

Н.В. Роїк, Л.О. Белякова, І.М. Трофимчук, М.О. Дзязько

СИНТЕЗ ТА СОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНИХ МСМ-41 КРЕМНЕЗЕМІВ

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, E-mail: roik_nadya@ukr.net*

Темплатним золь-гель методом в присутності функціонального силану синтезовано мезопористі кремнезему типу МСМ-41 з хімічно закріпленими β -циклодекстринвмісними групами. Будову одержаних матеріалів встановлено за допомогою хімічного аналізу, інфрачервоної спектроскопії, низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту, рентгенівської дифракції та трансмісійної електронної мікроскопії. Показано, що впорядкованість мезопористої структури синтезованих органокремнеземів залежить від мольного співвідношення компонентів (β -циклодекстрин:3-амінопропілтриетоксисилан:1,1'-карбонілдіімідазол) у процесі синтезу β -циклодекстринвмісного силану. Сорбцію барвників – метилового червоного та алізаринового жовтого – на синтезованих кремнеземах вивчено з фосфатних буферних розчинів у залежності від тривалості контакту, рівноважної концентрації та рН середовища. Одержані результати проаналізовано з використанням рівнянь Ленгмюра, Фрейндліха та Редліха–Петерсона. Встановлено, що рівноважна сорбція метилового червоного та алізаринового жовтого на вихідному кремнеземі та кремнеземі з хімічно закріпленими β -циклодекстринвмісними групами описується моделлю Редліха–Петерсона.

Ключові слова: мезопористий кремнезем МСМ-41, β -циклодекстрин, функціоналізація поверхні, метиловий червоний, алізариновий жовтий, сорбція

ВСТУП

Зростання об'ємів промислового виробництва в поєднанні з недосконалістю технологій очистки супроводжується потраплянням все більших кількостей забруднювачів, зокрема барвників, у стічні води. Переважна більшість барвників може спричинити токсичну, мутагенну та канцерогенну дію при контакті з живими організмами [1, 2], тому вдосконалення існуючих методів очистки є актуальним завданням сьогодення. Для знешкодження промислових стічних вод, які містять забруднювачі, застосовують флотацію, відстоювання, фото- та біодеградацію, електрохімічні та сорбційні технології. Сорбційне вилучення барвників є одним з найбільш поширених методів очистки води [3–11].

Мезопористі кремнезему типу МСМ-41 є перспективними неорганічними матрицями для створення високоселективних сорбційних матеріалів не лише завдяки їх хімічній, термічній і гідролітичній стійкості, розвиненій поверхні та великому об'єму пор, а й високій реакційній здатності силанольних

груп у різноманітних хімічних реакціях, які приводять до істотної зміни будови і фізико-хімічних властивостей модифікованих кремнеземів.

Серед органічних сполук, які можуть бути іммобілізовані на поверхні кремнезему, значний інтерес привертають циклодекстрини (ЦД) – циклічні олігомери, побудовані з α -1,4 зв'язаних залишків D-глюкопіранози. Вони можуть взаємодіяти у водних розчинах як з органічними, так і з неорганічними сполуками, утворюючи супрамолекулярні комплекси, міцність яких залежить від співпадання хімічної та геометричної структури молекул «гостя» і «хазяїна» [12–17]. Успішні спроби хімічного закріплення β -ЦД у поверхневому шарі кремнезему в результаті золь-гель синтезу [18–20] або пост-синтетичного хімічного модифікування [21–36] було здійснено з метою цілеспрямованого створення високоефективних адсорбційних центрів. Зокрема, в роботах [19–21] було одержано β -ЦД-вмісні органокремнезему типу МСМ-41, в яких макромолекули β -ЦД розташовані в легкодоступних для адсорбата

гексагонально впорядкованих каналах мезопор. Доведено, що іммобілізовані на поверхні кремнезему циклічні олігосахариди зберігають свою унікальну властивість утворення комплексів включення [37–39].

Введення олігосахариду в структуру кремнезему шляхом золь-гель синтезу має ряд переваг порівняно з пост-синтетичним модифікуванням, найбільш вагомую з яких є рівномірний розподіл β -ЦД-вмісних груп у кремнеземній матриці. Натомість, в результаті пост-синтетичного модифікування кремнеземів з діаметром пор менше 5 нм, закріплення громіздких молекул олігосахариду відбувається, головним чином, на зовнішній поверхні частинок кремнезему та гирлах пор [20, 36]. Це, в свою чергу, призводить до часткового блокування пор та погіршення їх доступності молекулам адсорбата.

Мета даної роботи – вивчення особливостей сорбційного вилучення азобарвників (метилового червоного МЧ та алізаринового жовтого АЖ) з водних розчинів з різним рН β -циклодекстринвмісними кремнеземами, одержаними шляхом поліконденсації тетраетилортосилікату (ТЕОС) та спеціально синтезованого β -ЦД-силану в присутності темплату – цетилтриметиламоній броміду (ЦТАБ).

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Тетраетилортосилікат (“Merck”, $\geq 99\%$); цетилтриметиламоній бромід (“Merck”, $\geq 97\%$); β -циклодекстрин (“Fluka”, $\geq 99\%$); 3-амінопропілтриетоксисилан (АПТЕС) (“Merck”, $\geq 99\%$); 1,1'-карбонілдімідазол (КДІ) (“Merck”, $\geq 98\%$); натрієву сіль метилового червоного, натрієву сіль алізаринового жовтого, двозаміщений фосфат натрію та монозаміщений фосфат калію (всі реактиви “Reaxim”, чда); хлоридну кислоту 37% та етанол 96% (всі реактиви “Reaxim”, хч) використовували без додаткової очистки. N,N'-диметилформамід (ДМФА) (“Reaxim”, чда) перед використанням сушили над молекулярними ситами 4А протягом 72 год.

Хімічний склад поверхневого шару синтезованих органокремнеземів визначали за допомогою інфрачервоної (ІЧ) спектроскопії. ІЧ спектральний аналіз проводили при кімнатній температурі на

однопроменевому ІЧ спектрофотометрі з Фур'є перетворенням (Thermo Nicolet NEXUS FT-IR) у частотному інтервалі від 4000 до 1200 cm^{-1} з роздільною здатністю 2 cm^{-1} .

Кількість β -ЦД-вмісних груп розраховували із вмісту глюкози в розчині після кислотного гідролізу поверхневого шару органокремнеземів (спектрофотометричний аналіз, Specord M-40, $\lambda_{\text{макс}} = 420 \text{ нм}$) [40].

Вміст прищеплених 3-амінопропільних груп визначали потенціометричним титруванням β -ЦД-вмісних кремнеземів (Іономір І-120.1) за методикою [41].

Пористу структуру кремнеземних матеріалів було охарактеризовано за результатами низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту, що здійснювали на сорбтометрі (Kelvin-1042) при 77 К. Попередня підготовка кремнеземів полягала у вакуумуванні при 413 К протягом 20 год. Вимірювання здійснювали в області відносних тисків від 0.06 до 0.99 з кроком 0.015. Питому поверхню ($S_{\text{БЕТ}}$) розраховували методом Брунауера–Еммета–Теллера, для оцінки діаметра пор (D) використовували нелокальну теорію функціонала густини, об'єм пор (V_n) визначали при $p/p_0 = 0.95$.

Рентгенофазовий аналіз синтезованих кремнеземів здійснювали на автоматизованому дифрактометрі (ДРОН-4-07) у випромінюванні $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.15418 \text{ нм}$) лінії анода з Ni-фільтром у відбитому пучку.

Зображення трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ) реєстрували на електронному мікроскопі (ЕМ-100СХІІ) при 200 кВ. Як підкладку використовували мідну сітку, вкриту вуглицем.

β -ЦД-вмісні силани було синтезовано взаємодією β -ЦД з АПТЕС у присутності зшиваючого агента – КДІ [42], який широко застосовується для одержання функціональних силанів з метою їх подальшого використання у золь-гель синтезі або пост-синтетичному модифікуванні кремнезему [43–47]. Три однакові наважки β -ЦД (0.001 моль з урахуванням 12% води) поміщали у скляні реактори і заливали ДМФА. Серію наважок КДІ (0.00105, 0.00315 та 0.00525 моль) розчиняли в невеликій

кількості ДМФА і приливали до розчинів β-ЦД при постійному перемішуванні. Оскільки КДІ чутливий до присутності вологи в оточуючому середовищі, брали його надлишок (5 %) порівняно з мольним співвідношенням β-ЦД до КДІ, рівним 1:1, 1:3 або 1:5. Після активації β-ЦД при 293 К протягом 2 год у кожен реактор додавали АПТЕС (0.001, 0.003 чи 0.005 моль) та перемішували впродовж 20 год. Одержані β-ЦД-вмісні силани використовували для золь-гель синтезу МСМ-41 кремнеземів.

β-ЦД-вмісні мезопористі кремнеземи типу МСМ-41 було синтезовано за вдосконаленою методикою Грюна [48]. Наважку ЦТАБ (0.007 моль) поміщали в конічну колбу та розчиняли у дистильованій воді (7.2 моль). До одержаного розчину приливали 25 % водний розчин амоніаку (0.27 моль), ретельно перемішували на магнітній мішалці при 293 К, після чого, не припиняючи перемішування, по краплях додавали ТЕОС (0.049 моль) та суміш, одержану в процесі синтезу β-ЦД-вмісного силану. Через 2 год реакційну суміш переносили в герметичний поліпропіленовий контейнер, поміщали у сушильну шафу та нагрівали при 373 К протягом 24 год. Білий осад, що утворювався, відділяли на скляному фільтрі, промивали дистильованою водою та сушили при 373 К протягом 2 год. Видалення темплату з каналів мезопор синтезованих органокремнеземів здійснювали екстракцією у водно-етанольному середовищі. Для цього наважку β-ЦД-вмісного кремнезему масою 1 г поміщали в конічну колбу та заливали сумішшю 8 мл концентрованої хлоридної кислоти з 92 мл 96 % етанолу. Суспензію перемішували при 298 К протягом 24 год. Після відокремлення кремнезему від розчину процедуру екстракції повторювали ще двічі. Одержаний кремнезем фільтрували, промивали дистильованою водою до відсутності галогенід-іонів у фільтраті (негативна проба з нітратом срібла) та сушили на повітрі при 373 К протягом 5 год.

Для вивчення кінетики сорбції барвників на поверхні гідроксильованого та хімічно модифікованого олігосахаридними групами кремнеземів типу МСМ-41 серію наважок масою 0.01 г поміщали у скляні колби та приливали 10 мл фосфатного буферного розчину метилового червоного (0.134 ммоль/л,

pH 1.0 та pH 7.0) або алізаринового жовтого (0.323 ммоль/л, pH 7.0). Колби щільно закривали, поміщали на механічний струшувач та витримували при 293 К. Через різні проміжки часу відбирали аліквоти для спектрофотометричних вимірювань. Концентрацію МЧ та АЖ визначали за оптичною густиною смуги поглинання з максимумом при 523 або 432 нм (pH 1.0 або pH 7.0) та 374 нм (pH 7.0), відповідно. Кількість барвника, сорбованого на кремнеземі протягом часу t , розраховували за формулою:

$$A_t = \frac{(C_o - C_t) \cdot V}{m},$$

де A_t – вміст барвника на поверхні кремнезему в момент часу t , ммоль/г; C_o та C_t – концентрації барвника в початковий момент та момент часу t , відповідно, ммоль/л; V – об'єм розчину, л; m – маса адсорбента, г.

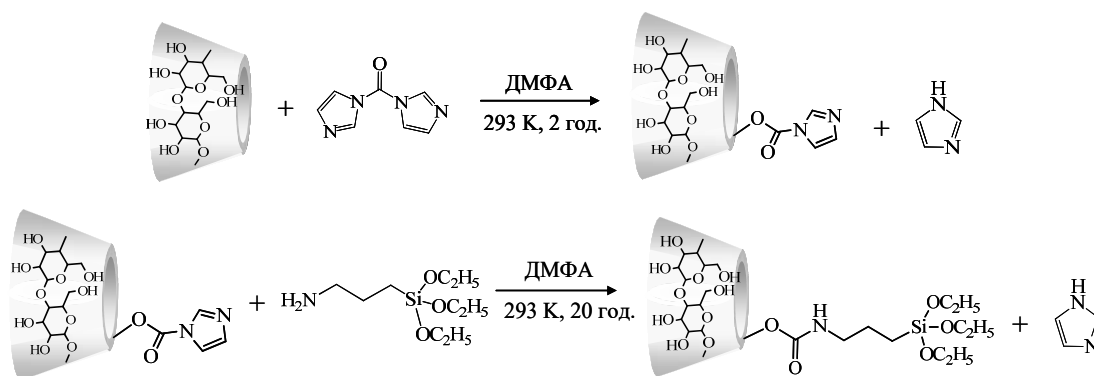
Сорбцію МЧ на кремнеземних матеріалах в залежності від pH фосфатного буферного розчину вивчали методом окремих наважок. Для цього наважки кремнезему масою 0.01 г поміщали в колби, заливали 10 мл фосфатного буферного розчину барвника (0.02 або 0.067 ммоль/л) та витримували при перемішуванні протягом 6 год. Рівноважні розчини аналізували спектрофотометрично, як описано вище.

Для дослідження рівноважної сорбції барвників наважки синтезованих кремнеземів масою 0.01 г поміщали у скляні колби, заливали розчинами МЧ (0.017–0.167 ммоль/л, pH 1.0 та pH 7.0) або АЖ (0.129–0.323 ммоль/л, pH 7.0) відповідної концентрації та перемішували при 293 К протягом 6 год. Після цього рівноважні розчини відділяли фільтруванням через 0.22 мкм полівініліденфторидні шприц-фільтри та аналізували спектрофотометрично за описаною вище методикою.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Введення високореакційних алкоксигруп у структуру β-ЦД здійснювали взаємодією циклічного олігосахариду з АПТЕС у присутності КДІ як зшиваючого агента. Темплатну золь-гель конденсацію β-ЦД-силану з ТЕОС проводили у водно-амонійному середовищі (схема 1).

Синтез β -циклодекстринвісного силану



Золь-гель синтез β -циклодекстринвісних мезопористих кремнеземів

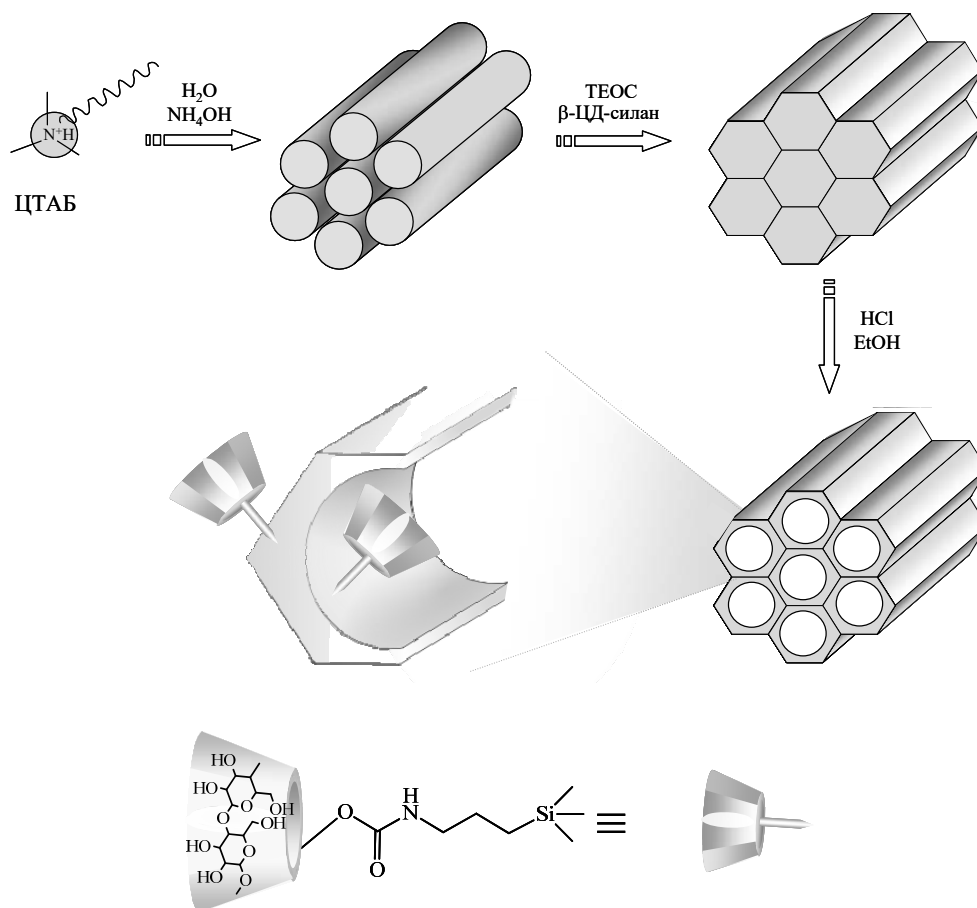


Схема 1. Синтез β -циклодекстринвісного силану та його золь-гель конденсація з тетраетилортосилікатом у присутності темплату

Зазвичай, виділення продукту реакції, одержаного в результаті синтезу похідних β -ЦД, здійснюють шляхом осадження в надлишку ацетону [49] або етеру [50, 51], випаровування реакційної суміші [20] або очищення колонковою хроматографією [52]. Усі ці процедури є трудомісткими і потребують додаткових витрат реагентів, застосування спеціального обладнання тощо. Нами було використано дві методики синтезу мезопористих органокремнеземів і проведено

порівняльний аналіз структури одержаних β -ЦД-вмісних матеріалів. Згідно першої з них, золь-гель конденсацію проводили за участю β -ЦД-силану, попередньо виділеного осадженням в ацетоні та очищеного від розчинника вакуумуванням – кремнезем 2 (таблиця 1). Друга методика полягала в безпосередньому введенні в золь-гель процес реакційної суміші, яка була одержана при синтезі β -ЦД-силану (кремнеземи 3–5).

Таблиця 1. Синтезовані β -ЦД-вмісні МСМ-41 кремнеземи

| Кремнезем* | Мольне співвідношення β -ЦД:АПТЕС у синтезі силану | Вміст поверхневих груп | | | |
|------------|--|------------------------|-----------------------|--------------------|-----------------------|
| | | [β -ЦД] | | [NH ₂] | |
| | | ммоль/г | мкмоль/м ² | ммоль/г | мкмоль/м ² |
| 2 | 1:1 | 0.01 | 0.01 | 0.05 | 0.05 |
| 3 | 1:1 | 0.02 | 0.02 | 0.05 | 0.06 |
| 4 | 1:3 | 0.07 | 0.14 | 0.11 | 0.21 |
| 5 | 1:5 | 0.10 | 0.21 | 0.12 | 0.26 |

* кремнезем 1 – вихідний (гідроксильований) МСМ-41

Оскільки амідні зв'язки, що утримують β -ЦД-вмісні групи на поверхні кремнезему, чутливі до рН середовища, можна очікувати їх часткового гідролізу при гідротермальній обробці кремнеземних матеріалів у водно-амонійному середовищі в процесі синтезу [53]. Тому для надійнішого закріплення олігосахаридних груп на поверхні кремнезему кількість якірних триетоксисилільних груп у структурі β -ЦД-силану варіювали шляхом збільшення співвідношення між β -ЦД та АПТЕС від еквімолярного до три- та п'ятикратного надлишку силану (таблиця 1).

Імобілізацію β -ЦД-вмісних груп було підтверджено даними ІЧ спектрального аналізу синтезованих кремнеземів. На рис. 1 представлено ІЧ спектри кремнеземів, одержаних золь-гель конденсацією ТЕОС та суміші ТЕОС з β -ЦД-силанами, синтезованими при різних мольних співвідношеннях олігосахариду та 3-амінопропілтриетоксисилану. Порівняння ІЧ спектрів кремнеземів 2 і 3 доводить, що використання β -ЦД-силану без попереднього виділення та очистки не впливає на ІЧ спектральні характеристики, а отже і на хімічну структуру поверхні

органокремнезему. Дійсно, на ІЧ спектрах обох кремнеземів (рис. 1, криві 2, 3) реєструються смуги поглинання з максимумами в області 3000–2500 см⁻¹, що зумовлені валентними коливаннями зв'язку С–Н в алкільних та глікозильних групах хімічно закріплених сполук. Найбільш інтенсивною серед них є смуга поглинання з максимумом при 2938 см⁻¹, поява якої викликана коливаннями зв'язку С–Н в СН- та СН₂-групах олігосахаридних макроциклів. Смуга поглинання з максимумом при 1450 см⁻¹ належить деформаційним коливанням зв'язків С–Н, Н–С–Н та С–О–Н в алкільних та глікозильних групах; смуги з максимумами при 1413 та 1391 см⁻¹ – деформаційним коливанням зв'язків С–С–Н та С–О–Н в цих групах відповідно. Крім того, чітко відслідковується смуга поглинання при 1540 см⁻¹, поява якої обумовлена деформаційними коливаннями зв'язку N–H вторинних аміногруп β -ЦД-вмісних кремнеземних матеріалів. Як видно з ІЧ спектрів кремнеземів 2 і 3, смуги поглинання деформаційних коливань зв'язку N–H первинних аміногруп та валентних коливань зв'язку С=О карбаматної групи, поява яких очікувалася при 1560–1640 та

1700 cm^{-1} [54] відповідно, не рееструються. Це пов'язано з їх перекиванням зі смугою поглинання високої інтенсивності, обумовленою деформаційними коливаннями зв'язку О–Н адсорбованої води.

Введення олігосахаридних радикалів у структуру одержаних матеріалів доведено за допомогою хімічного аналізу поверхні органокремнеземів. Збільшення мольного співвідношення β -ЦД:АПТЕС до 1:3 та 1:5 в процесі синтезу β -ЦД-силану приводить до суттєвого підвищення вмісту поверхневих аміно- та олігосахаридних груп у β -ЦД-вмісних кремнеземах 4 і 5 (таблиця 1). Положення характеристичних смуг поглинання в ІЧ спектрах β -ЦД-вмісних кремнеземних матеріалів залишається незмінним, однак, їх інтенсивність помітно зростає. Цей факт підтверджує закріплення більших кількостей 3-амінопропільних та β -ЦД-вмісних груп на поверхні синтезованих матеріалів. Крім того, в ІЧ спектрах кремнеземів 4 і 5 рееструються чіткі смуги поглинання з максимумами при 1697 та 1338 cm^{-1} , що зумовлені валентними коливаннями зв'язку С=О у карбаматній групі та валентними коливаннями зв'язку С–О або деформаційними коливаннями зв'язку С–О–Н в β -ЦД-функціоналізованих кремнеземах (рис. 1, криві 4, 5). Вміст β -ЦД-вмісних груп в органокремнеземах, визначений за методикою кислотного гідролізу олігосахариду до глюкози [40], змінюється в діапазоні від 0.02 до 0.10 ммоль/г в залежності від мольного співвідношення β -ЦД:АПТЕС при синтезі силану, а кількість 3-амінопропільних груп, розрахована за даними потенціометричного титрування [41], зростає до 0.12 ммоль/г (таблиця 1).

Вплив мольного співвідношення β -ЦД:АПТЕС, що використовувалося при синтезі силану, на порувату будову відповідних β -ЦД-вмісних кремнеземів було досліджено за допомогою рентгенівської дифракції, низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту та трансмісійної електронної мікроскопії.

На рис. 2 зображено дифрактограми синтезованих кремнеземних матеріалів. Для вихідного МСМ-41 кремнезема присутні три чіткі рефлекси (100), (110) та (200),

характерні для гексагонально впорядкованої структури мезопористого кремнезему. Інтенсивність рефлексу площини (100) перевищує 17000 імп/с, що свідчить про високу гексагональну впорядкованість каналів мезопор. Введення макромолекул β -ЦД у структуру кремнезему з використанням реакційної суміші або індивідуального β -ЦД-силану, одержаного при еквівалентному співвідношенні реагентів, не приводить до суттєвих розходжень порівняно з дифрактограмою вихідного МСМ-41. На дифрактограмах кремнеземів 2 і 3 (рис. 2, криві 2, 3) рееструється інтенсивний малокутовий рефлекс з максимумом 2θ при 2.15° , який відноситься до площини (100). Крім того, в області великих кутів проявляються рефлекси з максимумами 2θ при 3.70 , 4.30 та 3.75 , 4.25° , які притаманні площинам (110) та (200) у кремнеземах 2 та 3 відповідно (рис. 2, криві 2, 3).

Їх розташування майже співпадає з максимумами дифракційних рефлексів МСМ-41, що свідчить про збереження відстаней між площинами та центрами пор і доводить утворення двовимірної періодичної гексагональної ґратки, типової для кремнеземів типу МСМ-41. Крім того, ідентичність положення дифракційного піку площини (100) кремнеземів, синтезованих з використанням очищеного β -ЦД-силану або β -ЦД-вмісної реакційної суміші, підтверджує, що присутність імідазолу, який є одним з продуктів реакції зв'язування β -ЦД з АПТЕС за участю КДІ (схема 1), не має суттєвого впливу на структуру одержаного золь-гель методом матеріалу. Порівняння дифрактограм кремнеземів 3–5 свідчить про те, що інтенсивність рефлексу (100) зменшується в декілька разів при зростанні вмісту якірних алкоксисилільних груп у структурі β -ЦД-силану (рис. 2, криві 3–5), а великокутові рефлекси (110) та (200) не рееструються на дифрактограмах кремнеземів 4 і 5. Очевидно конденсація ТЕОС з β -ЦД-силаном, одержаним при мольних співвідношеннях 1:3 та 1:5, призводить до утворення органокремнеземів з менш впорядкованою структурою мезопор, ніж у випадку кремнезему 3. Структурні параметри синтезованих кремнеземів, розраховані за даними рентгенівської дифракції, представлено в таблиці 2.

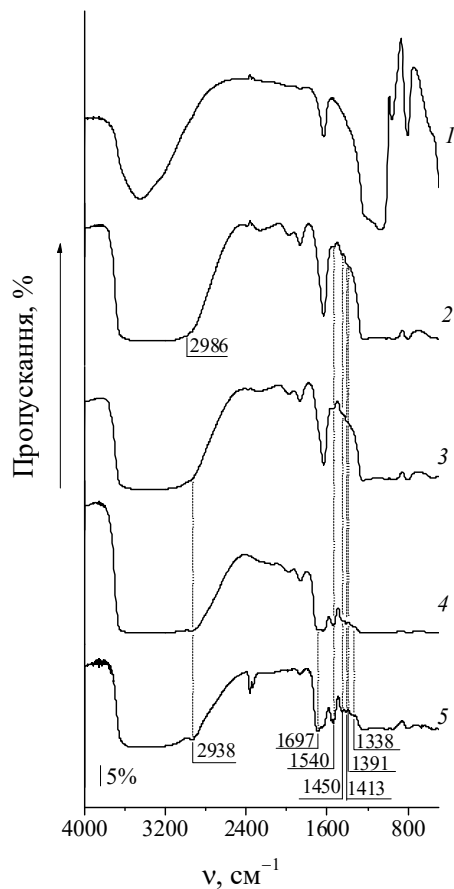


Рис. 1. Інфрачервоні спектри синтезованих МСМ-41 кремнеземів 1–5 (криві 1–5 відповідно)

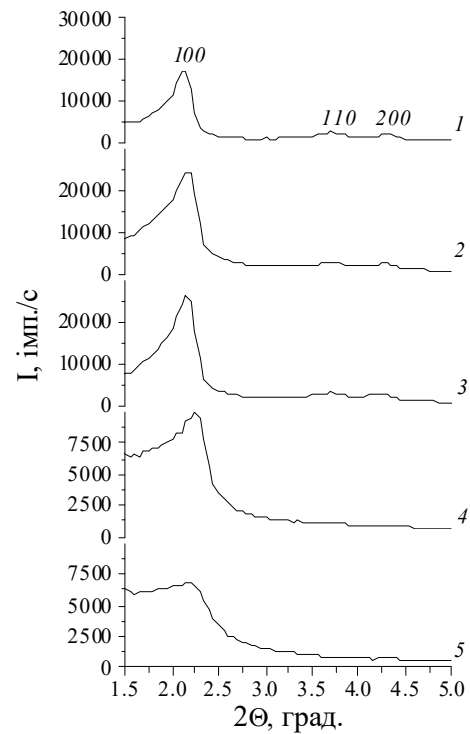


Рис. 2. Рентгенівські дифрактограми синтезованих МСМ-41 кремнеземів 1–5 (криві 1–5 відповідно)

Таблиця 2. Структурні параметри мезопористих кремнеземів (за даними рентгенівської дифракції та низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту)

| Кремнезем | d_{100} , нм | a , нм | $S_{\text{БЕТ}}$, м ² /г | V , см ³ /г | D , нм |
|-----------|----------------|----------|--------------------------------------|--------------------------|---------------|
| 1 | 4.17 | 4.82 | 995 | 0.75 | 3.7; 5.1 |
| 2 | 4.11 | 4.75 | 802 | 1.38 | 3.9; 5.1 |
| 3 | 4.11 | 4.75 | 812 | 1.06 | 3.9; 5.1 |
| 4 | 3.93 | 4.54 | 512 | 0.60 | 2.5; 3.3; 5.1 |
| 5 | 4.11 | 4.74 | 457 | 0.69 | 2.4; 3.1; 4.7 |

Мезопористу структуру синтезованих кремнеземних матеріалів було проаналізовано методом низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту. Одержані ізотерми адсорбції-десорбції азоту та криві розподілу пор за розмірами представлено на рис. 3 та 4.

Лінійне зростання адсорбції азоту при низьких відносних тисках ($p/p_0 < 0.3$) на ізотермах для кремнеземів 1–5 обумовлене формуванням адсорбційного моношару на

стінках мезопор. У таблиці 2 наведено величини питомої поверхні синтезованих матеріалів, розраховані за методом БЕТ з початкової лінійної ділянки ізотерм адсорбції. Введення макромолекул циклічного олігосахариду в кремнеземну матрицю призводить до зменшення питомої поверхні синтезованих матеріалів. Зростання відносного тиску до $p/p_0 > 0.3$ супроводжується різким підвищенням

кількості азоту, адсорбованого кремнеземами 1–3 (рис. 3 а–в). Це обумовлено капілярною конденсацією азоту в мезопорах, що мають вузький розподіл за розмірами. Використання в золь-гель синтезі β -ЦД-вмісних силанів, одержаних при мольному співвідношенні β -ЦД:АПТЕС = 1:3 або 1:5, призводить до формування мезопористої структури (кремнезема 4 і 5) з меншою впорядкованістю порівняно з кремнеземом 3. Як видно з рис. 3, капілярна конденсація азоту в

мезопорах кремнеземів 4 та 5 відбувається в широкому інтервалі відносних тисків, що доводить формування складної пористої структури. На кривих розподілу пор за розмірами зростає кількість піків високої інтенсивності з діаметром до 5.1 нм (рис. 4). Їх поява може бути обумовлена частковим руйнуванням стінок між індивідуальними каналами пор меншого розміру у процесі пост-синтетичної обробки в середовищі амоніаку при 373 К.

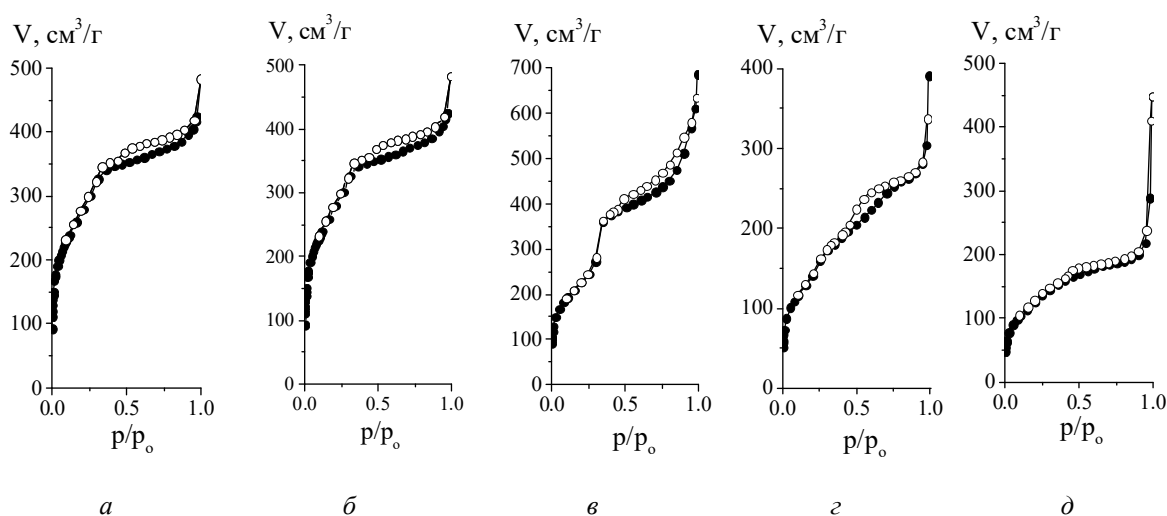


Рис. 3. Ізотерми низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту для синтезованих МСМ-41 кремнеземів 1–5 (а–д відповідно)

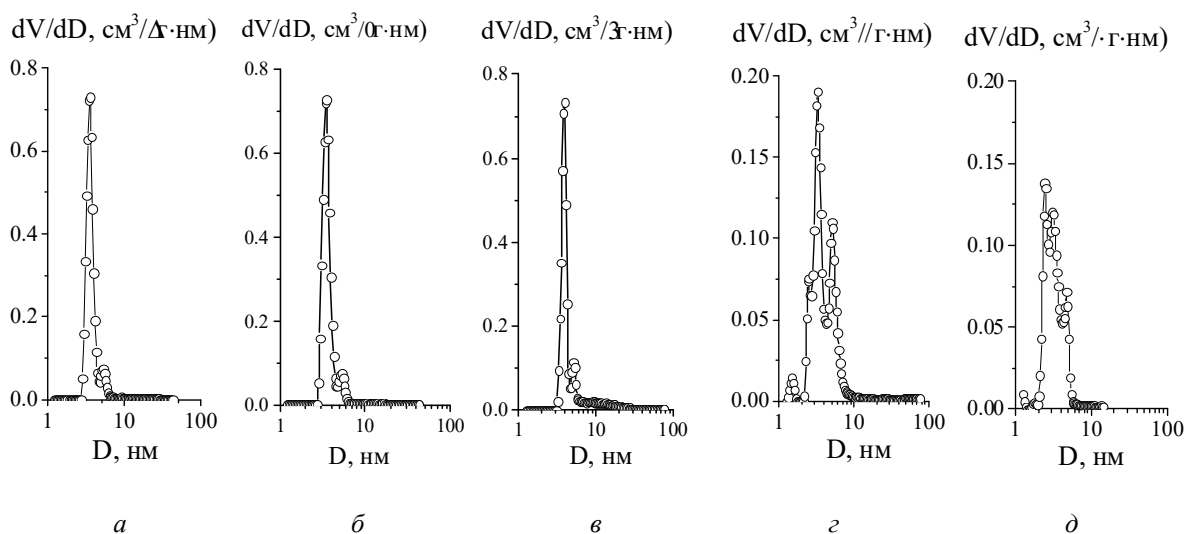


Рис. 4. Криві розподілу пор за розмірами для синтезованих МСМ-41 кремнеземів 1–5 (а–д відповідно)

Одержані мезопористі кремнезemi мають паличкоподібну та сферичну форму частинок, розмір яких змінюється в діапазоні 0.2–1 мкм. Як видно з рис. 5, кремнезemi 2–4 пронизані гексагонально впорядкованими каналами мезопор. Для кремнезему 5 не вдалося зафіксувати ділянок з упорядкованою структурою мезопор (рис. 5 д). Отже, введення в золь-гель синтез β -ЦД-силану, одержаного за реакцією зшивання при п'ятикратному надлишку АПТЕС по

відношенню до β -ЦД, призводить до формування органокремнезему з розупорядкованою мезопористою структурою.

На гідроксильованому мезопористому кремнеземі (кремнезем 1) та кремнеземі з хімічно закріпленими β -ЦД-вмісними групами (кремнезем 4) було вивчено сорбцію барвників (метилового червоного та алізаринового жовтого) з водних розчинів у залежності від тривалості контакту, рН середовища та рівноважної концентрації.

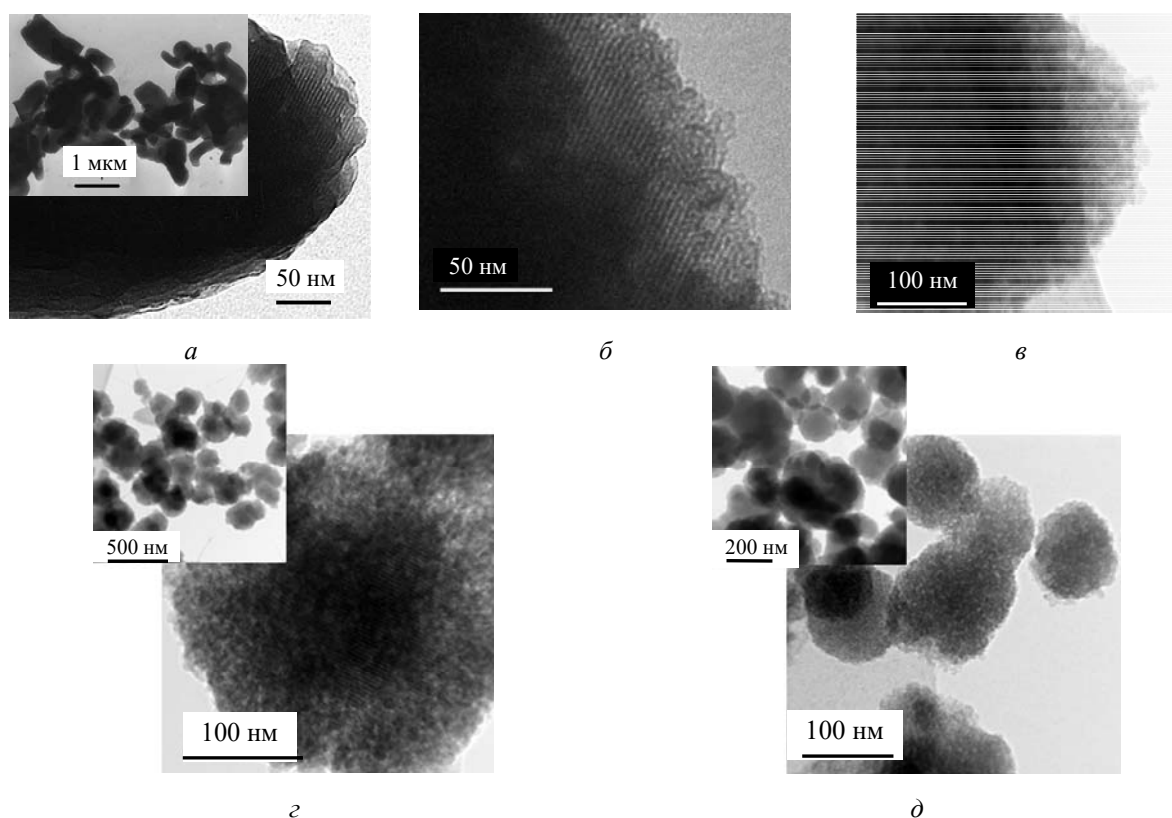


Рис. 5. Трансмісійні електронні мікрофотографії для синтезованих МСМ-41 кремнеземів 1–5 (а–д відповідно)

Відомо, що кислотність розчинів суттєво впливає на сорбційну здатність кремнеземних матеріалів (рис. 6).

Сорбцію з розчинів на кремнеземах, як правило, проводять при рН 2–8 через те, що вони хімічно і гідролітично стійкі в цій області рН [55–59]. В діапазоні рН від 2 до 8 МЧ та АЖ можуть існувати в декількох протолітичних формах (таблиця 3, схема 2, рис. 7), які різняться своєю розчинністю та спорідненістю до поверхні кремнезему. Зокрема, АЖ погано розчиняється в кислому середовищі. Розчинність АЖ підвищується в

нейтральних розчинах завдяки іонізації карбоксильної групи, а максимальної величини досягає тільки в лужному середовищі, де домінуючою стає феноксидна форма барвника (схема 2, рис. 7). Тому вивчити сорбцію АЖ на кремнеземах 1 та 4 в залежності від рН середовища не вдалося, а процес рівноважної сорбції було досліджено лише в фосфатних буферних розчинах з рН 7.0. Натомість, хороша розчинність МЧ дала змогу вивчити його сорбцію на кремнеземних матеріалах у широкому діапазоні рН.

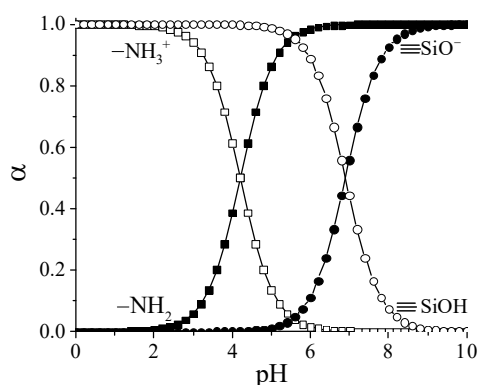


Рис. 6. Діаграми розподілу протолітичних форм поверхневих силанольних та амінопропільних груп кремнезему в залежності від рН

Таблиця 3. Протолітичні характеристики метилового червоного та алізаринового жовтого

| Барвник | Структурна формула | pK _a |
|---------------------|--------------------|--|
| Метилловий червоний | | pK _{a2} = 2.38 [60] pK _{a3} = 4.85–5.05 [60–62] |
| Алізариновий жовтий | | pK _{a1} = 7.5 [63] pK _{a2} = 10.5 [63] |

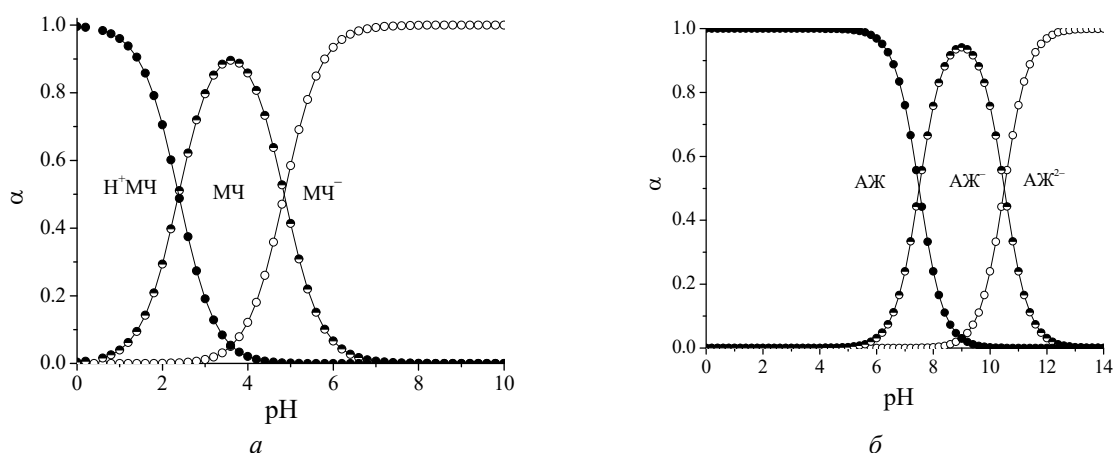


Рис. 7. Діаграми розподілу протолітичних форм метилового червоного (а) та алізаринового жовтого (б) в залежності від рН

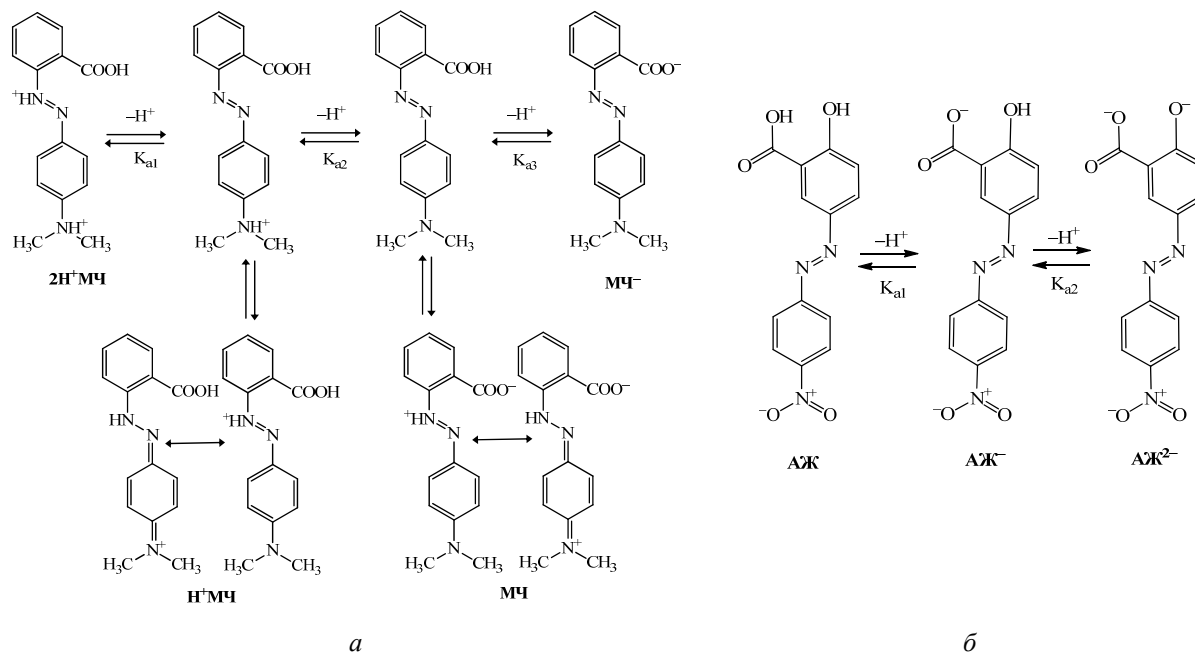


Схема 2. Протолітичні форми метилового червоного (а) та алізаринового жовтого (б)

На рис. 8 представлено кінетичні криві сорбції барвників МЧ та АЖ кремнеземами 1 і 4 (з фосфатних буферних розчинів), з яких видно, що сорбційна рівновага встановлюється за 6 год.

Залежність рівноважної сорбції МЧ на кремнеземах 1 та 4 від рН фосфатного буферного розчину представлено на рис. 9. Сорбція барвника зростає зі збільшенням рН, досягаючи максимальних величин в області рН від 3 до 5. Очевидно, головну роль у сорбції на поверхні кремнезему 1 відіграють водневі зв'язки між неіонізованими

силанольними групами МСМ-41 та основними центрами барвника (атом Нітрогену азо- або диметиламіногрупи). Сорбція МЧ на поверхні кремнезему 4 відбувається завдяки утворенню водневих зв'язків між силанольними (або 3-амінопропільними) поверхневими групами та нітрогенвмісними центрами (або карбоксильною групою) барвника відповідно. Крім того, можна очікувати, що поверхневі макроциклічні групи олігосахариду теж беруть участь у вилученні МЧ з фосфатних розчинів.

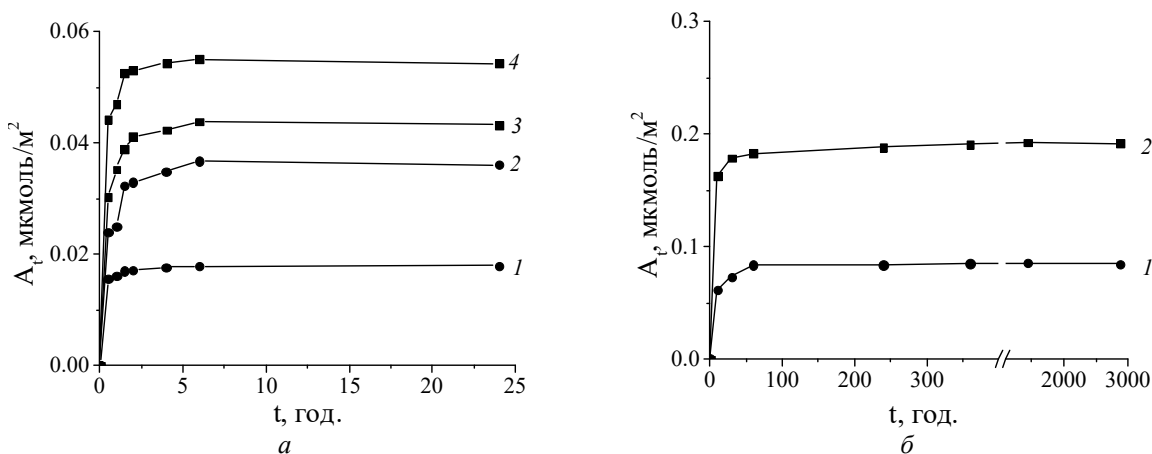


Рис. 8. Кінетичні криві сорбції метилового червоного (а) та алізаринового жовтого (б) кремнеземами 1 (●) і 4 (■) з фосфатних буферних розчинів при 293 К: розчин МЧ 0.134 ммоль/л з рН 1.0 (а, криві 1, 3) та рН 7.0 (а, криві 2, 4); розчин АЖ 0.323 ммоль/л з рН 7.0 (б, криві 1, 2)

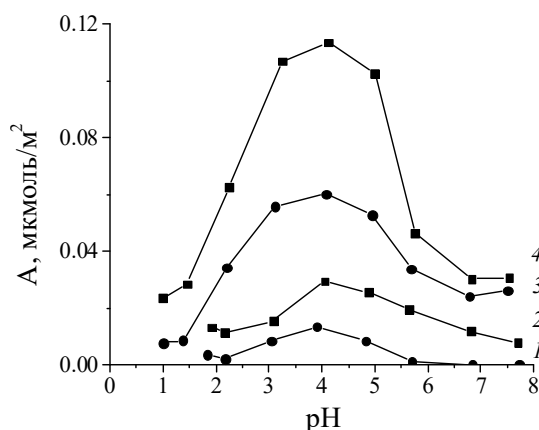


Рис. 9. Залежність рівноважної сорбції метилового червоного на кремнеземах 1 (●) та 4 (■) від рН фосфатних буферних розчинів при 293 К: розчин МЧ 0.02 ммоль/л (криві 1, 2) та 0.067 ммоль/л (криві 3, 4)

Щоб з'ясувати роль поверхневих β -ЦД-вмісних груп у сорбції барвників, було вивчено взаємодію кремнеземів 1 і 4 з МЧ та АЖ у розчинах з рН 7.0 та рН 1.0, де їх сорбція найменша (рис. 9). Близько 44 % поверхневих силанольних груп МСМ-41 при рН 7.0 перебуває в неіонізованому стані. Решта 56 % силанольних груп МСМ-41, перебуваючи в іонізованому стані, втрачає свою здатність взаємодіяти з негативно зарядженою формою барвника (МЧ⁻), але може брати участь у поглинанні АЖ⁻ завдяки взаємодії з його гідроксильною групою (рис. 6, 7, схема 2). У кислих розчинах МЧ існує у вигляді протонованої форми Н⁺МЧ (рис. 7 а, схема 2 а), яка не утворює водневі зв'язки з неіонізованими силанольними групами кремнеземів (рис. 6). Тому можна вважати, що збільшення сорбції МЧ на кремнеземі 4 порівняно з МСМ-41 при рН 1.0 та рН 7.0 (рис. 10) обумовлено, головним чином, присутністю олігосахаридних груп, що здатні утворювати поверхневі комплекси включення з протолітичними формами барвника. Ізотерми сорбції МЧ на кремнеземах 1 і 4 (рис. 10) мають різний вигляд, що зумовлено природою взаємодії протолітичних форм барвника з функціональними групами адсорбентів. Ізотерма сорбції МЧ на кремнеземі 4 з кислих та нейтральних фосфатних буферних розчинів, за класифікацією ІУРАС, належить до типу II, згідно якого молекули барвника сорбуються, в першу чергу, на

високоенергетичних центрах поверхні, а потім на центрах, що мають меншу спорідненість до адсорбата. Хімічне закріплення макромолекул β -ЦД на поверхні мезопористого кремнезему приводить до зростання сорбції МЧ порівняно з вихідним кремнеземом, щонайменше, вдвічі для негативно зарядженої форми МЧ⁻ та позитивно зарядженої протонованої форми Н⁺МЧ (Рис. 10). Слід звернути увагу на те, що при рН 7.0 барвник МЧ⁻ не взаємодіє з поверхневими амінопропільными групами кремнезему 4, що мають неподілену електронну пару на атомі Нітрогену (рис. 6, 7 а, схема 2 а). У кислих розчинах МЧ існує у вигляді дипротонованої протолітичної форми 2Н⁺МЧ (рис. 7 а, схема 2 а), для якої не характерне утворення водневих зв'язків з протонованими аміногрупами кремнезему 4 (рис. 6). Тому можна вважати, що амінопропільні групи β -ЦД-вмісного кремнезему не впливають на сорбцію МЧ з кислих та нейтральних фосфатних буферних розчинів.

Введення β -ЦД-вмісних груп в поверхневий шар кремнезему приводить також до суттєвого зростання сорбції АЖ при рН 7.0 (рис. 11). Атом Нітрогену 3-амінопропільних груп кремнезему 4, що має неподілену електронну пару, не може взаємодіяти з карбоксильною групою або Нітрогеном азогрупи барвника, а його внесок в утворення водневого зв'язку з гідроксильною групою АЖ незначний,

оскільки pK_{a2} барвника має високе значення (таблиця 3). Приріст сорбції, що спостерігається для кремнезему 4 порівняно з МСМ-41, близький за величиною до вмісту іммобілізованих β -ЦД-вмісних груп. Отже,

основний внесок у збільшення сорбції зумовлений присутністю на поверхні адсорбента олігосахаридних груп, які здатні утворювати комплекси включення з барвником.

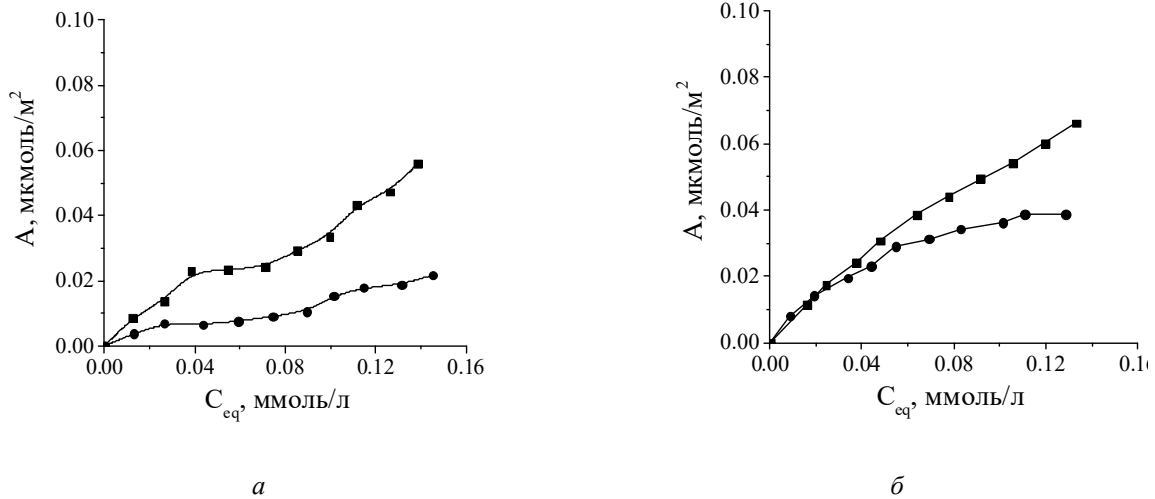


Рис. 10. Ізотерми сорбції МЧ на кремнеземах 1 (●) і 4 (■) з фосфатних буферних розчинів (0.017–0.167 ммоль/л) з рН 1.0 (а) та рН 7.0 (б) при 293 К

Для з'ясування механізму розподілу МЧ та АЖ між рідкою фазою та кремнеземними адсорбентами, а також оптимізації дизайну їх поверхні для вилучення барвників, одержані експериментальні результати рівноважної сорбції було проаналізовано з використанням найбільш уживаних моделей: Ленгмюра, Фрейндліха та Редліха–Петерсона.

Модель Ленгмюра розглядає адсорбцію на енергетично рівноцінних активних центрах поверхні. Точка насичення досягається при утворенні моношару і подальша адсорбція не відбувається, оскільки всі місця зайняті молекулами адсорбата. Модель Фрейндліха може бути застосована до гетерогенних поверхонь, що мають нерівноцінні адсорбційні центри. Вона використовується для опису багатозарової оборотної адсорбції. Параметри рівноважної сорбції барвників, розраховані з лінеаризованих форм рівнянь Ленгмюра та Фрейндліха, представлено в таблиці 4.

Модель Редліха–Петерсона поєднує основні риси теорії Ленгмюра та Фрейндліха. Вона може описувати адсорбцію як на гомогенних, так і на гетерогенних поверхнях, для яких характерним є гібридний механізм адсорбції, що не супроводжується

утворенням ідеального моношару. Адсорбційні параметри, розраховані за рівнянням Редліха–Петерсона шляхом аналізу нелінійної регресії, представлено в таблиці 4.

Ізотерми сорбції МЧ на поверхні кремнезему 1 при рН 1.0 та рН 7.0 досягають насичення при рівноважній концентрації барвника близько 0.11 ммоль/л. Натомість, зростання сорбції МЧ на кремнеземі 4 має незавершений характер у вивченій області рівноважних концентрацій (рис. 10). Оскільки амінопропільні групи кремнезему 4 не мають суттєвого впливу на сорбцію барвника з фосфатних буферних розчинів при рН 1.0 та рН 7.0, збільшення сорбції можна пов'язати з іммобілізацією макромолекул β -ЦД на поверхні мезопористого кремнезему.

Щоб визначити, яка з моделей рівноважної адсорбції краще описує одержані експериментальні результати, був здійснений порівняльний аналіз коефіцієнтів змішаної кореляції (R^2) та критеріїв хі-квадрат (χ_{red}^2) (таблиця 4). Величини коефіцієнтів змішаної кореляції, розраховані для сорбції МЧ на кремнеземі 1, зростають при переході від моделі Ленгмюра до моделі Фрейндліха та

Редліха–Петерсона. Слід зауважити, що величини R^2 при рН 7.0 мають близькі значення, що свідчить про неоднозначний характер сорбції МЧ. В той же час, коефіцієнти змішаної кореляції для сорбції МЧ на кремнеземі 4 разуче різняться. Це свідчить про домінування одного механізму адсорбції над іншим. Модель

Редліха–Петерсона найбільш вдало описує експериментальні ізотерми сорбції МЧ на поверхні кремнеземів 1 і 4 при рН 1.0 та рН 7.0: величини R^2 максимально наближаються до одиниці, а χ_{red}^2 набуває найменших значень (таблиця 4).

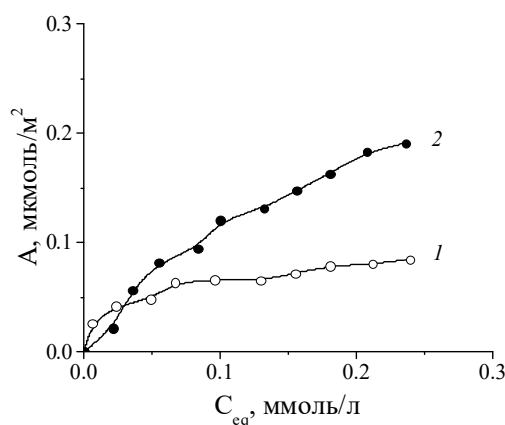


Рис. 11. Ізотерми сорбції АЖ на кремнеземах 1 (●) і 4 (■) з фосфатних буферних розчинів (0.129–0.323 ммоль/л) з рН 7.0 при 293 К

Таблиця 4. Параметри рівноважної адсорбції барвників метилового червоного та алізаринового жовтого на кремнеземах 1 та 4, розраховані за рівняннями Ленгмюра, Фрейндліха та Редліха–Петерсона

| Модель рівноважної адсорбції | Параметри адсорбції | Метилловий червоний | | | | Алізариновий жовтий | |
|---|--|---------------------|---------------------|-------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| | | Кремнезем 1 | | Кремнезем 4 | | Кремнезем 1 | Кремнезем 4 |
| | | рН 1.0 | рН 7.0 | рН 1.0 | рН 7.0 | рН 7.0 | рН 7.0 |
| Ленгмюр $A_{eq} = A_m \frac{K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}}$ | K_L , л/мкмоль | -4.117 | 27.801 | 9.520 | 11.097 | 30.856 | 3.240 |
| | A_m , мкмоль/м ² | -1.347 | 0.049 | 0.611 | 0.051 | 0.091 | 0.449 |
| | R^2 | 0.001 | 0.903 | 0.002 | 0.621 | 0.981 | 0.678 |
| | χ_{red}^2 | 0.021 | 0.093 | 0.059 | 0.506 | 0.017 | 0.014 |
| Фрейндліх $A_{eq} = K_F C_{eq}^{1/n}$ $\lg A_{eq} = \lg K_F + \frac{1}{n} \lg C_{eq}$ | $K_F \cdot 10^{-3}$, л/г | 33879 | 0.147 | 21192 | 0.178 | 0.132 | 0.687 |
| | n | 0.385 | 1.669 | 0.118 | 1.229 | 3.178 | 1.232 |
| | R^2 | 0.587 | 0.985 | 0.936 | 0.996 | 0.979 | 0.938 |
| | χ_{red}^2 | 0.060 | $8.4 \cdot 10^{-4}$ | 0.011 | $2.5 \cdot 10^{-4}$ | $5.9 \cdot 10^{-4}$ | $5.9 \cdot 10^{-3}$ |
| Редліх–Петерсон $A_{eq} = \frac{K_R C_{eq}}{1 + a_R C_{eq}^B}$ | $K_R \cdot 10^{-3}$, л/м ² | 0.161 | 1.062 | 0.379 | 0.461 | 29.396 | 1.812 |
| | a_R , л/ммоль | -4.373 | 15.075 | -13.210 | 3.049 | 233.822 | 4.251 |
| | B | 0.391 | 0.892 | 0.687 | 0.642 | 0.721 | 0.854 |
| | R^2 | 0.778 | 0.993 | 0.939 | 0.999 | 0.987 | 0.991 |
| | χ_{red}^2 | 0.003 | $1.5 \cdot 10^{-6}$ | $9 \cdot 10^{-4}$ | $1.5 \cdot 10^{-7}$ | $1 \cdot 10^{-5}$ | $5 \cdot 10^{-5}$ |

Коефіцієнти змішаної кореляції для сорбції АЖ на кремнеземі 1 за моделями Ленгмюра та Фрейндліха є дуже близькими

за величиною – 0.981 та 0.979 відповідно. Модель Редліха–Петерсона описує експериментальні дані з коефіцієнтом

змішаної кореляції 0.987. Отже, можна вважати, що процес рівноважної сорбції АЖ на МСМ-41 має гібридний характер завдяки утворенню водневих зв'язків між різними протолітичними формами поверхневих груп кремнезему (неіонізовані та іонізовані силанольні групи) та основними центрами АЖ (атом Нітрогену азогрупи та гідроксильна група). Результати аналізу похибок для опису сорбції АЖ на кремнеземі 4 за моделями Ленгмюра, Фрейндліха та Редліха–Петерсона дають більш однозначне уявлення про взаємодію адсорбата з поверхневими центрами кремнезему. Суттєва різниця між величинами коефіцієнтів змішаної кореляції, розрахованими за моделями Ленгмюра та Фрейндліха, доводить, що сорбція АЖ на кремнеземі 4 має чітко виражений гетерогенний характер. Крім того, коефіцієнт змішаної кореляції, розрахований за моделлю Редліха–Петерсона, має найвище значення, що підтверджує сорбцію барвника на енергетично нерівноцінних адсорбційних центрах (силанольних та β -ЦД-вмісних групах). Отже, рівноважна сорбція АЖ на кремнеземах 1 і 4 при рН 7.0 найкраще описується також моделлю Редліха–Петерсона.

ВИСНОВКИ

В результаті конденсації тетраетил-ортосилікату та β -ЦД-вмісного силану в присутності іонної алкіламонієвої поверхнево-активної речовини було

одержано мезопористі кремнеземні матеріали типу МСМ-41. Показано, що збільшення вмісту етоксисилільної складової у структурі β -ЦД-силану приводить до одержання органокремнеземів з більшою кількістю іммобілізованих олігосахаридних груп. Проте, аналіз їх пористої структури свідчить, що лише кремнеземи 3 та 4 мають гексагонально впорядковану мезопористу структуру, у якій прослідковується дальній порядок. Подальше збільшення співвідношення між органічними якірними групами та олігосахаридною складовою в β -ЦД-вмісному силані призводить до формування розупорядкованої мезопористої структури. Ефективність β -ЦД-вмісних кремнеземів у сорбційних процесах було вивчено на прикладі барвників (метилового червоного та алізаринового жовтого). Встановлено, що сорбція МЧ на кремнеземах 1 і 4 залежить від кислотності водного середовища, досягаючи максимальних значень у діапазоні рН від 3 до 5. Аналіз результатів рівноважної сорбції МЧ і АЖ здійснювали за допомогою моделей Ленгмюра, Фрейндліха та Редліха–Петерсона. Порівняльний аналіз коефіцієнтів змішаної кореляції та критеріїв χ^2 доводить, що модель Редліха–Петерсона у найбільшій мірі підходить для опису рівноважної сорбції МЧ і АЖ на МСМ-41 і β -ЦД-вмісному кремнеземі при рН 1.0 та рН 7.0.

Синтез и сорбционные свойства функционализированных МСМ-41 кремнеземов

Н.В. Ройк, Л.А. Белякова, И.Н. Трофимчук, М.А. Дзязько

Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина, roik_nadya@ukr.net

Темплатным золь-гель методом в присутствии функционального силана синтезированы мезопористые кремнеземы типа МСМ-41 с химически закрепленными β -циклодекстринсодержащими группами. Строение полученных материалов установлено с помощью химического анализа, инфракрасной спектроскопии, низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, рентгеновской дифракции и трансмиссионной электронной микроскопии. Показано, что упорядоченность мезопористой структуры синтезированных органокремнеземов зависит от мольного соотношения компонентов (β -циклодекстрин:3-аминопропилтриэтоксисилан:1,1'-карбонилдиимидазол) в процессе синтеза β -циклодекстринсодержащего силана. Сорбция красителей – метилового красного и ализаринового желтого – на синтезированных кремнеземах изучена из фосфатных буферных растворов в зависимости от длительности контакта, равновесной концентрации и рН среды. Полученные результаты проанализированы с использованием уравнений Ленгмюра, Фрейндлиха и Редлиха–Петерсона. Установлено, что равновесная сорбция метилового красного и ализаринового желтого на исходном кремнеземе и кремнеземе с химически закрепленными β -циклодекстринсодержащими группами описывается моделью Редлиха–Петерсона.

Ключевые слова: мезопористый кремнезем МСМ-41, β -циклодекстрин, функционализация поверхности, метиловый красный, ализариновый желтый, сорбция

Synthesis and sorption properties of functionalized MCM-41 silicas

N.V. Roik, L.A. Belyakova, I.M. Trofymchuk, M.O. Dziazko

Chuiiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, roik_nadya@ukr.net

Synthesis of mesoporous silicas of MCM-41 type with chemically immobilized β -cyclodextrin-containing groups was realized by template sol-gel method in the presence of functional silane. The influence of reaction mixture composition used at β -cyclodextrin-silane synthesis (molar ratio β -cyclodextrin:3-aminopropyltriethoxysilane: 1,1'-carbonyldiimidazole) on chemical structure and arrangement of mesopores of resulting organosilica materials was proved. The enhancement of ethoxysilyl constituent in β -cyclodextrin-silane used in sol-gel condensation leads to the formation of silicas with higher content of chemically immobilized β -cyclodextrin-containing groups and less arranged mesopores. Structure of obtained materials was determined using chemical analysis, infrared spectroscopy, low-temperature nitrogen adsorption-desorption, X-ray diffraction, and transmission electron microscopy. With the aim to elucidate the contribution of β -cyclodextrin-containing groups in the removal of azo dyes, sorption of methyl red and alizarin yellow on synthesized silicas was studied from phosphate buffer solutions in dependence of contact duration, equilibrium concentration, and pH of medium. The results were analyzed using Langmuir, Freundlich and Redlich–Peterson equations. It has been found that equilibrium sorption of methyl red and alizarin yellow on parent silica and silica with chemically immobilized β -cyclodextrin-containing groups is described by the Redlich–Peterson model.

Keywords: mesoporous silica MCM-41, β -cyclodextrin, surface functionalization, methyl red, alizarin yellow, sorption

ЛІТЕРАТУРА

1. Zaharia C., Suteu D. Textile organic dyes – characteristics, polluting effects and separation/elimination procedures from industrial effluents // Organic pollutants ten years after the Stockholm convention – environmental and analytical update. – Croatia: InTech., 2012. – 482 p.
2. Ratna, Padhi B.S. Pollution due to synthetic dyes toxicity and carcinogenicity studies and remediation // Int. J. Envir. Sci. – 2012. – V. 3, N 3. – P. 940–955.
3. Panic V.V., Seslija S.I., Nesic A.R. et al. Adsorption of azo dyes on polymer materials // Hemijska Industrija. – 2013. – V. 67, N 6. – P. 881–900.
4. Shukla N.B., Rattan S., Madras G. Swelling and dye-adsorption characteristics of an amphoteric superabsorbent polymer // Ind. Eng. Chem. Res. – 2012. – V. 51, N 46. – P. 14941–14948.
5. Ghemati Dj., Aliouche Dj. Dye adsorption behavior of polyvinyl alcohol/glutaraldehyde/ β -cyclodextrin polymer membranes // J. Appl. Spectrosc. – 2014. – V. 81, N 2. – P. 257–263.
6. Santhi T., Manonmani S., Smitha T. Removal of methyl red from aqueous solution by activated carbon prepared from the Annona squamosa seed by adsorption // Chem. Eng. Res. Bull. – 2010. – V. 14, N 1. – P. 11–18.
7. Геращенко І.І., Войтко І.І., Васильєва А.В. Адсорбція різнозаряджених барвників дослідними зразками вуглецевих сорбентів // Фарм. журн. – 2012. – № 2. – С. 82–85.
8. Derylo-Marczewska A., Marczewski A., Winter Sz. Adsorption of dyes on mesoporous carbons // Annales UMCS, Chemia, The Journal of Maria Curie-Skłodowska University. – 2008. – V. 63, N 23. – P. 287–299.
9. Krysztafkiewicz A., Binkowski S., Jesionowski T. Adsorption of dyes on a silica surface // Appl. Surf. Sci. – 2002. – V. 199. – P. 31–39.
10. Buvanewari N., Kannan C. Adsorption of cationic and anionic organic dyes from aqueous solution using silica // J. Environ. Sci. Eng. – 2010. – V. 52, N 4. – P. 361–366.
11. Wu Y., Zhang M., Zhao H. et al. Functionalized mesoporous silica material and anionic dye adsorption: MCM-41 incorporated with amine groups for competitive adsorption of Acid Fuchsine and Acid Orange II // RSC Adv. – 2014. – V. 4. – P. 61256–61267.
12. Lehn J.M. Cryptates: inclusion complexes of macropolycyclic receptor molecules // Pure Appl. Chem. – 1978. – V. 50, N 9–10. – P. 871–892.
13. Pedersen C.J. Cyclic polyethers and their complexes with metal salts // J. Am. Chem. Soc. – 1967. – V. 89, N 10. – P. 2495–2496.
14. Hegeson R.C., Timko J.M., Cram D.J. Structural requirements for cyclic ethers to complex and lipophilize metal cations or alpha-amino acids // J. Am. Chem. Soc. – 1973. – V. 95, N 9. – P. 3023–3025.
15. Lehn J.-M. Supramolecular chemistry: concepts and perspectives. – Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft, 1995. – 271 p.
16. Steed J.W., Atwood J.L. Supramolecular chemistry. – New York: Wiley, 2009. – 990 p.
17. Szejtli J. Introduction and general overview of cyclodextrin chemistry // Chem. Rev. – 1998. – V. 98, N 5. – P. 1743–1753.
18. Bibby A., Mercier L. Adsorption and separation of water-soluble aromatic molecules by cyclodextrin-functionalized mesoporous silica // Green Chem. – 2003. – V. 5, N 1. – P. 15–19.
19. Hug R., Marcier L. Incorporation of cyclodextrin into mesostructured silica // Chem. Mater. – 2001. – V. 13, N 12. – P. 4512–4519.
20. Liu C., Naismith N., Economy J. Advanced mesoporous organosilica materials containing microporous β -cyclodextrin for the removal of humic acid from water // J. Chromatogr. A. – 2004. – V. 1036, N 2. – P. 113–118.
21. Phan T.N.T., Bacquet M., Laureyns J. et al. New silica gels functionalized with 2-hydroxy-3-methacryloyloxypropyl- β -cyclodextrin using coating or grafting methods // Phys. Chem. Chem. Phys. – 1999. – V. 1. – P. 5189–5195.
22. Roik N.V., Belyakova L.A. Interaction of supramolecular centers of silica surface with aromatic amino acids // J. Colloid Interface Sci. – 2011. – V. 362, N 1. – P. 172–179.
23. Shvets O., Belyakova L. Synthesis, characterization and sorption properties of silica modified with some derivatives of β -cyclodextrin // J. Hazard. Mat. – 2015. – V. 283, N 11. – P. 643–656.
24. Chen L., Zhang L.-F., Ching C.-B. et al. Synthesis and chromatographic properties of a novel chiral stationary phase derived from heptakis(6-azido-6-deoxy-2,3-di-O-phenylcarbamoylated)- β -cyclodextrin immobilized onto aminofunctionalized silica gel via multiple urea linkages // J. Chromatogr. A. – 2002. – V. 950, N 1–2. – P. 65–74.
25. Liu M., Da S.-L., Feng Y.-Q. et al. Study on the preparation method and performance of a new β -cyclodextrin bonded silica stationary phase for liquid chromatography // Anal. Chim. Acta. – 2005. – V. 533, N 1. – P. 89–95.

26. Fujimura K., Ueda T., Ando T. Retention behavior of some aromatic compounds on chemically bonded cyclodextrin silica stationary phase in liquid chromatography // *J. Am. Chem. Soc.* – 1983. – V. 55, N 3. – P. 446–450.
27. Gong Y., Lee H.K. Application of cyclam-capped β -cyclodextrin-bonded silica particles as a chiral stationary phase in capillary electrochromatography for enantiomeric separation // *Anal. Chem.* – 2003. – V. 75, N 6. – P. 1348–1354.
28. Feng Y.-Q., Xie M.-J., Da S.-L. Preparation and characterization of an L-tyrosine-derivatized β -cyclodextrin-bonded silica stationary phase for liquid chromatography // *Anal. Chem. Acta.* – 2000. – V. 403, N 1–2. – P. 187–195.
29. Zhang L.-F., Wong Y.-C., Chen L. et al. A facile immobilization approach for perfunctionalised cyclodextrin onto silica via the Staudinger reaction // *Tetrahedron Lett.* – 1999. – V. 40, N 9. – P. 1815–1818.
30. Kawaguchi Y., Tanaka M., Nakae M. et al. Chemically bonded cyclodextrin stationary phases for liquid chromatographic separation of aromatic compounds // *J. Am. Chem. Soc.* – 1983. – V. 55, N 12. – P. 1852–1857.
31. Lai X., Ng S.-C. Mono(6^A-N-allylamino-6^A-deoxy)perphenylcarbamoylated β -cyclodextrin: synthesis and application as a chiral stationary phase for HPLC // *Tetrahedron Lett.* – 2003. – V. 44, N 13. – P. 2657–2660.
32. Liu M., Li L.-S., Da S.-L. et al. High performance liquid chromatography with cyclodextrin and calixarene macrocycle bonded silica stationary phases for separation of steroids // *Talanta.* – 2005. – V. 66, N 2. – P. 479–486.
33. Bai Z.-W., Lai X.-H., Chen L. et al. Arylcarbamoylated allylcarbamido- β -cyclodextrin: synthesis and immobilization on nonfunctionalized silica gel as a chiral stationary phase // *Tetrahedron Lett.* – 2004. – V. 45, N 39. – P. 7323–7326.
34. Palaniappan A., Li X., Tay F.E.H. et al. Cyclodextrin functionalized mesoporous silica films on quartz crystal microbalance for enhanced gas sensing // *Sens. Actuators, A.* – 2006. – V. 119, N 1. – P. 220–226.
35. Phan T.N.T., Bacquet M., Morcellet M. Synthesis and characterization of silica gels functionalized with monochlorotriazinyl β -cyclodextrin and their sorption capacities towards organic compounds // *J. Inclusion Phenom. Phen. Macrocy. Chem.* – 2000. – V. 38, N 1–4. – P. 345–359.
36. Xu X., Liu Z., Zhang X. et al. β -Cyclodextrin functionalized mesoporous silica for electrochemical selective sensor: Simultaneous determination of nitrophenol isomers // *Electrochim. Acta.* – 2011. – V. 58. – P. 142–149.
37. Wang C., Li Z., Cao D. et al. Stimulated release of size-selected cargos in succession from mesoporous silica nanoparticles // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2012. – V. 51, N 22. – P. 5460–5465.
38. Nietzold C., Dietrich P.M., Lippitz A. et al. Cyclodextrin–ferrocene host–guest complexes on silicon oxide surfaces // *Surf. Interface Anal.* – 2016. – V. 48, N 7. – P. 606–610.
39. Shen H.-M., Zhu G.-Y., Yu W.-B. et al. Surface immobilization of β -cyclodextrin on hybrid silica and its fast-adsorption performance to p-nitrophenol from a aqueous phase // *RSC Advances.* – 2015. – V. 5. – P. 84410–84422.
40. Коренман И.М. Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений. – Москва: Химия, 1970. – 343 с.
41. Belyakova L.A., Besarab L.N., Roik N.V. et al. Designing of the centers for adsorption of bile acids on a silica surface // *J. Colloid Interface Sci.* – 2006. – V. 294, N 1. – P. 11–20.
42. Staab H.A. Syntheses using heterocyclic amides (azolides) // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 1962. – V. 1, N 7. – P. 351–367.
43. Katz A., Davis M.E. Molecular imprinting of bulk microporous silica // *Nature.* – 2000. – V. 403. – P. 286–289.
44. Fryxell G.E., Wu H., Lin Y. et al. Lanthanide selective sorbents: self-assembled monolayers on mesoporous supports // *J. Mater. Chem.* – 2004. – V. 14. – P. 3356–3363.
45. Defreese J.L., Katz A. Shape-selective covalent binding in bulk, microporous imprinted silica // *Micropor. Mesopor. Mater.* – 2006. – V. 89, N 1–3. – P. 25–32.
46. Роик Н.В., Белякова Л.А., Дзязько М.А. Сорбция ароматических аминокислот на дисперсном кремнеземе, химически модифицированном β -циклодекстрином // *Химия, физика и технология поверхности.* – 2011. – Т. 2, № 3. – С. 314–324.
47. Li J., Zhu K., Shang J. et al. Fluorescent functionalized mesoporous silica for radioactive material extraction // *Sep. Sci. Technol.* – 2012. – V. 47, N 10. – P. 1507–1513.
48. Grun M., Unger K.K., Matsumoto A. et al. Ordered mesoporous MCM-41 adsorbents: novel routes in synthesis, product characterization and specification. *Characterisation of Porous Solids IV.* – Great Britain: Royal Society of Chemistry, 1997. – 703 p.
49. Eguchi M., Du Y.-Z., Taira S. et al. Functional nanoparticle based on β -cyclodextrin // *NanoBiotechnol.* – 2005. – V. 1. – P. 165–169.

50. Mondjinou Y.A., McCauliff L.A., Kulkarni A. et al. Synthesis of 2-hydroxypropyl- β -cyclodextrin/pluronic-based polyrotaxanes via heterogeneous reaction as potential niemann-pick type C Therapeutics // *Biomacromolecules*. – 2013. – V. 14, N 12. – P. 4189–4197.
51. Cai K., Li J., Luo Z. et al. β -Cyclodextrin conjugated magnetic nanoparticles for diazepam removal from blood // *Chem. Commun.* – 2011. – V. 47. – P. 7719–7721.
52. Yano H., Hirayama F., Arima H. et al. Preparation of prednisolone-appended α -, β - and γ -cyclodextrins: Substitution at secondary hydroxyl groups and in vitro hydrolysis behavior // *J. Pharm. Sci.* – 2001. – V. 90, N 4. – P. 493–503.
53. Dittert L.W., Higuchi T. Rates of hydrolysis of carbamate and carbonate esters in alkaline solution // *J. Pharm. Sci.* – 1963. – V. 53, N 9. – P. 852–857.
54. Nakanishi K. *Infrared Adsorption Spectroscopy – Practical*. – Tokyo: Nankodo Company Ltd., 1962. – 233 p.
55. Unger K.K. *Porous Silica — its properties and use as support in column liquid chromatography*. – Amsterdam, Oxford, New York: Elsevier Scientific Publishing Co., 1979. – 226 p.
56. *Handbook of HPLC – Chromatographic Science Series*, V. 78. – New York: Marcel Dekker Inc., 1998. – 989 p.
57. Sagliano Jr.N., Hartwick R.A., Patterson R.E. et al. Stabilization of reversed phases for liquid chromatography: Application of infrared spectroscopy for the study of bonded-phase stability // *J. Chromatogr. A*. – 1988. – V. 458. – P. 225–240.
58. Glajch J.L., Kirkland J.J., Köhler J. Effect of column degradation on the reversed-phase high-performance liquid chromatographic separation of peptides and proteins // *J. Chromatogr. A*. – 1987. – V. 384. – P. 81–90.
59. Kirkland J.J., Glajch J.L., Farlee R.D. Synthesis and characterization of highly stable bonded phases for high-performance liquid chromatography column packing // *Anal. Chem.* – 1989. – V. 61, N 1. – P. 2–11.
60. Tawarah K.M., Abu-Shamleh H.M. A spectrophotometric study of the acid-base equilibria of methyl red in aqueous solutions // *Dyes Pigm.* – 1991. – V. 17, N 3. – P. 203–215.
61. Kolthoff I.M. *Acid-base indicators*. – New York: The Macmillan Company, 1953. – 414 p.
62. Tobey S.W. The acid dissociation constant of methyl red // *J. Chem. Educ.* – 1958. – V. 35, N 10. – P. 514–515.
63. Seleim M.M., Abu-Bakr M.S., Hashem E.Y. et al. Simultaneous determination of aluminum(III) and iron(III) by first-derivative spectrophotometry in alloys // *J. Appl. Spectrosc.* – 2009. – V. 76, N 4. – P. 554–563.

REFERENCES

1. Zaharia C., Suteu D. Textile organic dyes – characteristics, polluting effects and separation/elimination procedures from industrial effluents. In: *Organic pollutants ten Years after the Stockholm convention - environmental and analytical update*. (Croatia: InTech, 2012).
2. Ratna, Padhi B.S. Pollution due to synthetic dyes toxicity and carcinogenicity studies and remediation. *Int. J. Envir. Sci.* 2012. **3**(3): 940.
3. Panic V.V., Seslija S.I., Nesic A.R., Velickovic S.J. Adsorption of azo dyes on polymer materials. *Hemijaska Industrija*. 2013. **67**(6): 881.
4. Shukla N.B., Rattan S., Madras G. Swelling and dye-adsorption characteristics of an amphoteric superabsorbent polymer. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2012. **51**(46): 14941.
5. Ghemati Dj., Aliouche Dj. Dye adsorption behavior of polyvinyl alcohol/glutaraldehyde/ β -cyclodextrin polymer membranes. *J. Appl. Spectrosc.* 2014. **81**(2): 257.
6. Santhi T., Manonmani S., Smitha T. Removal of methyl red from aqueous solution by activated carbon prepared from the *Annona squamosa* seed by adsorption. *Chem. Eng. Res. Bull.* 2010. **14**(1): 11.
7. Gerashchenko I.I., Voitko I.I., Vasileva A.V. Adsorption of differently charged dyes by experimental samples of carbon sorbents. *Pharmaceutical Journal*. 2012. **2**: 82. [in Ukrainian].
8. Derylo-Marczewska A., Marczewski A., Winter Sz. Adsorption of dyes on mesoporous carbons. *Annales UMCS, Chemia, The Journal of Maria Curie-Skłodowska University*. 2008. **63**(23): 287.
9. Krysztafkiewicz A., Binkowski S., Jesionowski T. Adsorption of dyes on a silica surface. *Appl. Surf. Sci.* 2002. **199**: 31.
10. Buvanewari N., Kannan C. Adsorption of cationic and anionic organic dyes from aqueous solution using silica. *J. Environ. Sci. Eng.* 2010. **52**(4): 361.
11. Wu Y., Zhang M., Zhao H., Yang S., Arkin A. Functionalized mesoporous silica material and anionic dye adsorption: MCM-41 incorporated with amine groups for competitive adsorption of Acid Fuchsin and Acid Orange II. *RSC Adv.* 2014. **4**: 61256.

12. Lehn J.M. Cryptates: inclusion complexes of macropolycyclic receptor molecules. *Pure Appl. Chem.* 1978. **50**(9–10): 871.
13. Pedersen C.J. Cyclic polyethers and their complexes with metal salts. *J. Am. Chem. Soc.* 1967. **89**(10): 2495.
14. Hegeson R.C., Timko J.M., Cram D.J. Structural requirements for cyclic ethers to complex and lipophilize metal cations or alpha-amino acids. *J. Am. Chem. Soc.* 1973. **95**(9): 3023.
15. Lehn J.-M. *Supramolecular chemistry: concepts and perspectives*. (Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft, 1995).
16. Steed J.W., Atwood J.L. *Supramolecular chemistry*. (New York: Wiley, 2009).
17. Szejtli J. Introduction and general overview of cyclodextrin chemistry. *Chem. Rev.* 1998. **98**(5): 1743.
18. Bibby A., Mercier L. Adsorption and separation of water-soluble aromatic molecules by cyclodextrin-functionalized mesoporous silica. *Green Chem.* 2003. **5**(1): 15.
19. Hug R., Mercier L. Incorporation of cyclodextrin into mesostructured silica. *Chem. Mater.* 2001. **13**(12): 4512.
20. Liu C., Naismith N., Economy J. Advanced mesoporous organosilica materials containing microporous β -cyclodextrin for the removal of humic acid from water. *J. Chromatogr. A.* 2004. **1036**(2): 113.
21. Phan T.N.T., Bacquet M., Laureyns J., Morcellet M. New silica gels functionalized with 2-hydroxy-3-methacryloyloxypropyl- β -cyclodextrin using coating or grafting methods. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1999. **1**: 5189.
22. Roik N.V., Belyakova L.A. Interaction of supramolecular centers of silica surface with aromatic amino acids. *J. Colloid Interface Sci.* 2011. **362**(1): 172.
23. Shvets O., Belyakova L. Synthesis, characterization and sorption properties of silica modified with some derivatives of β -cyclodextrin. *J. Hazard. Mat.* 2015. **283**(11): 643.
24. Chen L., Zhang L.-F., Ching C.-B., Ng S.-C. Synthesis and chromatographic properties of a novel chiral stationary phase derived from heptakis(6-azido-6-deoxy-2,3-di-O-phenylcarbamoylated)- β -cyclodextrin immobilized onto aminofunctionalized silica gel via multiple urea linkages. *J. Chromatogr. A.* 2002. **950**(1–2): 65.
25. Liu M., Da S.-L., Feng Y.-Q., Li L.-S. Study on the preparation method and performance of a new β -cyclodextrin bonded silica stationary phase for liquid chromatography. *Anal. Chim. Acta.* 2005. **533**(1): 89.
26. Fujimura K., Ueda T., Ando T. Retention behavior of some aromatic compounds on chemically bonded cyclodextrin silica stationary phase in liquid chromatography. *J. Am. Chem. Soc.* 1983. **55**(3): 446.
27. Gong Y., Lee H.K. Application of cyclam-capped β -cyclodextrin-bonded silica particles as a chiral stationary phase in capillary electrochromatography for enantiomeric separation. *Anal. Chem.* 2003. **75**(6): 1348.
28. Feng Y.-Q., Xie M.-J., Da S.-L. Preparation and characterization of an L-tyrosine-derivatized β -cyclodextrin-bonded silica stationary phase for liquid chromatography. *Anal. Chem. Acta.* 2000. **403**(1–2): 187.
29. Zhang L.-F., Wong Y.-C., Chen L., Ching C.B., Ng S.-C. A facile immobilization approach for perfunctionalised cyclodextrin onto silica via the Staudinger reaction. *Tetrahedron Lett.* 1999. **40**(9): 1815.
30. Kawaguchi Y., Tanaka M., Nakae M., Funazo K., Shono T. Chemically bonded cyclodextrin stationary phases for liquid chromatographic separation of aromatic compounds. *J. Am. Chem. Soc.* 1983. **55**(12): 1852.
31. Lai X., Ng S.-C. Mono(6^A-N-allylamino-6^A-deoxy)perphenylcarbamoylated β -cyclodextrin: synthesis and application as a chiral stationary phase for HPLC. *Tetrahedron Lett.* 2003. **44**(13): 2657.
32. Liu M., Li L.-S., Da S.-L., Feng Y.-Q. High performance liquid chromatography with cyclodextrin and calixarene macrocycle bonded silica stationary phases for separation of steroids. *Talanta.* 2005. **66**(2): 479.
33. Bai Z.-W., Lai X.-H., Chen L., Ching C.-B., Ng S.-C. Arylcarbamoylated allylcarbamido- β -cyclodextrin: synthesis and immobilization on nonfunctionalized silica gel as a chiral stationary phase. *Tetrahedron Lett.* 2004. **45**(39): 7323.
34. Palaniappan A., Li X., Tay F.E.H., Li J., Su X. Cyclodextrin functionalized mesoporous silica films on quartz crystal microbalance for enhanced gas sensing. *Sens. Actuators, A.* 2006. **119**(1): 220.
35. Phan T.N.T., Bacquet M., Morcellet M. Synthesis and characterization of silica gels functionalized with monochlorotriazinyl β -cyclodextrin and their sorption capacities towards organic compounds. *J. Inclusion Phenom. Phen. Macrocy. Chem.* 2000. **38**(1–4): 345.
36. Xu X., Liu Z., Zhang X., Duan S., Xu S., Zhou C. β -Cyclodextrin functionalized mesoporous silica for electrochemical selective sensor: Simultaneous determination of nitrophenol isomers. *Electrochim. Acta.* 2011. **58**: 142.
37. Wang C., Li Z., Cao D., Zhao Y.-L., Gaines J.W., Bozdemir O.A., Ambrogio M.W., Frascioni M., Botros Y.Y., Zink J.L., Stoddart J.F. Stimulated release of size-selected cargos in succession from mesoporous silica nanoparticles. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012. **51**(22): 5460.
38. Nietzold C., Dietrich P.M., Lippitz A., Panne U., Unger W.E.S. Cyclodextrin-ferrocene host-guest complexes on silicon oxide surfaces. *Surf. Inter. Anal.* 2016. **48**(7): 606–610.

39. Shen H.-M., Zhu G.-Y., Yu W.-B., Wu H.-K., Ji H.-B., Shi H.-X., Zheng Y.-F., She Y.-B. Surface immobilization of β -cyclodextrin on hybrid silica and its fast-adsorption performance to *p*-nitrophenol from a aqueous phase. *RSC Advances*. 2015. **5**: 84410.
40. Korenman I.M. *Photometric analysis. Methods for the determination of organic compounds*. (Moscow: Chemistry, 1970).
41. Belyakova L.A., Besarab L.N., Roik N.V., Lyashenko D.Yu., Vlasova N.N., Golovkova L.P., Chuiko A.A. Designing of the centers for adsorption of bile acids on a silica surface. *J. Colloid Interface Sci.* 2006. **294**(1): 11.
42. Staab H.A. Syntheses using heterocyclic amides (azolides). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1962. **1**(7): 351.
43. Katz A., Davis M.E. Molecular imprinting of bulk microporous silica. *Nature*. 2000. **403**: 286.
44. Fryxell G.E., Wu H., Lin Y., Shaw W.J., Birnbaum J.C., Linehan J.C., Nie Z., Kemner K., Kelly S. Lanthanide selective sorbents: self-assembled monolayers on mesoporous supports. *J. Mater. Chem.* 2004. **14**: 3356.
45. Defreese J.L., Katz A. Shape-selective covalent binding in bulk, microporous imprinted silica. *Micropor. Mesopor. Mater.* 2006. **89**(1–3): 25.
46. Roik N.V., Belyakova L.A., Dzyazko M.A. Sorption of aromatic amino acids on dispersed silica with chemically grafted β -cyclodextrin. *Him. Fiz. Tehnol. Poverhni*. 2011. **2**(3): 314. [in Russian].
47. Li J., Zhu K., Shang J., Wang D., Nie Z., Guo R., Liu C., Wang Z., Li X., Liu J. Fluorescent functionalized mesoporous silica for radioactive material extraction. *Sep. Sci. Technol.* 2012. **47**(10): 1507.
48. Grun M., Unger K.K., Matsumoto A., Tsutsumi K. Ordered mesoporous MCM-41 adsorbents: novel routes in synthesis, product characterization and specification. In: *Characterisation of Porous Solids IV*. (Great Britain: Royal Society of Chemistry, 1997).
49. Eguchi M., Du Y.-Z., Taira S., Kodaka M. Functional nanoparticle based on β -cyclodextrin. *NanoBiotechnol.* 2005. **1**: 165.
50. Mondjinou Y.A., McCauliff L.A., Kulkarni A., Paul L., Hyun S.-H., Zhang Z., Wu Z., Wirth M., Storch J., Thompson D.H. Synthesis of 2-hydroxypropyl- β -cyclodextrin/pluronic-based polyrotaxanes via heterogeneous reaction as potential niemann-pick type C therapeutics. *Biomacromolecules*. 2013. **14**(12): 4189.
51. Cai K., Li J., Luo Z., Hu Y., Hou Y., Ding X. β -Cyclodextrin conjugated magnetic nanoparticles for diazepam removal from blood. *Chem. Commun.* 2011. **47**: 7719.
52. Yano H., Hirayama F., Arima H., Uekama K. Preparation of prednisolone-appended α -, β - and γ -cyclodextrins: Substitution at secondary hydroxyl groups and in vitro hydrolysis behavior. *J. Pharm. Sci.* 2001. **90**(4): 493.
53. Dittert L.W., Higuchi T. Rates of hydrolysis of carbamate and carbonate esters in alkaline solution. *J. Pharm. Sci.* 1963. **53**(9): 852.
54. Nakanishi K. *Infrared Adsorption Spectroscopy – Practical*. (Tokyo: Nankodo Company Ltd., 1962).
55. Unger K.K. *Porous Silica — its properties and use as support in column liquid chromatography*. (Amsterdam, Oxford, New York: Elsevier Scientific Publishing Co., 1979).
56. *Handbook of HPLC – Chromatographic Science Series*. V. 78. Ed. by Katz E., Eksteen R., Schoenmakers P., Miller N. (New York: Marcel Dekker Inc., 1998).
57. Sagliano Jr. N., Hartwick R.A., Patterson R.E., Woods B.A., Bass J.L., Miller N.T. Stabilization of reversed phases for liquid chromatography: Application of infrared spectroscopy for the study of bonded-phase stability. *J. Chromatogr. A*. 1988. **458**: 225.
58. Glajch J.L., Kirkland J.J., Köhler J. Effect of column degradation on the reversed-phase high-performance liquid chromatographic separation of peptides and proteins. *J. Chromatogr. A*. 1987. **384**: 81.
59. Kirkland J.J., Glajch J.L., Farlee R.D. Synthesis and characterization of highly stable bonded phases for high-performance liquid chromatography column packing. *Anal. Chem.* 1989. **61**(1): 2.
60. Tawarah K.M., Abu-Shamleh H.M. A spectrophotometric study of the acid-base equilibria of methyl red in aqueous solutions. *Dyes Pigm.* 1991. **17**(3): 203.
61. Kolthoff I.M. *Acid-base indicators*. (New York: The Macmillan Company, 1953).
62. Tobey S.W. The acid dissociation constant of methyl red. *J. Chem. Educ.* 1958. **35**(10): 514.
63. Seleim M.M., Abu-Bakr M.S., Hashem E.Y., El-Zohry A.M. Simultaneous determination of aluminum(III) and iron(III) by first-derivative spectrophotometry in alloys. *J. Appl. Spectrosc.* 2009. **76**(4): 554.

Надійшла 10.05.2017, прийнята 20.06.2017