которых является возможность управлять их перемещением с помощью внешнего постоянного магнитного поля. Использование этих сорбентов в методе магнитной твердофазной экстракции (МТФЭ) преодолевает многие проблемы проведения сорбции таких как, например, уплотнение колонок, упрощает разделение фаз, которое можно легко выполнить, применив внешнее магнитное поле [1]. Кроме того, применение магнитных наночастиц (МНЧ) обладает рядом достоинств в аналитических исследованиях, поскольку на магнитные взаимодействия не влияют такие факторы как рН, концентрация или поверхностные заряды аналитов.

В настоящее время синтезировано много магнитных сорбентов, которые можно разделить на две большие группы. К первой группе относятся сорбенты со структурой ядро–оболочка, которые получают нековалентной или ковалентной иммобилизацией на поверхности предварительно синтезированных наночастиц оксидов железа различных неорганических или органических соединений. Ко второй группе принадлежат нанокомпозитные углеродные или полимерные материалы, содержащие инкапсулированные магнитные наночастицы [2, 3].

Второй способ получения нанокомпозитных материалов существенно проще и заключается во внедрении наночастиц оксидов железа в немагнитные матрицы. Этот способ осуществляется путем сорбции МНЧ или обработкой сорбентов растворами солей железа (II, III) и последующем формировании МНЧ на их поверхности. Полученные таким образом сорбционные материалы в последнее время находят все более широкое применение в качестве сорбентов в методе МТФЭ. Они сочетают сорбционные свойства исходных материалов с возможностью управлять процессом сорбции при помощи магнитного поля. В настоящее время известны и успешно применяются в аналитической практике такие сорбенты на основе углерода [4] и органополимерных матриц, в частности сверхсшитого полистирола [5].

Представляет интерес изучить возможность получения магнитных сорбентов на основе химически модифицированных кремнезёмов (ХМК) - коммерчески доступных сорбентов, которые прекрасно зарекомендовали себя для проведения сорбционного концентрирования органических соединений и элементов. Модифицирование этих сорбентов магнитными наночастицами оксидов железа может придать им новые свойства и расширить область их применения для разработки новых схем пробоподготовки различных объектов. Работы по внедрению магнитных наночастиц оксида железа в кремнезёмную матрицу, в основном касаются только получения новых катализаторов.

Эксперимент

Реагенты. Для синтеза наночастиц Fe_3O_4 использовали $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.) и NH_3 (х.ч.). В качестве исходных материалов для получения магнитных сорбентов использовали образцы кремнезёмных сорбентов, химически модифицированных гексадецильными группами: ХМК-С₁₆-500, ХМК-С₁₆-250, ХМК-С₁₆-100, ХМК-С₁₆-60, Силохром С-120, а также группами иминодиуксусной кислоты ХМК-ИДК-500 («БиоХимМак СТ», Россия) и ХМК-ИДК-100 («Merck», Германия). Характеристики сорбентов приведены в табл.1.

Для оценки свойств новых сорбентов использовали: раствор анионного красителя трифенилметанового ряда «Зеленый прочный» чистоты $\geq 85\%$ (Sigma-ALDRICH), приготовленный растворением точной навески реагента в воде ($c=1.0$

г/дм³), стандартный раствор меди (II) ($c=1.0$ мг/см³) («Экоаналитика», Россия). Кроме того, в работе использовали соляную кислоту (х.ч.), раствор гидроксида натрия (ч.д.а.), метанол (х.ч.), ацетонитрил (х.ч.), этанол (х.ч.), изопропанол (ос.ч.), ацетон (ос.ч.).

Таблица 1. Характеристики используемых сорбентов

Сорбент	Диаметр пор, нм	Размер частиц, мкм	$S_{уд}$, м ² /г	Содержание С, %
Силохром С-120	50	0.315-0.5	120	-
ХМК-ИДК-500	50	200-350	120	-
ХМК-ИДК-100	10	60-200	300	-
ХМК-С ₁₆ -500	50	100-200	80	4.8
ХМК-С ₁₆ -250	25	100-200	120	5.5
ХМК-С ₁₆ -100	10	63-200	300	16.5
ХМК-С ₁₆ -60	6	0.3-100	500	19.4

Аппаратура. Спектры диффузного отражения в видимой области регистрировали на мини-спектрофотометре «Eye-One Pro» (X-Rite). Оптические плотности растворов регистрировали на спектрофотометре СФ-103 («Аквилон», Россия), в диапазоне от 200 до 700 нм, в стеклянных кюветах ($l=1$ см), с промером базовой линии по растворителю. Значения рН растворов контролировали на рН-метре-ионере «Эксперт 001» («Эконикс-Эксперт», Россия). Магнитную ТФЭ проводили на электромеханическом шейкере Экрос-6500 («Экросхим», Россия). Магнитный сорбент отделяли от раствора, используя Nd-Fe-B магнит (20×20×20мм).

Наноразмерные частицы Fe₃O₄ получали путем химического осаждения по модифицированной методике Массара (метод 1) [6]. Концентрация Fe₃O₄ составила 2.75 мг/см³, диаметр частиц 16 нм, а также по методике [7]. Концентрация Fe₃O₄ составила 1.2 мг/см³, диаметр частиц 10 нм (метод 2).

Методика получения сорбентов, модифицированных магнетитом. Магнитные сорбенты на основе коммерчески доступных образцов ХМК получали в два этапа: сначала синтезировали наноразмерные частицы магнетита (МНЧ), а затем проводили их сорбцию на кремнеземных сорбентах. Свежеполученный осадок Fe₃O₄ отделяли магнитной сепарацией от раствора, промывали несколько раз дистиллированной водой до рН 6-7, диспергировали в 5.0 см³ растворителя и добавляли 0.10 г кремнеземного сорбента. Затем перемешивали на электромеханическом шейкере в течение 20 мин. Полученный магнитный сорбент отделяли декантацией, промывали небольшой порцией растворителя, фильтровали и высушивали на воздухе. Сорбенты представляли собой порошки коричневого цвета.

Методика проведения сорбции меди (II). В градуированные пробирки емкостью 15 см³ вносили 1.0 см³ раствора меди ($5 \cdot 10^{-3}$ г/дм³), 0.1 М раствор HCl для создания необходимого значения рН и разбавляли смесь водой до 10.0 см³. Затем в полученный раствор помещали 0.10 г сорбента и встряхивали на вибросмесителе в течение времени необходимого для установления сорбционного равновесия. Содержание меди определяли спектрофотометрически с использованием реагента пикрамин-эпсилон [8]. В случае магнитных ХМК, сорбент отделяли от водной фазы с помощью магнитной сепарации. Содержание в фазе сорбента рассчитывали по разности между исходной концентрацией и равновесной концентрацией в водной фазе.

Методика проведения сорбции красителя. В градуированные пробирки емкостью 15 см³ вносили 1.0 см³ раствора красителя (0.1 г/дм³), 1.0 см³ 0.1 М раствора HCl для создания необходимого значения рН и разбавляли смесь водой до 10.0 см³.

Измеряли оптическую плотность раствора до сорбции. Затем в полученный раствор помещали 0.07 г сорбента и встряхивали на вибросмесителе в течение времени, необходимого для установления сорбционного равновесия.

Содержание красителя в водной фазе определяли спектрофотометрически по собственному поглощению при $\lambda=627$ нм, содержание в фазе сорбента рассчитывали по разности между исходной концентрацией и равновесной концентрацией в водной фазе. В случае с магнитными сорбентами сорбент отделяли от водной фазы с помощью магнитной сепарации.

Обсуждение результатов

Оптимизация условий модифицирования ХМК магнетитом.

Выбор растворителя. Одним из основных факторов, влияющих на сорбцию МНЧ, является природа растворителя. Для выбора растворителя, обеспечивающего максимальное извлечение Fe_3O_4 в матрицу кремнезема, сорбцию проводили из воды, ацетонитрила и метанола. Для этого использовали 1.0 см^3 суспензии свежесозданных наночастиц Fe_3O_4 , которые диспергировали в 5.0 см^3 растворителя и перемешивали на электромеханическом шейкере с 0.05 г сорбента в течение 20 мин. Контроль содержания МНЧ в фазе сорбента проводили с использованием спектроскопии диффузного отражения.

Предварительное изучение проводили на кремнеземе, химически модифицированном группами иминодиуксусной кислоты, ХМК-ИДК-500 и чистом кремнеземе Силохром С-120, имеющими одинаковые структурные характеристики. На рис. 1 приведены спектры диффузного отражения сорбентов, модифицированных МНЧ. Значения функции Гуревича-Кубелки-Мунка (F) при 400 нм, рассчитанные по формуле $F=(1-R)^2/2R$, где R измеренный коэффициент диффузного отражения при длине волны минимального отражения (максимального поглощения) [9] приведены в табл.2. На основании полученных данных можно сделать вывод, что сорбция МНЧ в метаноле выше по сравнению с сорбцией в воде (при использовании ацетонитрила сорбция практически отсутствовала). Присутствие групп ИДК на поверхности кремнезема не влияет на извлечение МНЧ, так как значение функции F практически одинаково для чистого кремнезема и ХМК-ИДК-500. На основании этих предварительных исследований для получения магнитных сорбентов в качестве растворителя был выбран метанол.

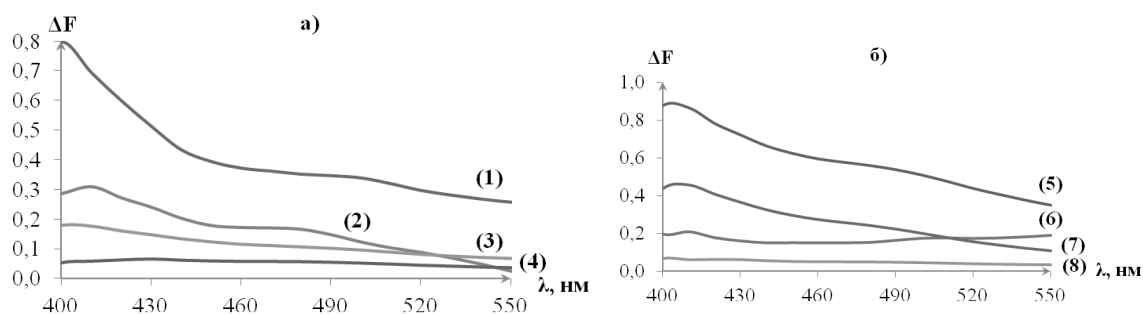


Рис. 1. Спектры диффузного отражения магнитных сорбентов на основе:

а) Силохром С-120; б) ИДК-500 ($m_{\text{сорб.}}=0.05$ г, $V_{\text{МНЧ}}=1.0 \text{ см}^3$, $t=20$ мин):

- 1 - Силохром С-120/ Fe_3O_4 – MeOH (метод 1); 2 - Силохром С-120/ Fe_3O_4 – H_2O (метод 1);
- 3 - Силохром С-120/ Fe_3O_4 – MeOH (метод 2); 4 - Силохром С-120/ Fe_3O_4 – H_2O (метод 2);
- 5 - ХМК-ИДК-500/ Fe_3O_4 – MeOH (метод 1); 6 - ХМК-ИДК-500/ Fe_3O_4 – H_2O (метод 1);
- 7 - ХМК-ИДК-500/ Fe_3O_4 – MeOH (метод 2); 8 - ХМК-ИДК-500/ Fe_3O_4 – H_2O (метод 2)

Таблица 2. Значение функции ΔF ($\lambda=400$ нм) сорбентов Силохром С-120 и ХМК-ИДК-500 при сорбции МНЧ в воде и в метаноле ($m_{\text{сорб.}}=0.05$ г, $V=5.0$ см³, $t=20$ мин)

Сорбент	Растворитель	$\Delta F(R)$	
		Метод 1	Метод 2
Силохром С-120	H ₂ O	0.3098	0.0669
	CH ₃ OH	0.7973	0.1801
ХМК-ИДК-500	H ₂ O	0.2091	0.0679
	CH ₃ OH	0.8787	0.4563

Зависимость сорбции МНЧ от их концентрации. Изучена сорбция МНЧ на сорбентах на основе кремнезема от их концентрации в растворе метанола (рис.2). Сорбцию проводили из 5.0 см³ метанола.

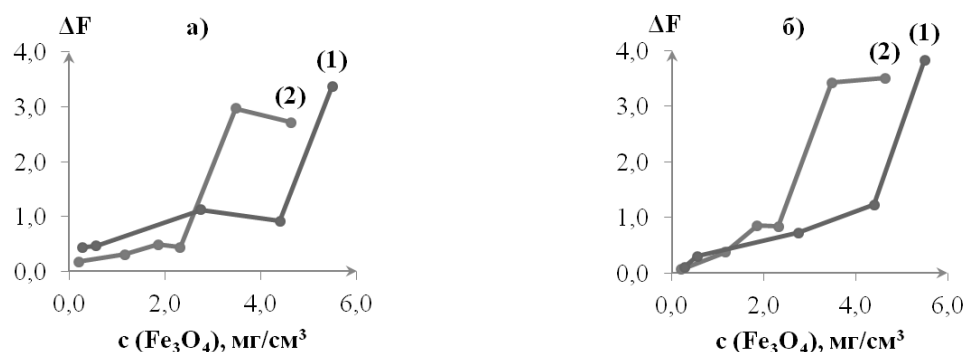


Рис. 2. Зависимость функции F ($\lambda=400$ нм) а) Силохром С-120, б) ХМК-ИДК-500 от концентрации МНЧ, полученных по методу 1 (1) и по методу 2 (2) ($m_{\text{сорб.}}=0.10$ г, $V=5.0$ см³, $t=20$ мин)

Наибольшее значение ΔF , где ΔF – разница между значением F магнитного сорбента и исходным сорбентом, наблюдается как на чистом кремнеземе, так и на ХМК-ИДК при концентрации МНЧ 5.5 мг/см³ (в метаноле), полученных по методу 1. Образцы сорбентов, полученных в этих условиях, обладают наиболее выраженными магнитными свойствами. Поэтому в дальнейшем использовали навески сорбентов массой 0.10 г и 10.0 см³ водной суспензии МНЧ, полученных, по методу 1, с концентрацией 2.75 мг/см³, которые отделяли от раствора магнитной сепарацией и диспергировали в 5.0 см³ метанола.

Сорбционные свойства ХМК, модифицированных магнетитом. Сорбция МНЧ может изменять свойства исходных сорбентов, например, блокируя функциональные группы. Наиболее часто в аналитической практике используют ХМК, содержащие привитые группы иминодиуксусной кислоты, для концентрирования ионов металлов и ХМК, модифицированные гексадецильными группами, для концентрирования органических соединений, свойства которых хорошо изучены [10].

Сорбция меди на сорбенте ХМК-ИДК-500/Fe₃O₄. Проведено сравнение сорбции меди (II) на ХМК-ИДК-500 и на том же сорбенте, модифицированном МНЧ (ХМК-ИДК-500/Fe₃O₄). Поскольку возможна сорбция ионов меди (II) на самом магнетите, также изучена их сорбция на кремнеземе, модифицированном МНЧ (Силохром С-120/Fe₃O₄). Сорбцию проводили при рН 3, концентрация меди $5 \cdot 10^{-3}$ мг/см³.

В спектре диффузного отражения сорбента Силохром С-120/Fe₃O₄ и Силохром С-120 отсутствует полоса поглощения в области 680-720 нм, характерная для ионов Cu²⁺, что свидетельствует об отсутствии сорбции меди на этих сорбентах. Спектры диффузного отражения сорбентов ХМК-ИДК-500/Fe₃O₄ и ХМК-ИДК-500 характеризуются наличием полосы поглощения области 680-720 нм. Определена

степень извлечения меди на этих сорбентах в интервале pH 3-6. Для этого проводили определение меди после установления сорбционного равновесия в водной фазе. Установлено, что степень извлечения практически одинакова и составляет 60-70%.

Таким образом, установлено, что модифицирование ХМК-ИДК-500 МНЧ не влияет на сорбцию меди (II) и, следовательно, не изменяет свойства привитых функциональных групп на поверхности сорбента.

Сорбция красителя «Зеленый прочный» на ХМК-С₁₆/Fe₃O₄. Для проверки сорбционных свойств ХМК-С₁₆, модифицированных МНЧ, использовали в качестве модельного эксперимента сорбцию красителя «Зеленый прочный», поскольку согласно литературным данным этот краситель эффективно извлекается на ХМК-С₁₆ в широком диапазоне pH [11]. Исходной матрицей служили образцы кремнеземных сорбентов, модифицированных гексадецильными группами, с различными структурными характеристиками: ХМК-С₁₆-500, ХМК-С₁₆-250, ХМК-С₁₆-100 и ХМК-С₁₆-60 (табл.1).

На начальном этапе исследования проведено сравнение сорбционных свойств сорбентов ХМК-С₁₆-500 и чистого кремнезема Силохром С-120 и тех же сорбентов, модифицированных МНЧ. Установлено, что степень извлечения ЗП не отличается на сорбентах ХМК-С₁₆ и ХМК-С₁₆/Fe₃O₄ и составляет 90%, степень извлечения на Силохром С-120 и Силохром С-120/Fe₃O₄ не превышает 37.8% (табл.3). Полученные данные подтверждают, что Силохром С-120/Fe₃O₄ и Силохром С-120 слабо сорбируют краситель «Зеленый прочный». Модифицирование сорбента ХМК-С₁₆-500 МНЧ не влияет на его сорбционные свойства.

Таблица 3. Степень сорбции ЗП (R, %) на ХМК-С₁₆-500 и Силохром С-120 ($m_{\text{сорб}}=0.07$ г, $C_{\text{ЗП}}=5 \cdot 10^{-3}$ г/дм³, $V=10.0$ см³)

Сорбент	R, %
ХМК-С ₁₆ -500	93.6
ХМК-С ₁₆ -500/Fe ₃ O ₄	90.1
Силохром С-120	37.8
Силохром С-120/Fe ₃ O ₄	23.6

Изучена зависимость сорбционных свойств ХМК-С₁₆ и ХМК-С₁₆/Fe₃O₄ от размера пор исходного сорбента. На рис.3 приведены зависимости значений степеней извлечения от времени контакта фаз: на ХМК-С₁₆-250 сорбционное равновесие устанавливается за 30 минут, для ХМК-С₁₆-100 за 45 минут, для сорбента ХМК-С₁₆-60 нм потребовалось больше времени для достижения постоянного значения степени извлечения. В последнем случае сорбционное равновесие устанавливается медленнее вследствие маленького размера пор сорбента.

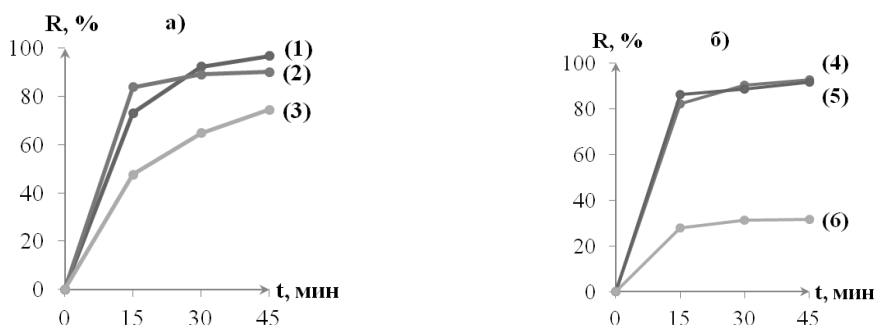


Рис. 3. Зависимость степени извлечения (R, %) ЗП на: а) ХМК-С₁₆: ХМК-С₁₆-100 (1), ХМК-С₁₆-250 (2), ХМК-С₁₆-60 (3); и б) ХМК-С₁₆/Fe₃O₄: ХМК-С₁₆-250/Fe₃O₄ (4), ХМК-С₁₆-100/Fe₃O₄ (5), ХМК-С₁₆-60/Fe₃O₄ (6) от времени контакта фаз ($m_{\text{сорб}}=0.07$ г, $C_{\text{ЗП}}=0.01$ г/дм³, $V=10.0$ см³)

В случае сорбции на магнитных сорбентах, сорбционное равновесие устанавливалось за 30 минут (рис. 3б). Установлено, что степень сорбции ЗП зависит от размера пор сорбента. Сорбция на ХМК-С₁₆-60 (размер пор – 6 нм) проходит с меньшим процентом извлечения и составляет 74%, сорбция на ХМК-С₁₆-250 (размер пор – 25 нм) и ХМК-С₁₆-100 (размер пор 10 нм) с большим процентом извлечения – 90.3 и 96.9 % соответственно.

Таблица 4. Степень извлечения (R,%) ЗП на ХМК-С₁₆ и ХМК-С₁₆/Fe₃O₄ ($m_{\text{сорб.}}=0.07$ г, $C_{\text{ЗП}}=0.01$ г/дм³, $V=10.0$ см³, $t=45$ мин)

Сорбент	R, %
ХМК-С ₁₆ -250	90.3
ХМК-С ₁₆ -250/Fe ₃ O ₄	92.7
ХМК-С ₁₆ -100	96.9
ХМК-С ₁₆ -100/Fe ₃ O ₄	91.7
ХМК-С ₁₆ -60	74.5
ХМК-С ₁₆ -60/Fe ₃ O ₄	31.5

При использовании сорбентов, модифицированных магнетитом, сорбция ЗП практически не изменяется в случае, если диаметр пор матрицы более 10 нм (табл.4). Для сорбента с меньшим диаметром пор ХМК-С₁₆-60/Fe₃O₄ наблюдается значительно меньший процент извлечения по сравнению с исходным сорбентом. Вероятно, вследствие малого размера пор, магнитные частицы могут блокировать сорбционные центры, понижая эффективность извлечения.

Заключение

Таким образом, установлено, что магнитные сорбенты на основе химически модифицированных кремнеземов могут быть получены путем сорбции наночастиц магнетита из метанола. Показано, что сорбционные свойства полученных сорбентов не отличаются от исходных ХМК, для которых диаметр пор не менее 10 нм.

Список литературы

1. Giakisikli G., Anthemidis A.N. // *Anal. Chim. Acta*. 2013. Vol. 789. pp. 1-16. DOI: 10.1016/j.aca.2013.04.021.
2. Толмачева В.В., Апяри В.В., Кочук Е.В., Дмитриенко С.Г. // *Журн. аналит. химии*. 2016. Т. 71. № 4. С. 339-356. DOI: 10.7868/S0044450216040071.
3. Xie L., Jiang R., Zhu F., Liu H., Ouyang G. // *J. Anal Bioanal Chem*. 2014. Vol. 406. pp. 377-399. DOI: 10.1007/s00216-013-7302-6.
4. Herrera-Herrera A.V., Hernández-Borges J., Afonso M.M., Palenzuela J.A. et al. // *Talanta*. 2013. Vol. 116. pp. 695-703. DOI: 10.1016/j.talanta.2013.07.060.
5. Pastukhov A.V., Davankov V.A., Volkov V.V., Amarantov S.V. et al. // *J. Polym. Res*. 2014. Vol. 21. pp. 406-416. DOI: 10.1007/s10965-014-0406-7.
6. Толмачева В.В., Апяри В.В., Ибрагимова Б.Н., Кочук Е.В. и др. // *Журн. аналит. химии*. 2015. Т. 70. № 11. С. 1149-1157. DOI: 10.7868/S004445021511016X.
7. Петракова А.В., Урусов А. Е., Костенко С.Н., Придворова С.М. и др. // *Научное обозрение. Химические науки*. 2014. № 1. С. 28-29.
8. Подчайнова В.И., Симонова Л.Н. Аналитическая химия элементов. Медь. М. Наука. 1990. 278 с.
9. Кортюм Г., Браун В., Герцог Г. // *Успехи физ. наук*. 1965. Т. 85. С. 365-379. DOI: 10.3367/UFNr.0085.196502f.0365.
10. Лисичкин Г.В., Фадеев А.Ю., Сердан А.А., Нестеренко П.Н. и др. Химия привитых поверхностных соединений. М.: Физматлит. 2003. 592 с.

11. Tikhomirova T.I., Ramazanova G.R., Apyari V.V. // *Food Chem.* 2017. Vol. 221. pp. 351-355. DOI: 10.1016/j.foodchem.2016.10.042.

References

1. Giakisikli G., Anthemidis A.N., *Anal. Chim. Acta*, 2013, Vol. 789, pp. 1-16. DOI: 10.1016/j.aca.2013.04.021.
2. Tolmacheva V.V., Apyari V.V., Kochuk E.V., Dmitrienko S.G., *J. Analyt. Chem.*, 2016, Vol. 71, No 4, pp. 321-348. DOI: 10.1134/S1061934816040079.
3. Xie L., Jiang R., Zhu F., Liu H. Et al., *J. Anal. Bioanal. Chem.*, 2014, Vol. 406, pp. 377-399. DOI: 10.1007/s00216-013-7302-6.
4. Herrera-Herrera A.V., Hernández-Borges J., Afonso M.M., Palenzuela J.A. et al., *Talanta*, 2013, Vol. 116, pp. 695-703. DOI: 10.1016/j.talanta.2013.07.060.
5. Pastukhov A.V., Davankov V.A., Volkov V.V., Amarantov S.V. et al., *J. Polym. Res.*, 2014, Vol. 21, pp. 406-416. DOI: 10.1007/s10965-014-0406-7.
6. Tolmacheva V.V., Apyari V.V., Ibragimova B.N. et al., *J. Analyt. Chem.*, 2015, Vol. 70, pp. 1313-1321. DOI: 10.1134/S1061934815110155.
7. Petrakova A.V., Urusov A.E., Kostenko S.N., Pridvorova S.M. et al., *Scientific review. Chemical Sciences*, 2014, No 1, pp. 28-29.
8. Podchaynova V.I., Simonova L.N. Analytical chemistry of elements. Copper. M., Nauka Publ., 1990, 278 p.
9. Kortyum G., Braun V., Gertsog G., *Usp. Fiz. Nauk*, 1965, Vol. 85, pp. 365-379. DOI: 10.3367/UFNr.0085.196502f.0365.
10. Lisichkin G.V., Fadeev A.Y., Cerdan A.A., Nesterenko P.N. et al., *Chemistry of Surface Grafted Compounds*. M.: Fizmatlit., 2003, 592 p.
11. Tikhomirova T.I., Ramazanova G.R., Apyari V.V., *Food Chem.*, 2017, Vol. 221, pp. 351-355. DOI: 10.1016/j.foodchem.2016.10.042.

Тихомирова Татьяна Ивановна – ведущий научный сотрудник кафедры аналитической химии, д.х.н., Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Химический факультет, Москва

Карсакова Юлия Валерьевна – аспирант кафедры аналитической химии, инженер первой категории кафедры аналитической химии Московского государственного университета, Москва

Tikhomirova Tatyana I. – Lead Researcher, grand Ph.D (chemistry), department of analytical chemistry, Lomonosov Moscow State University, Chemistry Department, Moscow. E-mail: tikhomirova-tatyana@yandex.ru.

Karsakova Iuliia V. – the postgraduate student of department of analytical chemistry, engineer of department of analytical chemistry, Lomonosov Moscow State University, Chemistry Department, Moscow, e-mail: julia.karsakova@yandex.ru.