

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.544:54.412.2:541.49

ФОРМИРОВАНИЕ ИНДУЦИРОВАННЫХ ГРАДИЕНТОВ pH И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В ХРОМАТОГРАФИИ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

А. В. Иванов, П. Н. Нестеренко

(кафедра аналитической химии)

Изучены особенности формирования индуцированных градиентов pH в колонках с кремнеземами, модифицированными группами тетраэтиленпентамина (Tetren-SiO₂), диэтилентриамина (Dien-SiO₂) и этилендиамина (En-SiO₂), с применением элюентов, составленных из нескольких компонентов: (6-аминогексановая кислота и гистидин)-Na₂B₄O₇ и (Трис-HCl)-NH₃. Наиболее перспективны сорбент Tetren-SiO₂ и элюент на основе 6-аминогексановой кислоты и гистидина. При расходе подвижной фазы 0.2 мл/мин протяженность градиента pH на колонке 150×2 мм составляет 25–30 мин. Показана принципиальная возможность разделения ионов Cu(II), Co(II), Ni(II) и U(VI).

В хроматографии pH элюента определяет его ионную силу и поэтому влияет на ионное состояние разделяемых веществ и функциональных групп сорбента. Особый интерес представляет использование подвижной фазы с изменяемой в процессе хроматографирования величиной pH (элюирование с градиентом pH). Градиент pH является достаточно эффективным средством повышения разрешающей способности хроматографической системы и улучшения нагрузочной емкости хроматографической колонки, заполненной слабоосновным анионообменником или слабокислотным катионообменником [1]. Первоначально элюирование с градиентом pH предложили для препаративного разделения белков и ферментов [1–4]. В настоящее время градиенты pH используют для разделения и определения высокомолекулярных белков или лекарственных (биоактивных) препаратов, низкомолекулярных аминокислот [5–7], некоторых азокрасителей [8], органических многоосновных анионов и гуминовых кислот [9, 10], проявляющих свойства амфолитов.

Нами показана [11, 12] возможность разделения переходных металлов на комплексообразующих слабоосновных анионообменниках с привитыми олигоэтиленаминами при использовании градиента pH. Разделение основано на последовательном разрушении комплексов переходных металлов с функциональными группами сорбента при снижении величины pH подвижной фазы до 3–4 единиц.

Для создания градиентов pH в хроматографических системах используют два основных способа. Первый состоит в получении градиента вне хроматографической колонки за счет смешивания двух или более буферных растворов с различными значениями pH в системе смесителей

[1–3] по определенной программе или при помощи управляемого насоса [1, 13], а в отдельных случаях – за счет проведения предколоночной реакции в элюенте под действием электрического тока или при облучении фотонами [7, 14, 15]. Полученные предколоночные градиенты pH обычно линейны в интервале 1.5–2.5 ед. pH, для их формирования необходимо дополнительное хроматографическое оборудование или специальное программное обеспечение, а после хроматографического разделения необходима продолжительная регенерация колонки, проводимая в несколько этапов, для чего формируют ступенчатый градиент pH в обратном направлении [1, 2, 13]. Формирование подобных «обратных» градиентов представляет самостоятельную задачу [1, 13].

Второй способ позволяет сформировать градиент pH непосредственно в хроматографической колонке. Он состоит в исходном уравнивании хроматографической колонки стартовым буферным раствором с начальным значением интервала pH, в котором создают градиент, и последующем пропускании через колонку буферного элюента с конечным значением заданного интервала pH. Это приводит к плавному изменению pH в хроматографической колонке [4]. Вариант ионообменной хроматографии с внутрикюлоночным (внутренним) градиентом pH предложено называть хроматофокусированием [1, 4]. В хроматофокусировании формирование линейного градиента pH обеспечивается буферирующей способностью слабоосновных анионообменных групп с различными значениями pK_a (в случае катионообменников pK_a) на поверхности сорбента и буферными свойствами элюента. Как правило, такой буферный элюент представляет собой раствор высокомолекулярного полиамфолита, содержаще-

го карбоксильные и аминогруппы [1, 4]. В зависимости от интервала pH, в котором требуется создать градиент, полиамфолитный элюент можно успешно заменить многокомпонентной смесью низкомолекулярных кислот и амфолитов [5]. Однако использование таких сложных элюирующих смесей (из 20 и более компонентов) в ряде случаев повышает стоимость и трудоемкость анализа. Применение более простых элюирующих смесей из 3–6 компонентов, обладающих буферными свойствами, например гистидина или кислых солей многоосновных кислот, для формирования внутреннего градиента pH с использованием техники индуцирования рассмотрено в работах [8, 10]. В качестве неподвижной фазы авторы использовали сорбенты на основе модифицированных силикагелей или полимеров с ионообменными группами одного вида. Однако для сорбентов, содержащих функциональные группы различной природы, например первичные и вторичные аминогруппы с отличающимися pK_a , подобные исследования не проводились. В связи с этим интересно проверить рекомендации [8, 10] на полифункциональных комплексообразующих сорбентах относительно использования простых смесей в качестве элюентов для разделения переходных металлов с применением градиентов pH. Необходимость такой замены элюентов вызвана трудностью оценки возможного комплексообразования металлов с компонентами сложных элюирующих смесей [11].

Данная работа посвящена формированию индуцированных внутренних градиентов pH на сорбентах с привитыми олигоэтиленаминами с применением в качестве элюентов буферных смесей из нескольких простых компонентов.

Экспериментальная часть

Реагенты и аппаратура. Растворы солей металлов готовили из хлоридов или нитратов квалификации «ч.д.а.» растворением точных навесок в бидистилляте, подкисленном HCl или HNO₃. Сорбенты Tetren-SiO₂, Dien-SiO₂ и En-SiO₂ на основе Силохрома С-120 модифицированы группами тетраэтиленпентамина, диэтилентриамина и этилендиамина [16].

В качестве компонентов элюента использовали растворы 6-аминогексановой кислоты и гистидина (pH 3.0–3.5) и Трис-HCl (pH 4.0–4.3) переменной концентрации, а в качестве индуцирующих буферных растворов – 0.1 М раствор тетрабората натрия и 0.1 М раствор NH₃. Необходимое значение pH подвижной фазы создавали добавлением HCl. Реагент 4-(2-пиридилазо)резорцин (ПАР), 0.025%-й раствор, готовили растворением точной навески в боратном буферном растворе (pH 9.18). Все реагенты имели квалификацию «ч.д.а.». Использовали chromatографическую систему высокого давления (рис. 1), состоящую из изократического насоса НРР-5001 шприцевого действия (*Laboratorni přístroje*, Чехия) (1); инжектора РК-1 (*Инсти-*

тут аналитической и прикладной химии АН, Чехия) с петлей 20 мкл для ввода пробы (2); инжектора «РК-1» для ввода индуцирующего раствора с объемом петли 1 мл (3); стеклянной chromatографической колонки 150×2 мм или 30×3 мм в металлическом картридже (4), заполненной сорбентами Tetren-SiO₂, Dien-SiO₂ или En-SiO₂; фотометрического детектора с переменной длиной волны UVM-6 (*Laboratorni přístroje*) (5); pH-метра ОР-208/1 (*Radelkis*, Венгрия) (6) с проточной микроячейкой объемом 0.15 мл для измерения pH эффуэнта; двухканального самописца TZ-4620 (*Laboratorni přístroje*) (7) для регистрации выходных кривых pH и разделяемых компонентов. Эффуэнт собирали в коллекторе фракций «RediRac-2112» (*LKB-Bromma*, Швеция). Содержание ионов металлов во фракциях эффуэнта определяли спектрофотометрически.

Методика. Chromatографическую колонку уравнивали в течение 40–50 мин подвижной фазой с нижним значением интервала pH, вводили в инжектор до 1 мл индуцирующего буферного раствора с верхним значением интервала pH и регистрировали pH эффуэнта [8, 10]. При chromatографировании ионов переходных металлов или их смесей после ввода индуцирующего раствора вводили во второй инжектор 20 мкл раствора изучаемых ионов или разделяемой смеси. Chromatографические пики индивидуальных ионов регистрировали спектрофотометрически вблизи максимумов светопоглощения соответствующих ионов металлов. Для U(VI), Co(II), Ni(II), Cu(II) были получены значения 430, 500, 640 и 700 нм соответственно. При разделении модельных смесей переходных металлов собирали фракции эффуэнта и контролировали содержание ионов металлов в них по реакции с ПАР при 540 нм [17].

Результаты и их обсуждение

Внутренний градиент pH формируется за счет кислотно-основных свойств буферной подвижной фазы и функциональных групп сорбента, обладающих буферной емкостью, по механизму последовательного титрования полиоснования (в данном случае функциональных групп анионообменного сорбента) поликислотой (компонентами

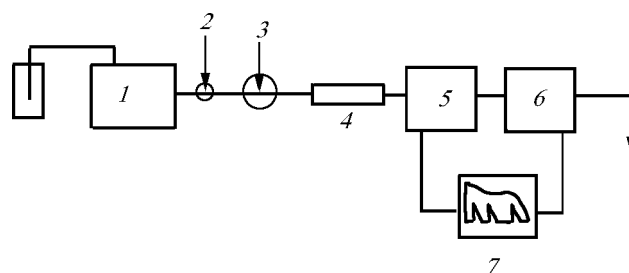


Рис. 1. Схема chromatографической установки высокого давления для элюирования с внутренним градиентом pH (пояснения в тексте)

элюента) [1, 4, 10]. В колонке, первоначально уравновешенной до высоких значений pH, происходит передача протонов от кислотных групп в составе компонентов подвижной фазы к ионизированным группам сорбента. Это и приводит к равномерному снижению pH подвижной фазы по мере продвижения ее фронта вдоль слоя сорбента в колонке [4, 5]. При формировании индуцированных внутренних градиентов pH по методикам [8, 10] колонку уравновешивают в кислой среде, а затем вводят в колонку индуцирующий буферный раствор с концентрацией на два и более порядков выше концентрации компонентов элюента; протонированные аминогруппы сорбента быстро титруются индуцирующим раствором с высоким значением pH и переходят в нейтральную форму. При этом наблюдается резкое скачкообразное увеличение (на 5–6 ед.) pH эфлюента (рис. 2, кривые 1–3, участок *a–b*). Резкий скачок pH объясняется высокой концентрацией индуцирующего раствора [8, 10]. Затем pH эфлюента начинает достаточно плавно снижаться, причем полученный градиент pH можно разделить на два участка. На первом из них формирование градиента обусловлено в основном высокой буферной емкостью индуцирующего раствора, а также частичным вкладом кислотно-основных свойств сорбента, а на втором – свойствами сорбента и элюента (участки *b–c* и *c–d* соответственно, рис. 2, кривые 1–3). Чем шире диапазон pH постоянной буферной емкости сорбента и элюента, тем протяженнее участок *c–d*, т.е. рабочий интервал pH градиента. Следовательно,

при формировании индуцированных градиентов pH важен выбор и сорбента, и подвижной фазы с подходящими кислотно-основными свойствами.

Выбор сорбента. Ранее мы показали [16], что сорбенты En-SiO₂, Dien-SiO₂, Tetren-SiO₂ обладают практически одинаковой буферной емкостью (70 – 120 мкмоль/ед. pH/мл) в интервале pH от 3–4 до 7–9; однако для сорбента Tetren-SiO₂ рабочий интервал pH оказывается шире, что объясняется более равномерным распределением аминогрупп по значениям pK_a [16]. Кроме того, плавному изменению pH в интервале 3–9 способствует возможное закрепление части молекул тетраэтиленпентамина на поверхности кремнезема за две концевые аминогруппы, что расширяет диапазон значений pK привитых групп [16, 18]. Кислотно-основные взаимодействия аминогрупп и остаточных силанольных групп, характерные для всех изученных нами сорбентов, тоже способствуют плавному изменению pH. Поэтому Tetren-SiO₂ является наиболее подходящим сорбентом для создания внутреннего градиента pH в интервале pH 9–3 благодаря своим кислотно-основным свойствам и буферующей способности. Однако при правильном выборе подвижной фазы сорбенты En-SiO₂ и Dien-SiO₂ также можно использовать для создания градиента pH.

Выбор подвижной фазы. Для того чтобы подвижная фаза обладала буферной емкостью в более широком диапазоне pH, в нее нужно включать амфолиты с равномерно распределенными значениями констант ионизации в данном интервале pH. Поскольку конечной целью было разделение переходных металлов, то выбирали амфолиты с достаточно низкой комплексообразующей способностью для снижения конкурирующего комплексообразования. При выборе элюента использовали более короткие (30×3 мм) колонки, поскольку в этом случае выше отношение объема подвижной фазы к количеству сорбента, что позволяет оценить вклад каждого компонента в формирование градиента pH, а следовательно, и оптимизировать его концентрацию [10]. В качестве элюента использовали 0.01–0.1 М растворы Трис-HCl при pH 4.0–4.3, так как Трис практически не обладает комплексообразующими свойствами и переходные металлы будут разделяться только за счет разрушения их комплексов с привитыми олигоэтиленаминами при плавном снижении pH в слое сорбента. В качестве индуцирующего раствора использовали 0.1 М раствор Na₂B₄O₇. Тетрабораты переходных металлов не должны образовываться из-за малых констант устойчивости и низких концентраций разделяемых металлов. Через 3–5 мин после введения раствора Na₂B₄O₇ в колонку регистрировали скачкообразное увеличение pH до 9.5–9.8 и затем его плавное снижение до pH 4.5. Время градиента составило от 90 до 110 мин при использовании колонки 30×3 мм, заполненной Tetren-SiO₂. Однако излишне пологий градиент, вероятно, изменит кинетику образования и разрушения поверхностных комплексов

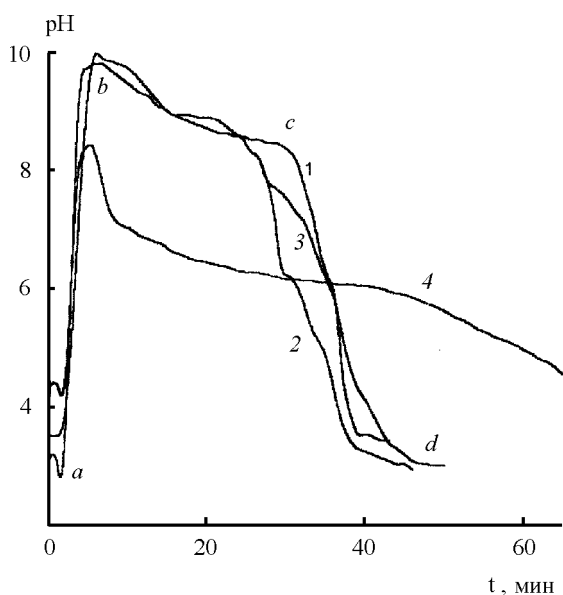


Рис. 2. Градиенты pH на колонках 30×3 мм с сорбентами En-SiO₂ (1), Dien-SiO₂ (2) и Tetren-SiO₂ (3, 4). Подвижные фазы: 6-аминогексановая кислота и гистидин – 0.1 М Na₂B₄O₇ (1–3); Трис-HCl – 0.1 М NH₃ (4). Расход подвижной фазы 0.2 мл/мин

металлов, что приведет к частичному перекрытию хроматографических пиков. Увеличение концентрации раствора Трис практически не изменило форму и протяженность градиента по времени в интервале pH 7–4. Вероятно, это объясняется относительно низкой буферной емкостью растворов Трис при $\text{pH} < 7$. Поскольку разделение переходных металлов происходит именно в интервале pH 7.5–3.5, применение пары (Трис-HCl) – $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ нецелесообразно. Поэтому в качестве индуцирующего раствора мы использовали 0.1 М раствор NH_3 . При этом наблюдали скачкообразное увеличение pH от 4.3 до 8.5 с последующим плавным снижением до pH 4.3 в течение 60–65 мин на колонке 30×3 мм. Незначительное уменьшение pH (рис. 2, кривая 4) перед его скачкообразным увеличением объясняется изменением ионной силы подвижной фазы на начальных стадиях градиента [5]. Выбранная пара «элюент – индуцирующий раствор» (Трис-HCl – NH_3) подходит для формирования внутреннего градиента pH при разделении переходных металлов. Во избежание образования аммиакатов переходных металлов на начальных стадиях градиента смесь разделяемых ионов следует вводить в поток подвижной фазы после того, как pH достигает максимального значения (pH 10) и начинает плавно снижаться до pH 8–7. Многократное, но кратковременное увеличение pH в слое сорбента на начальных стадиях градиента не привело к разрушению матрицы кремнезема, несмотря на то что с колонками работали в течение трех месяцев.

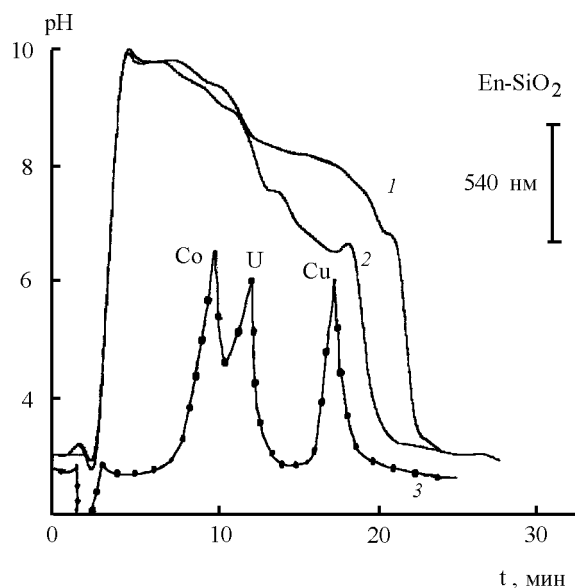


Рис. 3. Градиенты pH на колонке 150×2 мм с En-SiO₂. Подвижная фаза: 0.005 М (6-аминогексановая кислота и гистидин) – 0.1 М $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$; расход подвижной фазы 0.2 мл/мин: 1 – в отсутствие ионов металлов; 2 – в присутствии Co(II), U(VI), Cu(II); 3 – разделение модельной смеси

В качестве элюента изучили ряд низших аминокислот. Оптимальными оказались 6-аминогексановая кислота и гистидин, имеющие относительно низкую комплексообразующую способность по сравнению с аминогруппами сорбентов; смесь этих кислот обладает буферной емкостью в рабочем интервале pH 7.5–3.5. Для формирования градиента pH в колонку вводили 1 мл 0.1 М раствора $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$. При этом наблюдали резкое повышение pH до 9.8 через 3 мин после введения раствора для всех изученных сорбентов (рис. 2, кривые 1–3). Полученные градиенты pH хорошо соотносятся с типичным видом индуцированных градиентов pH: на первом участке (b–c) pH плавно снижается до 8.5–8.0 в течение 25–35 мин, что объясняется как достаточно высокой концентрацией индуцирующего раствора $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, так и буферирующей способностью первичных аминогрупп сорбента в данной области pH. Первый участок градиента более протяженный для En-SiO₂ (рис. 2, кривая 1, участок b–c), на поверхности которого достаточно много первичных аминогрупп [16]. Второй участок градиента pH (c–d) также линейен, по времени занимает от 7 (в случае En-SiO₂) до 15–18 мин (Tetren-SiO₂). На этом участке формирование градиента pH обусловлено буферной емкостью элюента и буферирующей способностью вторичных аминогрупп в составе сорбентов Dien-SiO₂ и Tetren-SiO₂. Поэтому pH в этом случае снижается более плавно, чем для En-SiO₂. Во всех случаях протяженность градиента pH составила 40–45 мин при расходе подвижной фазы 0.2 мл/мин, что вполне приемлемо для анализа. Увеличение расхода подвижной

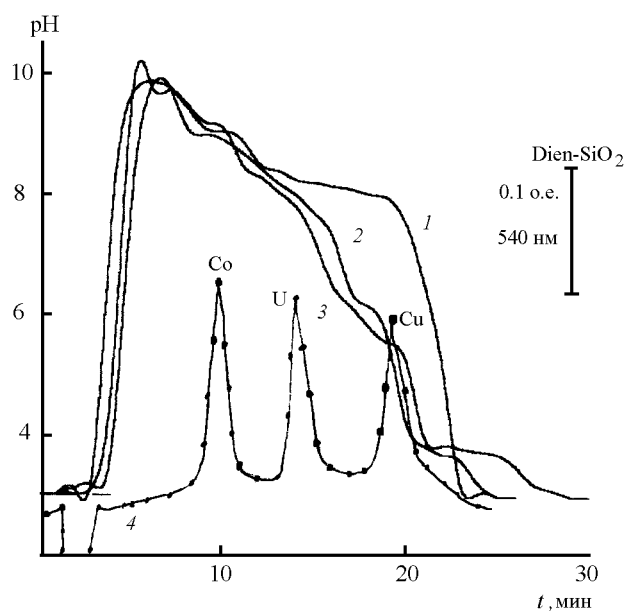


Рис. 4. Градиенты pH на колонке 150×2 мм с Dien-SiO₂. Подвижная фаза: 0.010 М (6-аминогексановая кислота и гистидин) – 0.1 М $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$; расход подвижной фазы 0.2 мл/мин: 1 – в отсутствие ионов металлов; 2 – в присутствии Co(II), Cu(II), 3 – в присутствии Co(II), U(VI), Cu(II); 4 – разделение модельной смеси

фазы выше 0.3 мл/мин нежелательно, поскольку в этом случае не установится равновесие протонирования ионизированных групп сорбента компонентами подвижной фазы и на выходной кривой образуются ложные скачки pH [10]. При переходе от En-SiO₂ к Dien-SiO₂ и к Tetren-SiO₂ концентрацию подвижной фазы нужно увеличивать пропорционально содержанию аминогрупп в привитых олигоэтиленаминах: от 0.005 до 0.020 М по гистидину и 6-аминогексановой кислоте.

Таким образом, для формирования внутреннего градиента pH следует применять смеси: (6-аминогексановая кислота и гистидин) – Na₂B₄O₇ и (Трис-HCl) – NH₃.

Разделение переходных металлов. Использовали более длинную стеклянную колонку (150×2 мм), помещенную в металлический картридж с прорезями для визуального контроля за разделением хроматографических зон металлов. В качестве модельных переходных металлов для удобства визуального контроля выбрали ионы Co(II), U(VI), Ni(II) и Cu(II), окрашивающие зоны сорбента с привитыми олигоэтиленаминами в розовый, желтый, светло-зеленый и синий цвета соответственно. Пробу вводили во второй инжектор, когда значение pH эффлюента достигало максимума (~pH 9.8). Регистрировали хроматограмму и выходную кривую pH эффлюента и сопоставляли время выхода переходных металлов с величиной pH. Значения pH, соответствующие максимумам хроматографических пиков Co(II), Ni(II) и Cu(II), на 0.5–1.0 ед. выше значений pH 50%-й сорбции, полученных ранее для этих металлов в статическом режиме [16]: например, ионы меди элюируются из колонки с Tetren-SiO₂ при pH 4.0–4.2, тогда как в статических условиях они десорбировались при pH < 3.5. Это, вероятно, вызвано тем, что из-за присутствия гистидина в составе элюента может идти конкурирующее комплексообразование, несмотря на то что в слабощелочной и нейтральной средах условные константы устойчивости комплексов переходных металлов с привитыми олигоэтиленаминами выше, чем с гистидином [19]. Кроме того, различие может быть связано с особенностями установления сорбционного равновесия в динамическом режиме.

Таким образом, переходные металлы из хроматографической колонки будут элюироваться не только за счет разрушения их адсорбционных комплексов с олигоэтиленаминами, но и за счет возможного конкурирующего комплексообразования с компонентами подвижной фазы.

При разделении модельных смесей переходных металлов условия детектирования оказались неоптимальными, так как максимумы светопоглощения изученных ионов не перекрываются. Тем не менее на стеклянной хроматографической колонке наблюдали хорошо разделяющиеся узкие окрашенные зоны переходных металлов. Поэтому эффлюент собирали в коллектор фракций и контролировали спектрофотометрически содержание переходных металлов по реакции с ПАР [17]. Полученные хроматограммы приведены на рис. 3–5. Продолжительность разделения мо-

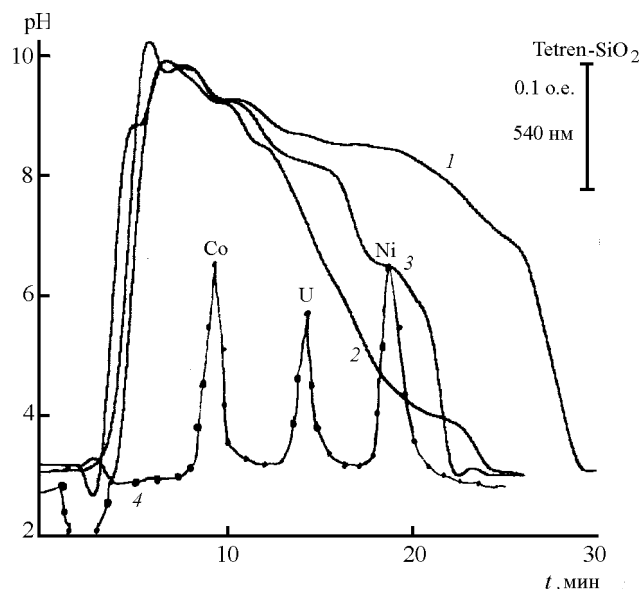


Рис. 5. Градиенты pH, полученные на колонке 150×2 мм, заполненной Tetren-SiO₂. Подвижная фаза: 0.020 М (6-аминогексановая кислота и гистидин) – 0.1 М Na₂B₄O₇; р а с х о д подвижной фазы 0.2 мл/мин: 1 – в отсутствие ионов металлов; 2 – в присутствии Co(II), Ni(II), Cu(II), 3 – в присутствии Co(II), U(VI), Ni(II); 4 – разделение модельной смеси

дельных смесей составила 20–30 мин. Хроматографические пики, полученные по точкам по светопоглощению комплексов металлов с ПАР в собранных фракциях, симметричны и приблизительно равны по полуширине, что подтверждает наличие фокусирующего эффекта [4, 10–12] при разделении в выбранных условиях. Порядок элюирования металлов коррелирует с константами устойчивости этих металлов со свободными олигоэтиленаминами [19]. На колонках с En-SiO₂ или Dien-SiO₂ удалось только частично разделить никель и медь вследствие близости значений pH десорбции и констант устойчивости олигоэтиленаминов.

Для сравнения приведены градиенты pH в отсутствие пробы (рис. 3–5, кривые 1) и при вводе пробы (кривые 2–3). Интересно отметить, что при разделении модельной смеси из 2–3 металлов градиент pH становится более плавным в интервале pH от 9 до 3, т.е. происходит сглаживание двух участков градиента pH. Вместе с тем на выходной кривой pH образуются малозаметные ступени, примерно соответствующие элюированию переходных металлов из колонки, а в случае En-SiO₂ (рис. 3, кривая 2) даже незначительно увеличивается pH. Вероятно, при разрушении адсорбционных олигоэтиленаминных комплексов переходных металлов равновесие между освобожденными аминогруппами и подвижной фазой устанавливается медленнее, чем для аминогрупп, не связанных в комплек-

сы [20], причем в динамическом режиме эти различия проявляются сильнее.

Таким образом, установлено, что элюенты из смеси одного-трех простых буферных компонентов перспективны

для создания внутренних линейных градиентов pH на неподвижных фазах на основе кремнезема с привитыми олигоэтиленаминами. Показана принципиальная возможность разделения смесей из трех-четырёх переходных металлов.

Авторы выражают глубокую признательность профессору К. Шлайсу (Институт аналитической и прикладной химии АН Чехии, Брно) за предоставление оборудования, за помощь при проведении эксперимента и обсуждение результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jandera P., Churacek J. Gradient elution in column liquid chromatography: theory and practice. Amsterdam; Oxford; New York; Tokio, 1985.
2. Boman H.G. // Biochem. Biophys. Acta. 1955. **16**. № 2. P. 245.
3. Young J.L., Webb B.A. // Anal. Biochem. 1978. **88**. № 2. P. 619.
4. Sluyterman L.A., Kooistra C. // J. Chromatogr. 1989. **470**. P. 317.
5. Hutchens T.W., Gibbons W.E., Besch P.K. // J. Chromatogr. 1986. **359**. P. 157.
6. Lu T., Gray H.B. // J. Chromatogr. 1994. **686**. P. 339.
7. Kaltenbrunner O., Tauer Ch., Brunner J., Jungbauer A. // J. Chromatogr. 1993. **639**. P. 41.
8. Janeček M., Slais K. // Chromatographia. 1993. **36**. № 1. P. 246.
9. Ohga K., Aritomi Y., Ohtsu H. // Anal. Sci. 1989. **5**. № 2. P. 215.
10. Janeček M., Salamoun J., Slais K. // Chromatographia. 1991. **32**. № 1–2. P. 61.
11. Nesterenko P.N., Ivanov A.V. // J. Chromatogr. 1994. **671**. P. 95.
12. Nesterenko P.N., Ivanov A.V. // Mendeleev Comm. 1994. № 5. P. 174.
13. Perkins R.V., Nau V.J., MacParthland A. // Chromatogr. Review. 1987. **14**. № 1. P. 13.
14. Островидов Е.А. / V Всесоюзный семинар по молекулярной жидкостной хроматографии. Рига, 1990. С. 270.
15. Salamoun J., Slais K. // J. Chromatogr. 1990. **522**. P. 205.
16. Нестеренко П.Н., Иванов А.В., Галева Н.А., Сеневиратне Дж.Б.Ч. // ЖАХ. 1997. **52**. № 8. С. 814.
17. Иванов А.В., Фигуровская В.Н., Иванов В.М. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2, Химия. 1992. **33**. № 6. С. 570.
18. Кудрявцев Г.В., Лусичкин Г.В. // Адсорбция и адсорбенты. 1984. № 2. С. 33.
19. Sillen L.G., Martell A.E. Stability constants of metal-ion complexes. Special publication № 17. London: The Chemical Society. 1964.
20. Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д. Комплексообразующие иониты (комплекситы). М., 1980.

Поступила в редакцию 14.10.97