

В.О. Невінський, В.М. Гребенніков, Л.М. Погоріла, П.А. Манорик, О.В. Шульженко

ДОСЛІДЖЕННЯ БУДОВИ ТА СОРБЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КОМПЛЕКСІВ Cu (II) З ХІТОЗАНОМ МЕТОДОМ П'ЕЗОКВАРЦЕВОГО МІКРОЗВАЖУВАННЯ

Розроблено методику формування тонких полімерних плівок хітозану на поверхні електродів п'єзокварцевого резонатора. Проведено контрольований синтез тонких плівок комплексу Cu (II) з хітозаном у водному середовищі. Досліджено структуру одержаних тонких плівок комплексів хітозану з міддю та їх сорбційні властивості по відношенню до водяної пари методом п'єзокварцевого мікрозважування.

Неоднозначність наукової думки щодо механізмів сорбції та будови комплексів важких металів із хітозаном вимагає проведення подальших досліджень за допомогою нових, більш чутливих методів. До таких методів належить метод п'єзокварцевого мікрозважування. Даний метод відноситься до фізико-хімічних гравіметричних методів, теоретична чутливість якого сягає 10^{-12} г·см⁻²·Гц⁻¹. До недавнього часу його можливості були обмежені проведенням досліджень виключно на межі тверде тіло—газ і лише протягом останніх десятиліть з'явилась можливість дослідження хімічних процесів на межі тверде тіло—рідина, що дало змогу більш детально вивчати хімічні та фізико-хімічні процеси, особливо сорбційні [1—3].

Відомо чимало робіт [4—7], присвячених дослідженню сорбційних властивостей хітозану відносно йонів важких металів та встановленню будови їх комплексів з даним біополімером. Існують різні думки стосовно будови таких комплексів. Так, одні автори схиляються до думки про утворення комплексів 3d-металів з хітозаном [4, 5] за участю двох гідроксильних та двох аміногруп; інші — за участю однієї або двох аміногруп [6]. Існує також думка про координацію катіонів металів до однієї гідроксильної, однієї аміногрупи та двох молекул води [7]. Різноманіття думок щодо сорбційних властивостей та будови комплексів хітозану з важкими металами вимагає проведення подальших досліджень за допомогою нових, більш чутливих фізико-хімічних методів.

Оскільки сорбція йонів металів (хемосорбція) відбувається за рахунок комплексоутворення, спосіб координації донорних атомів полімеру до йона металу повинен впливати на сорбційні властивості полімеру або навіть сприяти появі нових сорбційних властивостей.

Як відомо з попередніх досліджень [8], серед

3d-металів з хітозаном найкраще сорбуються катіони Cu²⁺, тому об'єктом досліджень нами було обрано комплекси саме цього катіону з хітозаном.

Метою даної роботи було розробити методику контрольованого формування тонких полімерних плівок хітозану та його комплексів з Cu (II), дослідити їх будову та сорбційні властивості по відношенню до водяної пари методом п'єзокварцевого мікрозважування (ПКМЗ).

Для синтезу комплексів використовували хітозан з молекулярною масою 400000 (ALDRICH) і ступенем деацетилювання 92. Розчин хітозану готували в 1 %-й оцтовій кислоті. Концентрація розчину становила 0.05 г хітозану в 100 мл розчину кислоти. Для досліджень готували розчин сульфату міді (ч.д.а) в бідистиляті з концентрацією $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л. При проведенні досліджень сорбції водяної пари на синтезованих комплексах в якості джерел різних значень відносної вологості повітря використовували P₂O₅ та насичені водні розчини солей MgCl₂, NH₄NO₃, Zn(NO₃)₂, NaCl та CuSO₄. Відносна вологість повітря над розчинами становила відповідно 33, 42, 66, 75 та 95 % при температурі 20 °C [9].

У дослідженнях використовували п'єзокварцеві резонатори (ПКР) АТ-зрізу з діаметром кварцевої пластинки $(1.25 \pm 0.01) \cdot 10^{-2}$ м, налаштовані на основну частоту резонансу $f_0 = 10.000 \cdot 10^3$ Гц, із симетрично розташованими з обох сторін срібними електродами діаметром $(0.50 \pm 0.01) \cdot 10^{-2}$ м. Один з них використовувався як робочий з площею поверхні $A = 19.6 \cdot 10^{-4}$ м².

Формування тонких хітозанових плівок проводили сухим методом [10] шляхом нанесення краплі розчину хітозану на поверхню електрода ПКР за допомогою капіляру. Діаметр краплі розчину дорівнював діаметру електрода, а висота краплі становила 0.5—1 мм. При таких параметрах краплі

лі та концентрації розчину хітозану вдавалось формувати тонкі прозорі полімерні плівки товщиною 60—160 нм. Масу Δm та товщину сформованих тонких плівок хітозану і його комплексів розраховували за рівняннями (1) [11] та (2) відповідно:

$$\Delta f_m = -k_A \frac{f_0^2}{\rho_q N_f} \frac{\Delta m}{A}; \quad (1)$$

$$k_A \Delta \xi = \frac{\rho_q N_f}{\rho_\xi f_0^2} (-\Delta f_m), \quad (2)$$

де коефіцієнт k_A враховує число робочих електродів з тонкоплівковим покриттям і набуває відповідно значення 1 або 2; f_0 — основна власна резонансна частота п'єзокварцевої пластини; $\rho_q = 2.651 \cdot 10^3 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$ — її густина; частотний коефіцієнт $N_f = 1667 \text{ м} \cdot \text{Гц}$; $\Delta \xi$ — товщина однорідного тонкоплівкового покриття; ρ_ξ — об'ємна густина матеріалу плівки.

Після нанесення краплі розчину хітозану на поверхню електрода ПКР зразок витримували при температурі 50°C до повного випаровування розчинника. Одержану після цього полімерну плівку відмивали від залишків оцтової кислоти та хітозану бідистилятом до стабілізації частоти коливань ПКР. При цьому маса плівки зменшувалась на 50—60 %. У кожній серії експериментів за однакових умов готували три плівки. Одну плівку використовували як контрольний зразок. На двох інших зразках формували комплекси хітозану з Cu (II) шляхом приведення плівок в контакт з розчином солі міді (сульфату чи хлориду) з аналітичною концентрацією $1.0 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. При цьому одержували два зразки плівок комплексу міді з хітозаном (з повним та проміжним насиченням Cu (II) при даній її концентрації), які були необхідні для того, щоб прослідкувати зміну сорбційних властивостей плівок комплексів Cu (II) з хітозаном відносно водяної пари в залежності від вмісту міді в складі синтезованих комплексів.

Синтез комплексів проводився у проточній комірці, яка зображена на рис. 1. ПКР 6 з тонкою плівкою хітозану затискався між блоками 1 і 5 за допомогою гумових кілець 3 і 4, які забезпечували герметичність мікрокомірки 2, об'єм якої становив $V_k = (80 \pm 3) \cdot 10^{-3} \text{ мл}$. У верхньому блоці передбачено два канали для введення та виведення розчину, а в нижньому —

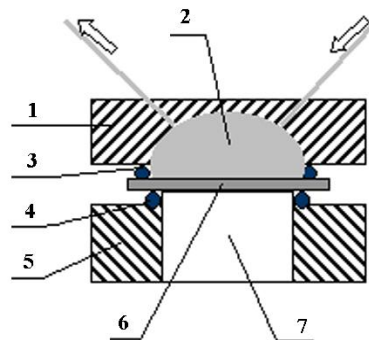


Рис. 1. Проточна комірка для проведення досліджень сорбції на межі тверде тіло—рідина.

отвір 7 для температурного датчика. Дана комірка дозволяє пропускати розчин сульфату міді над тонкою плівкою хітозану і, таким чином, проводити сорбцію катіонів Cu (II) . Розчин нагнітався у комірку перистальтичною помпою з об'ємною швидкістю потоку $v_0 = (80.0 \pm 0.5) \cdot 10^{-3} \text{ мл} \cdot \text{хв}^{-1}$.

Сорбцію міді на плівці хітозану першого зразку проводили до повного насичення сорбенту при заданій аналітичній концентрації. Зразок комплексу з проміжним насиченням міді одержували сорбцією катіонів металу плівкою хітозану з розчину, концентрація якого збільшувалась за лінійним законом від 0 до значення $1.0 \cdot 10^{-5} \text{ моль} / \text{л}$, при якому спостерігалось насичення сорбенту. Після цього у проточній комірці проводили десорбцію катіонів міді, зменшуючи концентрацію розчину сульфату міді за лінійним законом до значення, при якому плівка хітозану характеризувалась проміжним насиченням катіоном Cu (II) .

Для проведення контрольованого синтезу комплексу шляхом сорбції катіонів міді хітозаном розроблено установку (рис. 2), яка дозволяє створювати плавну зміну аналітичної концентрації $C(t)$

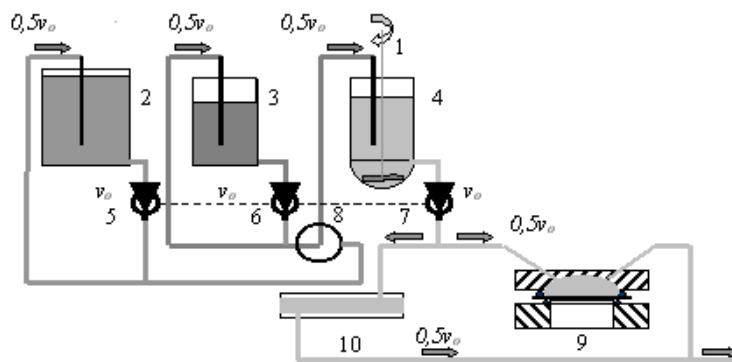


Рис. 2. Установка для проведення контрольованої сорбції катіонів Cu (II) на хітозані.

розчину солі міді за лінійним законом у проточній комірці 9 з ПКР та оптичній проточній кюветі 10. До складу установки входять ємність 2 з дистильованою водою; ємність 3 з розчином сульфату міді з початковою концентрацією C_0 ; змішувач 4 з мішалкою 1 та початковим об'ємом V_0 ; 5, 6, 7 — канали перистальтичної помпи MS-CA 4/820 з силіконовими трубками; кран 8, який перемикає потоки та дозволяє плавно збільшувати або зменшувати концентрацію речовини в комірці з ПКР за лінійним законом:

$$dC(t) = C_0 \frac{0.5v_0}{V_0} dt. \quad (3)$$

Дослідження сорбційних властивостей плівок комплексів міді з хітозаном по відношенню до водяної пари проводили при температурі 20 °С. Відносну вологість повітря в комірці з ПКР змінювали дискретно в діапазоні 0—95 %. Зразки витримували при кожному значенні вологості до встановлення динамічної рівноваги. Така особливість експерименту дозволяла визначати різницю в сорбційних властивостях різних комплексів на різних етапах процесу сорбції.

У табл. 1 наведено масові та частотні характеристики отриманих зразків плівок комплексів Cu (II) з хітозаном, нанесених на поверхню електродів ПКР, а також значення частот коливань

Т а б л и ц я 1

Характеристики зразків досліджених комплексів

Параметри зразків	Хітозан— Cu 0 %	Хітозан— Cu 2.7 %	Хітозан— Cu 9.8 %
f_0 , Гц	9633696	9080875	9080510
f_1 , Гц	9628798	9078808	9078898
Δf , Гц	4898	2067	1612
$m_{\text{хітоз}}$, Г	$2.64 \cdot 10^{-5}$	$8.71 \cdot 10^{-6}$	$6.79 \cdot 10^{-6}$
$\Delta \xi$, нм	156	74	58
$f_{\text{H}_2\text{O}}$, Гц	0	9062032	9065568
$f_{\text{компл H}_2\text{O}}$, Гц	0	9061996	9065410
$\Delta f_{\text{компл H}_2\text{O}}$, Гц	0	56	158
m_{Cu} , Г	0	$2.37 \cdot 10^{-7}$	$6.68 \cdot 10^{-7}$
$m_{\text{хітоз + Cu}}$, Г	$2.64 \cdot 10^{-5}$	$8.94 \cdot 10^{-6}$	$7.46 \cdot 10^{-6}$
$w(\text{Cu})$, %	0	2.7	9.8

* Оскільки в літературі ми не знайшли значення густини хітозану з молекулярною масою 400000, за густину полімеру прийняли значення густини целюлози, що обумовлено фактом подібності фізичних властивостей полісахаридів, який неодноразово наводиться в літературних джерелах [12].

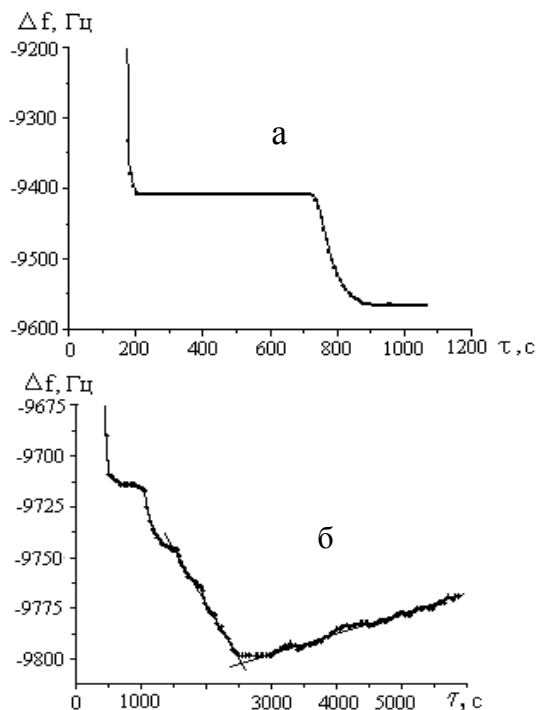


Рис. 3. Зміна частот коливань ПКР у процесі сорбції катіонів Cu^{2+} при синтезі комплексу Cu (II) з хітозаном з повним (а) та проміжним (б) насиченням міддю.

ПКР до (f_0) та після нанесення полімерних плівок (f_1), за допомогою яких визначено спад резонансних частот Δf , які відповідають масам сформованих полімерних плівок хітозану $m_{\text{хітоз}}$. За масою нанесеного полімеру визначено товщину сорбційних тонких плівок хітозану $\Delta \xi$ з урахуванням того, що об'ємна густина хітозану дорівнює $1.50 \cdot 10^3 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$.*

Аналогічні зміни резонансної частоти представлено для ПКР під час перебування в рідкому середовищі (сорбція катіонів Cu^{2+}). За масою сорбованого Cu^{2+} визначено його масову частку у складі кожного комплексу.

На рис. 3 зображено зміну частоти ПКР у процесі синтезу комплексів з повним (а) та проміжним (б) насиченням міддю. Вміст міді при максимальному насиченні і концентрації розчину $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л становить 9.83 % за масою (рис. 3, а). З рис. 3, б видно, що зміни частоти коливань ПКР у процесі сорбції та десорбції катіонів міді близькі до лінійного закону. Наявність фрагменту кі-

нетичної кривої в діапазоні зміни частоти від –9748 до –9714 Гц має нелінійний характер, що пояснюється швидкою адсорбцією катіонів Cu (II) на поверхні плівки хітозану. Далі відбувається сорбція, а точніше комплексоутворення, в глибині плівки. Вміст міді в складі отриманого зразку комплексу становив 2.72 %.

У табл. 2 наведено результати досліджень сорбційних властивостей комплексів Cu (II) з хітозаном по відношенню до водяної пари методом ПКМЗ. Як видно з рис. 4, сорбційна ємність комплексів по відношенню до водяної пари при відносній вологості повітря 95 % зростає зі збільшенням вмісту міді відповідно в 3.9 та 5.5 разів для комплексів з проміжним та повним насиченням міддю.

S-подібний вигляд кривих сорбційної ємності зразків (рис. 4) пояснюється різними механізмами сорбції парів води в залежності від відносної вологості. Можна умовно виділити три ділянки сорбції, які відповідають таким стадіям: поверхнева адсорбція молекул води до насичення активних центрів (гідроксильних груп) на поверхні полімеру, що характеризується високою швидкістю адсорбції; насиченість поверхневих сорбційних центрів, що характеризується меншою швидкістю адсорбції молекул води; абсорбція водяної пари повним об'ємом полімерної плівки.

Найбільша сорбційна ємність відносно парів води характерна для комплексу з повним насиченням Cu (II), що може вказувати на деякі суттєві зміни просторового впорядкування макромолекул хітозану в плівці за рахунок комплексоутворення з Cu (II). В основу цього припущення покладено такі міркування. При одержанні плівки комплексу Cu (II) з хітозаном шляхом занурення плівки хітозану в розчин сульфату Cu (II) (рН розчину 5.8) плівка хітозану дещо набрякає (як відомо, ізоелектрична точка хітозану спостерігається при рН 7 [4], при менших рН полімер необмежено набрякає аж до моменту розчинення). В результаті цього рухливості макроланцюгів та відстань між ними збільшується. При цьому йони Cu (II) потрапляють у міжланцюговий простір і координуються до функціональних груп, що приводить до фіксації взаємного розташування частин макроланцюгів. Та-

Т а б л и ц я 2

Результати досліджень сорбції водяної пари комплексами міді та хітозану з різним ступенем насичення міддю

Відносна вологість, %	Параметри зразків	Хітозан— Cu 0 %	Хітозан— Cu 2.7 %	Хітозан— Cu 9.8 %
	$m_{\text{компл}}$, Г	$2.64 \cdot 10^{-5}$	$8.9 \cdot 10^{-6}$	$7.45 \cdot 10^{-6}$
	$\Delta\xi$, нм	156	74	58
0	f_0 , Гц	9625581	9074212	9071341
33	f_1 , Гц	9625257	9073768	9070760
	Δf , Гц	324	444	581
	$m_{\text{H}_2\text{O}}$, Г	$1.75 \cdot 10^{-6}$	$2.70 \cdot 10^{-6}$	$3.53 \cdot 10^{-6}$
42	$m_{\text{H}_2\text{O}}/m_{\text{компл}}$	0.07	0.30	0.47
	Δf_2 , Гц	9625206	9073720	9070623
	Δf , Гц	375	492	718
66	$m_{\text{H}_2\text{O}}$, Г	$2.02 \cdot 10^{-6}$	$2.90 \cdot 10^{-6}$	$4.11 \cdot 10^{-6}$
	$m_{\text{H}_2\text{O}}/m_{\text{компл}}$	0.08	0.32	0.55
	Δf_3 , Гц	9625180	9073641	9070441
75	Δf , Гц	401	571	900
	$m_{\text{H}_2\text{O}}$, Г	$2.16 \cdot 10^{-6}$	$3.38 \cdot 10^{-6}$	$4.88 \cdot 10^{-6}$
	$m_{\text{H}_2\text{O}}/m_{\text{компл}}$	0.08	0.38	0.65
95	Δf_4 , Гц	9625054	9073442	9070316
	Δf , Гц	527	770	1025
	$m_{\text{H}_2\text{O}}$, Г	$2.84 \cdot 10^{-6}$	$4.59 \cdot 10^{-6}$	$5.71 \cdot 10^{-6}$
95	$m_{\text{H}_2\text{O}}/m_{\text{компл}}$	0.11	0.51	0.73
	Δf_5 , Гц	9624302	9072712	9069048
	Δf , Гц	1279	1500	2293
Співвідношення ємності	$m_{\text{H}_2\text{O}}$, Г	$6.90 \cdot 10^{-6}$	$9.02 \cdot 10^{-6}$	$1.08 \cdot 10^{-5}$
	$m_{\text{H}_2\text{O}}/m_{\text{компл}}$	0.26	1.01	1.44

ким чином, відбувається фіксація такого набряклого просторового впорядкування хітозану навіть після його висушування: при експонуванні плівки комплексу Cu (II) з хітозаном в атмосфері сухого повітря процес повернення в початкове положення частин макроланцюгів не може відбуватись в повній мірі, тому що їх взаємне розташування зафіксоване комплексоутворювачем. Отже, в “сухому” комплексі Cu (II) з хітозаном частково зберігається просторове впорядкування набряклого полімеру та утворених в ньому порожнин. Ці міркування підтверджуються результатами стеричного моделювання та енергетичної оптимізації (розрахунки за допомогою програми Chem3D Ultra), що наведені на рис. 5. Діаметр цих порожнин ста-

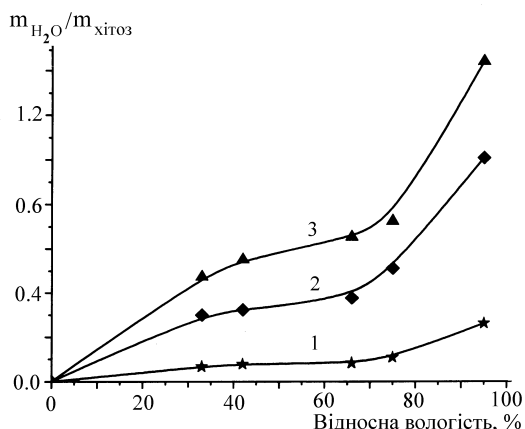


Рис. 4. Концентраційні залежності сорбції водяної пари комплексами міді з хітозаном для зразків: 1 – хітозан—Cu 0 %; 2 – хітозан—Cu 2.7 %; 3 – хітозан—Cu 9.1 %.

новить 7.9 Å. Таку будову комплексу міді з хітозаном підтверджують електронні спектри пропускання для одержаної плівки комплексу. Положення смуги поглинання ($\nu_{\text{макс}} = 13800 \text{ см}^{-1}$) відповідає координаційному поліедру Cu (II) $[\text{Cu}\{(\text{N})_2(\text{O})_2\}_{\text{екв}}(\text{O})_{2\text{акс}}]$ з урахуванням спектрохімічних інкрементів [13, 14] донорних атомів азоту та кисню різної природи, які залежать від рК донорних атомів і корелюють з термодинамічними характеристиками [15]. Тут мідь утворює хелатний комплекс з хітозаном за участю двох атомів кисню гідроксильних та двох атомів азоту аміногруп в екваторіальному положенні. Така будова комплексу і положення [14] вимагають також наявності двох молекул води в аксіальних положеннях (при аксіальній координації інших донорних атомів кисню або азоту відбувається батохромний зсув смуги поглинання [14]).

Виходячи з одержаних нами результатів, а також результатів попередніх досліджень з використанням методів електронної та ЕПР-спектроскопії [1–4], утворення такого хелатного комплексу (рис. 5), на нашу думку, найкраще відображає механізм сорбції катіонів міді хітозаном з неконцентрованих розчинів. Однак залишається відкритим питання щодо повного складу координаційної сфери отриманого комплексу. Зрозуміло, що при утворенні комплексу Cu (II) з плівкою хітозану сульфат-аніони (як протийони) також сорбуються плівкою. При утворенні комплексу Cu (II) з функціональними групами хітозану можлива також

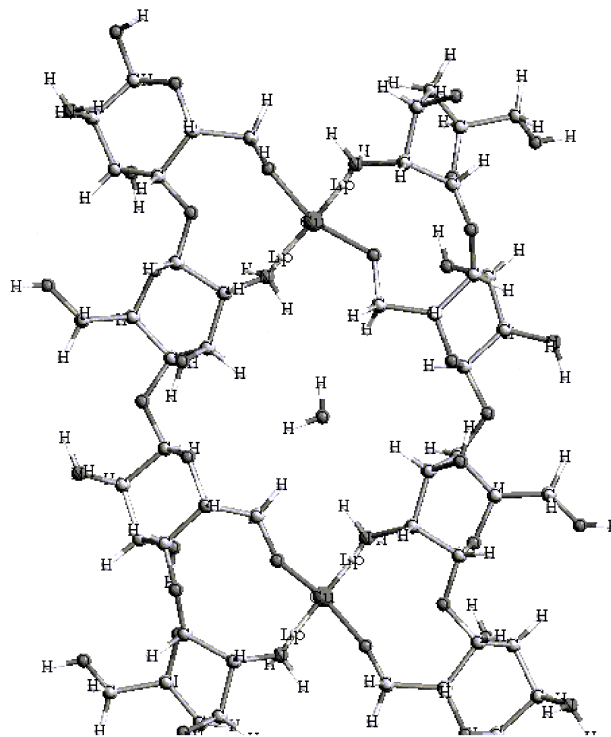


Рис. 5. Структура системи хітозан—мідь (у центрі порожнини розміщено молекулу води).

участь молекул води в координації до центрального йона. Встановлення вмісту молекул води у складі комплексу здійснювали на основі різниці мас аніонів зовнішньої координаційної сфери для синтезованих двох комплексів, одержаних шляхом сорбції хітозаном йонів міді з двох різних розчинів (CuSO_4 і CuCl_2) за однакових їх концентрацій ($1.0 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$). Різниця в масах абсорбованої солі забезпечується різницею в масах аніонів, причому склад внутрішньої координаційної сфери залишається сталим. Кількість молекул води, координованих з комплексоутворювачем, визначали за рівнянням:

$$\frac{M(\text{Cu}^{2+}) + n \cdot M(\text{H}_2\text{O}) + M(\text{SO}_4^{2-})}{M(\text{Cu}^{2+}) + n \cdot M(\text{H}_2\text{O}) + 2M(\text{Cl}^-)} = \frac{m_{\text{CuSO}_4} / m_1^{\text{хітоз}}}{m_{\text{CuCl}_2} / m_2^{\text{хітоз}}}, \quad (4)$$

$$n = \frac{M(\text{CuSO}_4) m_{\text{CuCl}_2} / m_2^{\text{хітоз}} - M(\text{CuCl}_2) \cdot m_{\text{CuSO}_4} / m_1^{\text{хітоз}}}{M(\text{H}_2\text{O}) \cdot (m_{\text{CuSO}_4} / m_1^{\text{хітоз}} - m_{\text{CuCl}_2} / m_2^{\text{хітоз}})}$$

У табл. 3 наведено результати досліджень складу внутрішньої координаційної сфери комплексу

Т а б л и ц я 3

Результати визначення вмісту води у внутрішній сфері комплексів міді з хітозаном

Параметри зразків	[Cu(H ₂ O) _n]SO ₄	[Cu(H ₂ O) _n]Cl ₂
f_0 , Гц	9080499	9080056
f_1 , Гц	9077500	9077315
Δf , Гц	2999	2741
$m_{\text{хітоз}}$, г	$12.6 \cdot 10^{-6}$	$11.5 \cdot 10^{-6}$
f_2 , Гц	9077245	9077113
Δf , Гц	255	202
$m_{\text{солі}}$, г	$1.08 \cdot 10^{-6}$	$0.856 \cdot 10^{-6}$
$m_{\text{солі}}/m_{\text{хітоз}}$	0.085	0.074
M CuSO ₄ , г/моль	159.606	
M CuCl ₂ , г/моль	134.452	
M H ₂ O, г/моль	18.015	
n H ₂ O	1.61	

сів, отриманих сорбцією йонів Cu²⁺ з різних розчинів однакової концентрації. Вміст солі у складі хітозану розраховувався для висушених зразків. Отримані дані свідчать про те, що у складі комплексу міститься в середньому 1.6 молекул води.

Таким чином, розроблено методику приготування тонких полімерних плівок хітозану на поверхні ПКР та методику проведення досліджень сорбційних властивостей даного полімеру та його комплексів по відношенню до водяної пари. Проведено контрольований синтез комплексів купруму (II) з хітозаном на поверхні електродів ПКР, досліджено їх сорбційні властивості відносно водяної пари методом ПКМЗ. Встановлено, що з підвищенням вмісту міді у складі комплексів, при відносній вологості повітря 95 % їх сорбційна ємність збільшується в порівнянні з чистим хітозаном відповідно в 3.9 та 5.5 разів для комплексів з проміжним та повним насиченням міддю. На основі отриманих результатів висунуто та підтверджено припущення про зміни в просторовому впорядкуванні хітозану в плівці при комплексоутворенні з міддю (II) та про утворення в плівці порожнин за рахунок комплексоутворення.

Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського
НАН України, Київ

РЕЗЮМЕ. Розроблена методика формування тонких полімерних плівок хітозану на поверхні електродів пьезокварцевого резонатора. Проведен контрольований синтез тонких плівок комплексу Cu (II) з хітозаном в водній середі. Исследована структура полученных тонких плівок комплексів хітозану з міддю і їх сорбційні властивості по відношенню к водяному пару методом пьезокварцевого мікроважешивання.

SUMMARY. The procedure on formation of thin polymeric films of chitosan on a surface of piezoquartz resonator has been designed. Checked synthesis of a complex of Cu (II) with chitosan in an aqueous medium by a piezoquartz microweighting method have been spent. Sorption properties of received thin films of polymer and his complexes in relation to water vapor have been explored.

1. *Bruckenstein S., Shay M. J.* // *Electrochim. Acta.* -1985. -**30**, № 10. -P. 1295—1300.
2. *Nomura T., Kanazawa T.* // *Analyt. Chim. Acta.* -1991. -**245**. -P. 71—76.
3. *Martin S.J., Granstaff V.E., Frye G.C.* // *Analyt. Chem.* -1991. -**63**, № 20. -P. 2272—2281.
4. *Еришов Б.Г., Селиверстов А.Ф., Сухов П.Л., Быков Г.Л.* // *Изв. Акад. наук. Сер. хим.* -1992. -№ 10. -С. 2305—2311.
5. *Кобілянський С.М., Рябов С.В., Козак Н.В. та ін.* // *Наук. записки НАУКМА. Хім. науки і техн.* -2004. -**28**. -С. 27—31.
6. *Chlick S.* // *Macromolecules.* -1986. -**19**, № 1. -P. 192—195.
7. *Верби́ч С.В., Черно́кур Г.С., Бри́к М.Т.* // Там же. -2005. -**28**. -С. 21—25.
8. *Valentini A., Laranjeira Mauro C. M., Fiori S.* // *Quim. Nova.* -Jan./Feb. 2000. -**23**, № 1. -P. 12—15.
9. *Лурье Ю.Ю.* *Справочник по аналитической химии.* -М.: Химия, 1989.
10. *Kubota N., Kikuchi Y., Mizuhara Y.* // *J. Appl. Polym. Sci.* -1993. -**50**, № 9. -P. 1665.
11. *Sauerbrey G.* // *Zeitschrift fur Physikalische Chem.* -1959. -**155**. -S. 206—222.
12. *Хіміческа́я енциклопедія / Под ред. Н.С. Зефи́рова.* -М: Большая совет. энциклопедия, 1988. -Т. 5. -С. 663.
13. *Sigel H., Martin R.B.* // *Chem. Rev.* -1982. -**82**, № 2. -P. 385—426.
14. *Billo E.I.* // *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* -1974. -**10**, № 8. -P. 613—617.
15. *Lever A.B.P., Paoletti P., Fabrizzi L.* // *Inorg. Chem.* -1979. -**18**, № 5. -P. 1324—1329.

Надійшла 02.07.2009