

УДК 547.556.9

Твердофазные реагенты с формазаповыми группировками для экспресс-анализа токсичных элементов в объектах окружающей среды

И. Н. Липунов, Г. И. Сигейкин, И. Г. Первова, Г. Н. Липунова

ИГОРЬ НИКОЛАЕВИЧ ЛИПУНОВ — кандидат химических наук, профессор, руководитель совместной научно-исследовательской лаборатории по проблемам новых полимерных материалов МЦАИ РАН и Уральского государственного лесотехнического университета (УГЛТУ). Область научных интересов: химия высокомолекулярных и координационных соединений, физико-химические методы анализа в экологии.

ГЕННАДИЙ ИВАНОВИЧ СИГЕЙКИН — доктор химических наук, директор Межведомственного центра аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме РАН (МЦАИ РАН). Область научных интересов: синтез и свойства органических лигандов для координационных соединений.

ИННА ГЕННАДЬЕВНА ПЕРВОВА — кандидат химических наук, доцент кафедры физико-химической технологии защиты биосферы УГЛТУ. Область научных интересов: синтез гетероциклических лигандов, металлокомплексов, модифицированных полимерных сорбентов и их использование в решении экологических задач.

ГАЛИНА НИКОЛАЕВНА ЛИПУНОВА — доктор химических наук, профессор кафедры органической химии УГТУ. Область научных интересов: химия азотсодержащих гетероциклических соединений, химия гетарилформазапов и их аналогов, направленный синтез лигандов, аналитических реагентов. E-mail lipunov@r66.ru

620100 Екатеринбург, Сибирский тракт, 37, Уральский государственный лесотехнический университет, тел. (343)262-96-50, E-mail biosphera@usfeu.ru

119333 Москва, ул. Вавилова, д. 44, корп. 2, МЦАИ РАН, тел. (095)135-20-58, E-mail mzairan@ipiran.ru

Введение

В обеспечении безопасности среды обитания человека особую важность приобретает определение микроэлементов в многокомпонентных системах в экстремальных условиях (аварии, техногенные катастрофы и т.п.), когда требуется оперативное тестирование и анализ по месту контроля. В практике определения микроколичеств веществ обычно проводится их предварительное концентрирование, в том числе сорбционным методом. Применительно к задаче химического анализа в экстремальных условиях актуальным остается создание новых эффективных сорбентов, позволяющих осуществлять определение извлеченных компонентов непосредственно в фазе сорбента, а также разработка простых экспрессных методов анализа.

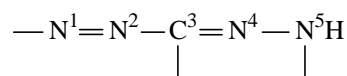
Одним из подходов к созданию таких сорбентов является введение функционально-аналитических групп в состав твердофазных носителей. Это позволяет готовить материалы, обладающие рядом свойств, которых не имеет ни матрица, ни прививаемое соединение. Поверхностно-модифицированные материалы и среди них высокоселективные комплексообразующие сорбенты, различающиеся как по природе функциональных групп, так и твердофазными носителями, на которых эти группы закреплены, получают все более широкое распространение [1—6]. Фиксация функционально-аналитических групп на твердой матрице может осуществляться за счет физических и химических

взаимодействий. Реализация последних предпочтительнее, так как они позволяют добиться существенно большей стойкости получаемых материалов к различным воздействиям внешней среды, а также снизить количество закрепляемого на поверхности носителя активного компонента при сохранении, а иногда даже при улучшении характеристик материала.

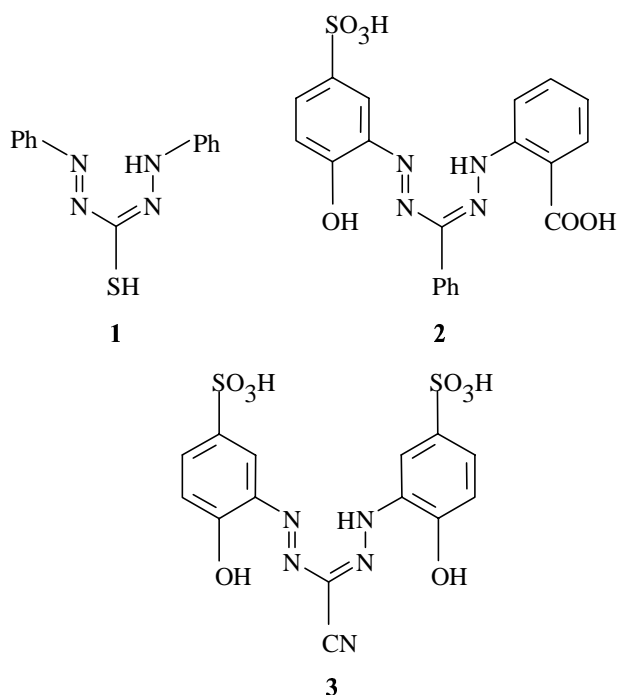
В качестве носителя для создания твердофазных реагентов чаще всего используют сополимеры стирола и дивинилбензола, сорбенты волокнистой структуры, кремнеземы.

Закрепляемое на поверхности носителя соединение (модификатор) должно содержать фрагмент, свойства которого необходимо сообщить продукту. В случае анализа микроэлементов это, как правило, органические аналитические реагенты, связывающие или хелатирующие ион металла [7].

К соединениям, широко используемым в аналитической практике, относятся формазапов — соединения общей формулы



с различными заместителями в положениях 1,3,5, обладающие комплексообразующими и металлохромными свойствами [8, 9]. Наиболее известными среди них является дитизон **1**, цинкон **2** и цианформазапов-2 **3**.

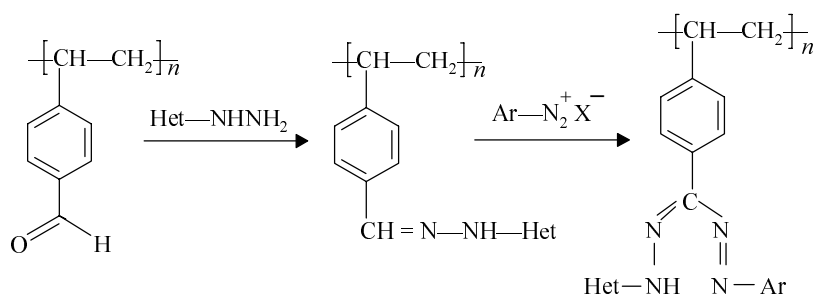


Большое количество реагентов на различные ионы металлов найдено и в ряду 1-арил-5-гетарил- и 1,5-дигетарилформазанов. Варьируя природу гетероцикла в молекуле формазана и вводя в положения 3 и 5 различные заместители (SO_3H , NO_2 , COOH , OH), можно влиять на положение максимума поглощения, избирательность реагента, контрастность цветных реакций, скорость комплексообразования и стойкость образующихся комплексов.

Для создания твердофазных реагентов с формазановыми группировками разработано несколько подходов.

Поверхностная сборка с использованием полимерного интермедиата

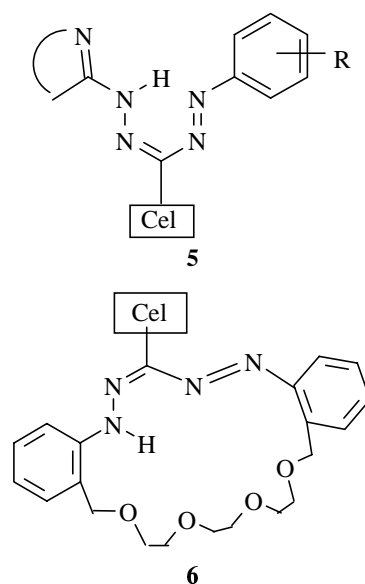
Метод позволяет изменить химический состав полимера-носителя без существенного изменения его природы путем реализации взаимодействий реакционноспособных функциональных групп, содержащихся в полимерном носителе, с мономерными органическими соединениями. С использованием в качестве предшественников твердофазных реагентов полиакролеина [10], поли(*n*-формилстирола) [11], альдегидсодержащего сополимера стирола и дивинилбензола [12] можно синтезировать полимерформазаны **4** по схеме:



(Het — гетероцикл)

Некоторые полиакролеинфенилформазаны рекомендованы в качестве селективных ионообменников для солей тяжелых металлов: в определенных условиях они сорбируют ионы Cu(II) и UO_2^{2+} , но не взаимодействуют с ионами Ni(II) , Co(II) [10]. Полученные этим методом сорбенты с гетарилформазановыми группами могут быть использованы для селективного извлечения ионов меди в присутствии ионов Ni(II) , Zn(II) и Cd(II) из водных растворов, а также для группового выделения и концентрирования Cu(II) , Ni(II) , Zn(II) и Cd(II) [12].

Широкое использование в качестве матрицы для закрепления реагентов получила впитывающая целлюлозная бумага. На ее основе была приготовлена группа аналитических готовых форм хромогенных реагентов. По методике, основанной на взаимодействии альдегидцеллюлозы с гетарилгидразонами и последующим сочетанием с диазосоединениями, получены многочисленные целлюлозные аналоги гетарилформазанов общей формулы [6]:



В качестве гетероцикла были взяты 2,6- и 4,6-замещенные пиримидины, тиазол, пиразол, бензазолы и другие.

Установлено, что остаток целлюлозы оказывает такое же влияние на окраску формазанов, как и алкильный заместитель в положении 3 формазановой группировки. Изучены батохромные цветные реакции формазан-6-целлюлоз с рядом тяжелых, драгоценных

и редкоземельных металлов. На основе полиидентатных иррегулярных 1-арил-5-(бензазол-2)формазан-6- α -целлюлоз приготовлены реагентные индикаторные бумаги. Показано, что формазаны, ковалентно привитые к целлюлозе, не только более селективны по сравнению с формазанами, закрепленными другим способом на целлюлозе, но и более устойчивы, что, по-видимому, связано с большей жесткостью их структуры. Целлюлозобензоксазолилформазаны яв-

4

ляются перспективными аналитическими реагентами для тестовых методов определения металла.

Разработаны подходы к контролю качества тестовых средств на основе иррегулярных полидентатных α -целлюлоз. При матричном синтезе на листовой целлюлозе по сравнению с синтезом на волокнистой целлюлозе функционально-аналитические группы располагаются лишь на поверхности индикаторной бумаги, что приводит к меньшей статической обменной емкости (СОЕ), но к более высокой чувствительности сорбционного индикаторного средства. Волокнистая целлюлоза может быть использована для изготовления индикаторных трубок и многослойных тест-средств. Для сорбентов, полученных на основе формазан-6- α -целлюлозы, предложен новый метод определения их СОЕ, основанный на контрастных цветных реакциях с сорбируемыми металлами, сопровождающихся выделением эквимольного количества ионов водорода и образованием внутрикомплексных группировок.

Модифицированные бензтиазолил-, бензоксазол- и 4,6-диметилпиримидинилформазанами целлюлозы подробно изучены в работах [13–16]. Соединения охарактеризованы спектрами диффузного отражения. Изучено комплексообразование модифицированных α -целлюлоз с ионами Cu, Ni, Cd, Zn, Pb, Ag, Hg, а также измерена сорбционная емкость по отношению к этим металлам, она составляет 0,04–0,23 мг-экв/г. Отмечено влияние структуры закрепленной формазановой группировки и условий комплексообразования на эффективность извлечения ионов металлов. Подобраны реагенты для концентрирования некоторых ионов металлов из смеси: Cu(II), Ni(II), Pd(II), Hg(II). Разработанные индикаторные бумаги предложены для анализа питьевой воды.

Мембраны, полученные модификацией листовой целлюлозы, имеют форму окрашенных бумажных дисков диаметром 24, 38 и 41 мм с удельной массой 80–200 г/м². Сорбция мембранами тяжелых металлов сопровождается глубокими цветовыми переходами. Мембраны были использованы для очистки рената натрия, диметилформамида, а также дистиллированной и водопроводной воды от следовых количеств тяжелых металлов и железа с последующим их определением в мембранах визуальным и рентгенофлуоресцентным методами. Синтезированные мембраны проявляют сорбционные и хромогенные комплексообразующие свойства и в отношении палладия, серебра и ряда редкоземельных элементов. Разработана методика определения ионов палладия (II) в технологических растворах с помощью 1-фенил-5-(4,6-дифенилпиримидинил-2)формазан-6- α -целлюлозы.

Гетарилформазанил-6-целлюлозы составляют группу перспективных высокочувствительных хромогенных и ионообменных полимерных реагентов, реализующих совокупность цветных реакций комплексообразования и окисления-восстановления. Немаловажным является способность этих индикаторных средств к регенерации.

На основе эпоксицированной альдегидцеллюлозы был создан твердофазный реагент **6**, представляющий собой полимерный краун-формазан [17]. Этот реагент используется для тест-определения ионов ртути. Аналогично получаемые индикаторные бумаги с закреп-

ленными пиразольным циклом и формазановой группой эффективны для определения Bi(II), Fe(II, III), In(II), Cd(II), Co(II), Cu(II), Hg(II), Pb(II), Zn(II) и ряда других металлов на уровне предельно допустимых концентраций. Соответствующие цветные реакции отличаются контрастностью и селективностью [6].

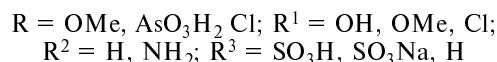
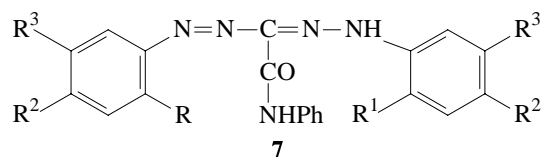
Наряду с альдегидсодержащими полимерными интермедатами в методе на основе полимераналогичных превращений были использованы и аминопроизводные полистирола [18] и целлюлозы [19]. Так, реакцией диазотирования производного целлюлозы $ZO(CH_2)_2ANH_2$ с последующим азосочетанием с фенилгидразоном 2- $RC_6H_4NHN=CHPh$ были получены гидрофильные формазаны структуры



где Z — остаток целлюлозы; A = C_6H_4 или C_6H_3OH ; R = H, COOH. Эти продукты были использованы в качестве сорбентов для извлечения и концентрирования ионов меди(II) из водных растворов, а также как аналитические реагенты на медь.

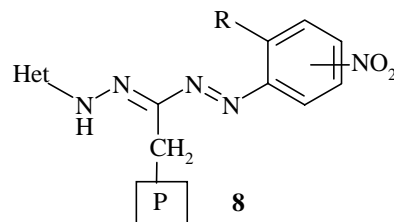
Ковалентная иммобилизация формазанов на твердофазный носитель

Первые работы по иммобилизации формазанов на полимерных носителях были проведены с использованием соединений, содержащих амидные фрагменты в мезоположении формазановой цепи [20, 21]:



Формазаны **7** могут быть закреплены на целлюлозе, amino- и хлорметирированной полистирольной матрице, на силикагеле за счет образования ковалентной связи. Соединения такого типа, полученные в результате закрепления аминифенилсодержащего формазана на хлорметирированном полистироле, обладают свойствами анионообменников с высокой селективностью к благородным металлам. С их помощью возможно извлечение следовых количеств Pd(II) из аммиачных растворов, содержащих 10-кратный избыток Ni(II) [20, 21].

Конденсацией 3-хлор(бром)метилгетарилформазанов на аминоксодержащих анионитах были получены сорбенты следующего строения [22, 23]:



P — полимерная матрица

В качестве полимерного носителя можно использовать шитые аминоксодержащие иониты АН-20, АН-22, АН-18, АН-31, различающиеся по основности, а в

качестве гетероциклов — фрагменты бензтиазола, бензоксазола, бензимидазола, 4,6-дизамещенного пиримидина. Изучено влияние основности анионита на устойчивость синтезированных реагентов в различных средах. Исследованы сорбционные свойства модифицированных ионитов **8** по отношению к широкому ряду металлов. Показано, что полученные сорбенты можно применять для аналитического обнаружения микроэлементов в природных и сточных водах. Выявлена возможность селективного извлечения ионов меди и свинца из растворов, содержащих сопутствующие элементы — Ni(II), Zn(II), Cd(II).

Поскольку удобной распространенной формой реализации тест-систем являются индикаторные трубки с дозированным наполнением аналитических реагентов в виде порошков, то были проведены работы по синтезу формазансодержащих сорбентов **8** на основе анионитов АН-20, АН-22 в порошкообразном состоянии. При исследовании сорбционных свойств измельченных ионитов, модифицированных 3-бромметилбензтиазолилформазанами отмечено увеличение степени извлечения ионов Cu(II) и уменьшение сорбции ионов Pb(II).

Метод ковалентной иммобилизации был использован для закрепления формазановых группировок на наполненных анионитом АН-31 волокнистых материалах, обладающих более высокими сорбционными и кинетическими характеристиками по сравнению с гранулированными или пористыми материалами [24]. За счет создания прочной ковалентной связи волокнистые сорбенты типа **8** приобретают стойкость в кислых и щелочных средах в интервале рН 2—9. Закрепление бензтиазолил- и пиримидинилформазанов на волокне приводит к повышению сорбционной активности сорбентов по сравнению с исходным волокном, наполненным АН-31. При сорбции ионов Cu(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II) в результате комплексообразования наблюдается изменение окраски модифицированных формазанами волокон, что дает возможность использовать метод спектроскопии диффузного отражения для качественного и количественного определения ионов металлов.

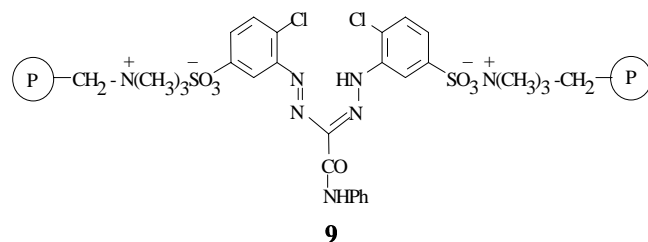
Получены сорбенты путем закрепления сульфопроизводного дитизона **1** на полимерном носителе за счет химического связывания группы —SH в положении 3 формазановой цепи [25]. Модифицированные дитизоном ионообменники устойчивы в щелочных средах и могут применяться для селективной сорбции ртути [26, 27]. Так, сорбент, эффективный по отношению к ртути(II) и ее соединениям, был получен закреплением дитизона на полиуретановой пене [28]. Такой сорбент позволяет извлекать ртуть из бытовых и промышленных сточных вод в широком интервале рН.

Нековалентное закрепление формазанов на твердофазном носителе

Закрепление формазанов на твердофазном носителе может быть осуществлено при наличии в молекуле реагента и в носителе некоторых ионогенных групп. В этом случае иммобилизация обусловлена образованием химической связи ионного типа.

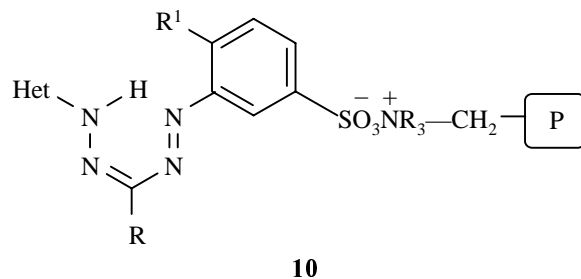
Закреплением симметричных 2-хлор-4-сульфофенилсодержащих формазанов на аминотетраметилметилсодержащих формазанов на аминотетраметилметилсодержащей полистирольной матрице был получен модифициро-

ванный ионообменник **9**, способный отделять серебро от 1000-кратного избытка Cu(II) [29]:



Использование в качестве носителя силикагеля в реакции закрепления сульфосодержащих формазанов дает возможность синтезировать ионообменник, эффективный для концентрирования и отделения серебра от Pd(II) и Pt(II) [30]. Отмечено, что при совместном присутствии Ag(I) и Pd(II) в комплексообразовании металлов участвуют различные изомеры, которые могут реализоваться у 1,5-(2-хлор-5-сульфофенил)-3-фенилкарбамоилформазанов [31]. Авторы полагают, что скорость изомеризации иммобилизованных формазанов определяет скорость образования соответствующих металлокомплексов и в данном случае позволяет более полно отделять серебро от палладия. Иммобилизацией сульфосодержащих формазанов на целлюлозе получают сорбенты, селективные по отношению к Hg(II) [32].

Осуществлена иммобилизация сульфосодержащих бензозолилформазанов на анионитах [33—37]. В качестве полимерных носителей использовались сшитые аминокислотные иониты АН-18, АН-20, АВ-17, различающиеся по основности. Обработкой аминокислотного носителя слабым водно-этанольным раствором формазана получен ряд модифицированных ионитов следующей структуры:



Изучено влияние основности анионита на устойчивость синтезированных твердофазных реагентов **10** в различных средах. Исследованы сорбционные свойства модифицированных ионитов по отношению к ионам различных металлов. Показано, что они могут быть использованы как селективные сорбенты, а также как лиганды для синтеза полимерных металлокомплексов. Например, полибензоксазолилформазаны на основе ионита АН-20 избирательно сорбируют ионы Sc(III) из растворов, содержащих ионы Ti(IV), Zr(IV), а полибензтиазолилформазаны проявляют селективность к ионам Cu(II) и практически не сорбируют ионы Ni(II). Твердофазные реагенты, иммобилизованные на анионите АН-18, в зависимости от природы введенного гетероциклического фрагмента позволяют селективно извлекать ионы Zn(II) и Cd(II) при их совместном присутствии, ионы Cu(II), Co(II), Pb(II) в

присутствии Zn(II), Co(II) и Pb(II) в присутствии Cd(II).

На волокнистых материалах, наполненных анионитами АВ-17, АН-31, осуществлено также закрепление бензазолсульфосодержащих формазанов за счет ионной связи с получением сорбентов **10** [24, 38]. Эти твердофазные реагенты обладают металлохромными свойствами, что позволяет использовать их как для визуального, так и спектрального (метод спектроскопии диффузного отражения) определения ионов металлов. Наиболее контрастные переходы окраски наблюдаются в случае применения модифицированных пиримидинилформазанами волокон, наполненных анионитом АН-31 [24]. Сорбенты с фрагментами бензилазолформазанов, полученные на основе волокон АВ-17, могут быть использованы для извлечения и концентрирования ионов Zn(II) и Cd(II) из разбавленных растворов и последующего их отделения от ионов Cu(II) и Ni(II). Модифицированный бензилбензимидазолформазаном волокнистый материал, наполненный анионитом АВ-17, позволяет проводить концентрирование ионов Cu(II) из разбавленных растворов и их отделение от ионов Ni(II) и Cd(II) при их совместном присутствии [38].

Физическая адсорбция органических реагентов на твердофазный носитель

Метод обеспечивает относительно слабую фиксацию функциональных групп и, как следствие этого, возможно частичное смывание их при контакте с раствором, что является основным недостатком этого метода иммобилизации [7]. Мало растворимые в воде реагенты в этом случае предпочтительнее, так как образуют более стабильные при хранении адсорбционные формы.

При физической иммобилизации твердый носитель замачивают в растворе реагента, а затем высушивают. Процесс может быть одностадийным и многостадийным. Многостадийный процесс применяют для создания защитного слоя или для иммобилизации второго реагента.

Метод иммобилизации путем физической адсорбции широко используется при создании тест-средств, так как он позволяет значительно расширить возможности для разработки простых и эффективных методов определения элементов и веществ.

Пример использования адсорбционно закрепленных реагентов описан в работе [39]. Авторы создали РИП-тест — карманное индикаторное устройство, предназначенное для определения содержания ионов серебра(I) в интервале концентраций 0,25—100 мг/л в фиксажных растворах, поступающих на регенерацию, в отработанных травильных растворах и сточных водах гальванических производств.

Импрегнированием пиримидинилформазанов волокон, наполненных анионитом АН-31, были получены твердофазные сорбенты, для которых характерны контрастные переходы окраски при комплексообразовании с ионами токсичных металлов [24]. С целью повышения чувствительности и селективности этих сорбентов предложено проводить предварительное концентрирование ионов металлов на твердофазном носителе с последующей обработкой раствором пиримидилформазанов. На основе реакции комплексообразования

1-(2-карбоксифенил)-3-фенил-5-(4,6-дифенилпиримидинил-2)формазана, осуществляемой на волокнистом материале, наполненном катионитом КУ-2, разработана методика визуального обнаружения и спектрального определения ионов Ag(I) и Cu(II) в водных растворах в присутствии ионов Ni(II), Zn(II), Co(II) [40].

Гетарилформазаны, введенные в объем графитсодержащих чернил толсто пленочных электродов, были использованы в электрохимических методах определения металлов [41, 42]. Так, 1-(2-хлорфенил)-3-фенил-5-(6-метил-4-оксо-3,4-дигидропиримидинил-2)формазан обеспечивает высокую чувствительность толсто пленочного углеродсодержащего модифицированного электрода, низкие пределы обнаружения Cu(II), Pb(II), Cd(II), Zn(II) и хорошую воспроизводимость результатов анализа.

Предложен безртутный толсто пленочный графитсодержащий электрод, модифицированный 1-(*o*-толил)-3-метил-5-(1-бензилбензимидазол-2)формазаном, для определения Mn(II) методом катодной инверсионной вольтамперометрии [43]. Предел обнаружения марганца(II) с помощью этого электрода составляет 0,04 мкг/л при продолжительности концентрирования 60 с. Зависимость аналитического сигнала Mn(II) от его концентрации в растворе линейна в интервале 0,1—30 мкг/л. В работе [43] представлены результаты анализа природных и питьевых вод на содержание марганца(II).

* * *

Твердофазные формазансодержащие реагенты перспективны для разработки методик экспрессного определения ионов токсичных металлов в объектах окружающей среды. Способность формазановой группировки к образованию комплексных соединений различного типа с металлами, сохраняющаяся при закреплении на носитель, обеспечивает высокую селективность, чувствительность и контрастность аналитической цветной реакции. Широкие возможности получения формазанов и их иммобилизации на полимерный носитель способствуют созданию твердофазных реагентов, позволяющих обнаруживать и определять микроколичества токсичных элементов в природных средах и технологических растворах.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Мясоедова Г.В., Саввин С.Б.* Хелатообразующие сорбенты. М.: Наука, 1984, 171 с.
2. *Херинг Р.* Хелатообразующие ионообменники. М.: Мир, 1971, 280 с.
3. *Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г.* Химические тест-методы анализа. М.: Едиториал УРСС, 2002, 304 с.
4. *Мясоедова Г.В., Саввин С.Б.* Ж. аналит. химии, 1982, т. 37, вып. 3, с. 499—519.
5. *Мясоедова Г.В., Щербинина Н.И., Саввин С.Б.* Там же, 1983, т. 38, вып. 8, с. 1503—1514.
6. *Островская В.М., Запорожец О.А., Будников Г.К., Чернавская Н.М.* Вода. Индикаторные системы. М.: ЭКОНИКС, 2002, 265 с.
7. *Амелин В.Г.* Ж. аналит. химии, 2000, т. 55, вып. 9, с. 902—932.
8. *Бузыкин Б.И., Липунова Г.Н., Сысоева Л.П., Русинова Л.И.* Химия формазанов. М.: Наука, 1992, 376 с.

9. *Иванчев Г.* Дитизон и его применение. М.: Издатинлит, 1961, 450 с.
10. *Shulz R.C., Hollander R., Kern W.* Makromol. Chem., 1960, v. 40, p. 16–24.
11. *Kinoshita M., Shulz R.C.* Ibid., 1968, v. 111, p. 137–145.
12. *Первова И.Г., Юшкова О.Г., Липунова Г.Н., Моргалюк В.П., Мельник Т.А., Липунов И.Н.* Сорбцион. и хроматогр. процессы, 2002, т. 2, вып. 5–6, с. 616–620.
13. *Липунов И.Н., Юшкова О.Г., Островская В.М., Первова И.Г., Липунова Г.Н.* Там же, 2001, т. 1, вып. 2, с. 288–289.
14. *Островская В.М., Лямина О.И., Куприянова Т.А., Юшкова О.Г.* Сер. критич. технологии. Мембраны, 2001, № 11, с. 32–35.
15. *Островская В.М., Лямина О.И., Юшкова О.Г., Липунов И.Н.* Там же, 2001, 12, с. 14–17.
16. *Островская В.М., Лямина О.И., Куприянова Т.А., Юшкова О.Г.* Труды 25 ГОСНИИ МО РФ, 2002, с. 243–245.
17. *Островская В.М., Иванов О.В.* Высокочистые вещества, 1987, № 4, с. 176–181.
18. *Kurusu Y., Yoshida H., Okawara M.* Makromol. Chem., 1971, v. 143, p. 73–85.
19. Патент ЧССР 214302. Kanovec J. Опубл. 01.06.84.
20. *Grote M., Kettrup A.* Vom Wasser, 1979, Bd. 53, S. 185–188.
21. *Grote M., Kettrup A.* Z. Anal. Chem., 1980, Bd. 300, № 4, S. 280–285.
22. *Первова И.Г., Липунов И.Н., Юшкова О.Г., Липунова Г.Н.* Сорбцион. и хроматогр. процессы, т. 1, вып. 5, с. 870.
23. *Липунов И.Н., Мельник Т.А., Первова И.Г., Жданова Е.Г.* Там же, 2003, т. 3, вып. 6, с. 680–687.
24. *Липунов И.Н., Мельник Т.А., Первова И.Г., Липунова Г.Н., Маслакова Т.И., Сигейкин Г.И.* Там же, 2003, т. 3, вып. 3, с. 292–298.
25. *Yano T., Ide P., Tobeta V.* Talanta, 1976, v. 23, № 6, p. 457–459.
26. *Tanaka H., Chikuma M., Harada A.* Ibid., 1976, v. 23, № 6, p. 489–491.
27. *Howard A.G., Arbab-Zabar M.H.* Ibid., 1979, v. 26, № 9, p. 895–897.
28. *Chow A., Buksak D.* Can. J. Chem., 1975, v. 53, № 9, p. 1373–1377.
29. *Grote M., Wedge P., Kettrup A.* Z. Anal. Chem., 1980, Bd. 300, № 5, S. 369–377.
30. *Grote M., Shwalk A., Kettrup A.* Ibid., 1982, Bd. 313, № 4, S. 297–303.
31. *Grote M., Shwalk A., Hueppe V.* Ibid., 1983, Bd. 316, № 2, S. 247–252.
32. *Grote M., Kettrup A.* Ibid., 1979, Bd. 295, № 5, S. 366–368.
33. *Липунова Г.Н., Первова И.Г., Липунов И.Н.* Высокомол. соед. Сер. Б, 1997, т. 39, № 9, с. 1523–1526.
34. *Lipunova G.N., Pervova I.G., Lipunov I.N.* Polymer Science. Ser. B, 1997, v. 39, № 9–10, p. 325–328.
35. *Липунов И.Н., Первова И.Г., Липунова Г.Н.* Межвуз. сб. научн. тр. Теория и практика сорбционных процессов. Воронеж, 1997, с. 108–116.
36. *Lipunov I.N., Pervova I.G., Lipunova G.N.* In: of abstracts of Trans-Mediterranean Colloquium on heterocyclic Chemistry. Marseille, France, 2000, p. 112.
37. *Первова И.Г., Липунов И.Н., Юшкова О.Г., Маслакова Т.И., Липунова Г.Н.* Сорбцион. и хроматогр. процессы, 2001, т. 1, вып. 1, с. 6–11.
38. *Первова И.Г., Липунова Г.Н., Мельник Т.А., Липунов И.Н., Сигейкин Г.И.* Ж. прикл. химии, 2003, т. 76, вып. 7, с. 1088–1091.
39. *Островская В.М., Фомин Н.А.* Высокочистые вещества, 1987, № 4, с. 183.
40. *Мельник Т.А., Первова И.Г., Маслакова Т.И., Липунова Г.Н., Липунов И.Н.* Ж. неорг. химии, 2006, т. 51, № 6, с. 986–991.
41. *Брайнина Х.З., Стожко Н.Ю., Алешина Л.В., Липунова Г.Н.* Ж. аналит. химии, 2003, т. 58, № 10, с. 1078–1084.
42. *Стожко Н.Ю., Липунова Г.Н., Маслакова Т.И., Алешина Л.В., Брайнина Х.З.* Там же, 2004, т. 59, № 2, с. 202–208.
43. *Стожко Н.Ю., Инжеватова О.В., Колядина Л.И., Липунова Г.Н.* Там же, 2005, т. 60, № 2, с. 187–192.