

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ЗАГАЛЬНОЇ ТА НЕОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ імені В. І. ВЕРНАДСЬКОГО
КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ імені ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

УКРАЇНСЬКИЙ ХІМІЧНИЙ ЖУРНАЛ

№ 12

Том 88 / Vol. 88

2022

<https://ucj.org.ua>

UKRAINIAN
CHEMISTRY
JOURNAL

Зміст

НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

О. К. Трунова

РОЛЬ ХЕЛАТНИХ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК БІОГЕННИХ МЕТАЛІВ
У ЖИТТЄДІЯЛЬНОСТІ РОСЛИН 91

ФІЗИЧНА ХІМІЯ

Т. В. Мальцева, Ю. С. Дзязько

РОЗРОБЛЕННЯ СОРБЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ ШИРОКОГО ФУНКЦІОНАЛЬНОГО
ПРИЗНАЧЕННЯ В ІНСТИТУТІ ЗАГАЛЬНОЇ ТА НЕОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ
ІМ. В. І. ВЕРНАДСЬКОГО НАН УКРАЇНИ 139

Т. С. Беньковська, Р. Є. Хома, О. С. Ватраль, Р. М. Длубовський,

С. В. Водзінський, В. В. Менчук

ІМПРЕГНОВАНІ ВОЛОКНИСТІ ХЕМОСОРБЕНТИ ДЛЯ КОЛЬОРОМЕТРИЧНОГО
ДЕТЕКТУВАННЯ АМІАКУ 175

І. Щербатюк, А. Базієвський, Д. Панченко, М. Горобець, К. Вавілон, В. Зінін,

С. Дубіневич, Г. Потапенко, О. Потапенко, О. Голуб, С. Кириллов

ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ LiFePO_4 , ВІДНОВЛЕНОГО ПІСЛЯ
ДЕГРАДАЦІЇ АКУМУЛЯТОРА 189

ПОКАЖЧИК СТАТЕЙ за 2022 рік. 199

Contents

INORGANIC CHEMISTRY

O. K. Trunova

THE ROLE OF CHELATE COORDINATION COMPOUNDS OF BIOGENIC METALS
IN THE VITAL ACTIVITY OF PLANTS. 91

PHISICAL CHEMISTRY

T.V. Maltseva, Yu.S. Dzyazko

DEVELOPMENT OF SORPTION MATERIALS OF WIDE FUNCTIONAL PURPOSE
IN THE V.I. VERNADSKII INSTITUTE OF GENERAL AND INORGANIC
CHEMISTRY OF THE NAS OF UKRAINE. 139

T. S. Bienkovska, R. E. Khoma, O. S. Vatraľ, R. M. Dlubovskii,

S. V. Vodzinskii, V. V. Menchuk

IMPREGNATED FIBROUS CHEMISORBENTS FOR THE COLORIMETRIC
DETECTION OF AMMONIA 175

I. Shcherbatiuk, A. Bazievskiy, D. Panchenko, M. Gorobetz, K. Vavilon, V. Zinin,

S. Dubinevich, H. Potapenko, O. Potapenko, O. Golub, S. Kirillov

ELECTROCHEMICAL CHARACTERISTICS OF LiFePO_4 , RECOVERED AFTER
BATTERY DEGRADATION..... 189

INDEX OF ARTICLES FOR 2022 199

THE ROLE OF CHELATE COORDINATION COMPOUNDS OF BIOGENIC METALS IN THE VITAL ACTIVITY OF PLANTS.

O. K. Trunova*

*V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry
of the National Academy of Sciences of Ukraine,
32/34 Academic Palladin ave., 03142 Kyiv, Ukraine
e-mail: trelkon@gmail.com

The review article discusses the main issues of creating and using modern chelated micro-fertilizers based on trace elements in agricultural production. Issues of the role of microelements in the vital activity of living organisms and methods of overcoming the lack of microelements in plants are highlighted. An overview of coordination compounds of 3d-metals (Fe, Mn, Zn, Cu, Co, Ni, Mo) with different classes of complexons, features of their structure and properties is presented. It contains relevant material on the use of microelement complexes for the creation of modern chelated fertilizers. Attention is paid to the use of trace elements complexonates in areas contaminated with radionuclides (^{137}Cs , ^{90}Sr).

Keywords: coordination compounds, microelements, chelates, complexones, fertilizers, plants.

INTRODUCTION. It is possible to eliminate pathological phenomena caused by a decrease in the level of biometals in plants by introducing trace element additives into the soil in a form that is easily transported and assimilated by living organisms. In recent years, the interest of scientists in the creation of effective and environmentally safe growth regulators has increased: the development of methods of their synthesis, the mechanisms of action and methods of application are being studied.

The role of microelements (ME) in the life activity of living organisms is well known. Pa-

thology associated with the lack of ions such as iron, zinc, manganese, copper, cobalt, zinc leads to various functional diseases, impaired metabolism, possibly to the death of animals, reducing productivity and crop yields [1–6]. Microelements are involved in such important biochemical processes as respiration, photosynthesis, protein synthesis, blood formation, protein, carbohydrate and fat metabolism, humus synthesis. Due to their catalytic action, microelements allow plants to more effectively use the main nutrients – solar energy, water and macroelements - nitrogen (N), phosphorus (P)

and potassium (K), which, in turn, has a positive effect on plant productivity and harvest quality. Microelements are able to strengthen the ability of plant tissues to recover, which significantly reduces damage to plants by diseases. Most trace elements are active catalysts of biochemical processes in plants. In addition, trace elements affect the direction of biochemical reactions in plants due to their influence on plant biocolloids. Microelements cannot be replaced by other substances and their deficiency must be filled taking into account the form in which they will be in the soil. Plants can use trace elements only in water-soluble form (mobile form of trace element), and the immobile form can be used by the plant after complex biochemical processes involving soil humic acids.

The main role of trace elements in increasing the quality and quantity of the crop is as follows:

1. In the presence of the required amount of trace elements, plants have the ability to synthesize a full range of enzymes, which will allow more intensive use of energy, water and nutrition (N, P, K) and, accordingly, to obtain a higher yield.

2. Microelements and enzymes based on them strengthen the regenerative activity of tissues and prevent plant diseases.

3. Microelements are one of the few substances that increase plant immunity. Their lack creates a state of physiological depression and general susceptibility of plants to parasitic diseases.

That is why today there is a need to create and use new environmentally friendly effective trace element compounds, both in plant and animal production, which are lacking in soils

and rations, in order to increase plant yields, improve animal productivity and the quality of plant products. Therefore, the creation of new non-toxic and effective drugs that contribute to the successful resolution of urgent issues in some sectors of agriculture is an important task for agro-industrial complexes around the world.

BIOLOGICAL ROLE OF METALS. The most important microelements in plant life are iron, copper, zinc, manganese, magnesium, cobalt, molybdenum, which, according to their importance in living organisms, can be placed in the order $\text{Fe} > \text{Mn} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Co} > \text{Ni} > \text{Cr} > \text{V} > \text{Mo}$. Boron, magnesium, calcium are classified as mesoelements, since for the life activity of plants, they are required in much more amounts than microelements.

The physiological significance of the main trace elements for plants is given in Table 1.

Iron plays a leading role among all metals contained in plants. Organic compounds, which include iron, are necessary in biochemical processes that occur during respiration and photosynthesis, which is explained by a very high degree of their catalytic properties. The catalytic effect of iron is related to its ability to change the degree of oxidation. The iron ion is oxidized and reduced relatively easily, therefore iron compounds are carriers of electrons in biochemical processes. The process of electron transfer is the basis of the reactions that occur during plant respiration. This process is carried out by enzymes – dehydrogenases and cytochromes containing iron. Among other processes, the influence on the formation of the structure and functioning of chloroplasts, as well as the synthesis of chlorophyll, should also be noted [7].

Table 1.

Physiological significance of the main microelements in plants.

ME	Functions in plants	Symptoms of deficiency and its consequences	Plants prone to deficiency
Fe	• A necessary component of many enzymes in plants. • Is contained in chloroplasts and takes part in the photosynthesis and metabolism of N and S. • The main component in the synthesis of chlorophyll.	• Can stimulate chlorosis, which appears on young leaves due to low mobility of Fe in the plant. • In cereals, chlorosis manifests itself in the form of interspersed yellow and green stripes along the leaf. • Fe deficiency often causes shoot dieback.	Citrus, fruit trees, vineyards, legumes, corn, tomatoes, roses and ornamental plants
Mn	• necessary for normal photosynthesis, • participates in the reduction of CO₂, • plays a role in maintaining the structure of chloroplasts. • participates in the synthesis of vitamin C	• Violation of the ratio of elements of natural nutrition, • occurrence of point chlorosis, • sometimes complete absence of fruiting	Oats, barley, beets, beans, tomatoes, apple trees, roses
Zn	• Catalyst in many enzyme systems. • As part of enzymes, it participates in the metabolism of starch and nitrogen. • Metabolism of carbohydrates, phosphates and proteins; formation of growth hormones auxins, DNA, ribosomes.	• growth retardation - shredding • short internodes • interveinal chlorosis • brown spots on upper leaves • deformed leaves and fruits	Corn, hops, beans, flax, green vegetables, citrus fruits, grapes, apples and pears
Cu	• Mainly in the composition of proteins in green cells, responsible for binding solar energy. • Along with Zn, activates an enzyme that prevents the destruction of plant cells. • Participates in the process of protein and carbohydrate metabolism	• Chlorosis and curling of leaves due to dying of their tips. • Weakened ovary in cereals - drop in yield in the absence of visible signs of deficiency. • Reduced release of pollen grains, which leads to less pollination of flowers and reduced yield. It causes "hanging" of tree crown branches and laying of cereals (low yield).	Cereals, citrus fruits, apple trees, pears, green vegetables, rice, alfalfa.
Co	• A component of vitamin B12, necessary for nitrogen fixation in plants • increases the intensity of respiration and photosynthesis, contributing to the formation of chlorophyll and reducing its decay in the dark	• Poor growth can be corrected by using ammonium and nitrate nitrogen. • Manifestation of chlorosis on the leaves. • Slow plant growth • Development cycle lags behind the norm.	Beans, peas, clover, alfalfa
Mo	• Provides plants with nitrogen • participates in hydrocarbon exchange, in the exchange of phosphorus fertilizers, in the synthesis of vitamins and chlorophyll, • affects the intensity of redox reactions	• the edges of the leaves acquire an orange, red or pink shade • Plant growth is inhibited, leaves are deformed and die prematurely. • nitrates accumulate and nitrogen metabolism is disturbed - the content of ascorbic acid decreases. • violations of the phosphorus metabolism of plants are observed.	soybeans, grain and leguminous crops, clover, perennial grasses

To activate the process of iron uptake by the plant, a biochemical adaptation of the primary metabolism is necessary, which requires primarily changes in energy consumption in the form of macroergic compounds, which are represented in the cell by such basic forms as nicotinamide (NAD) adenine dinucleotide phosphate and adenosine triphosphate. In the course of the development of any organism, the most important role in providing cells with these components belongs to mitochondria, since for adaptive reactions, the effect of iron deficiency on these organelles is important [8].

A high degree of mitochondrial sensitivity in this aspect can be explained by the high need for iron to maintain the activity of metalloenzymes, iron-sulfur proteins and cytochromes, thanks to the work of which protons and electrons, ultimately, are transferred to the oxygen in the air. Electron carrier proteins include iron-sulfur proteins (Fig. 1), containing fragments of the $(\text{Fe-S})_n$ ferredoxin cluster. In them, iron is tetrahedrally surrounded by sulfur atoms of thiolate fragments of cysteine. In addition to cubic clusters of the type $[\text{4Fe} - \text{4S}]$, larger ones are also known: $[\text{8Fe} - \text{7S}]$ and $[\text{Mo-7Fe-8S-X}]$ (in nitrogenase).

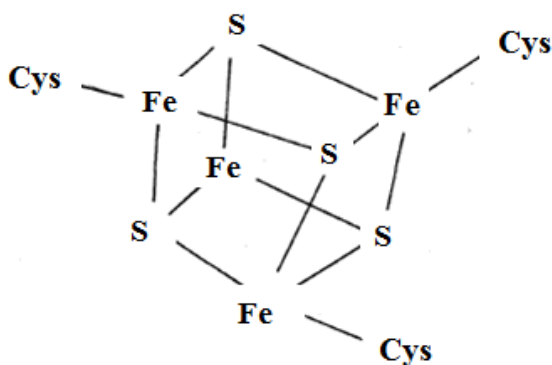


Fig. 1. – A fragment of the iron-sulfur protein structure (Cys is a cysteine residue).

Iron is necessary for the synthesis of cytochromes, pyridoxine and other iron-sulfur proteins, components of the reaction centers of the chloroplast photosystem, cytochrome oxidase, catalase, peroxidase and other enzymes that play key roles in the main physiological processes – photosynthesis, respiration, nitrogen fixation and metabolism.

Iron has a special function – indispensable participation in the biosynthesis of chlorophyll. Therefore, any reason that limits the availability of iron for plants leads to serious diseases, in particular to chlorosis. When photosynthesis and respiration are impaired and weakened as a result of the insufficient formation of organic substances from which the plant's body is built, and the lack of organic reserves, a general metabolic disorder occurs. Therefore, with an acute lack of iron, the death of plants inevitably occurs. In trees and shrubs, the green color of the apical leaves disappears completely, they become almost white, and gradually dry up.

Manganese is absorbed by plants and distributed among their organs as a result of metabolic processes. Passive adsorption takes place, especially at high and toxic levels of its content in the solution. Manganese is distinguished by a high degree of absorption activity and rapid transfer in plants. In plant fluids and extracts, it is present in the form of free cationic forms and is transported in plants in the form of Mn^{2+} , and its significant concentrations are found in young plant organs. One of the most important functions of manganese is participation in redox reactions. Mn^{2+} is a component of two enzymes: phosphotransferase and arginase. In addition, it can replace magnesium in other enzymes and increases the activity of some oxidases. The latter happens, apparently, as a result of a change in the valence of manganese.

Manganese is necessary for normal photosynthesis, participates in the reduction of CO_2 , plays a role in maintaining the structure of chloroplasts. In the absence of manganese, chlorophyll quickly breaks down in the light. Manganese activates more than 35 enzymes involved in various reactions, including nitrogen metabolism. Owing to this, it is difficult for plants experiencing a lack of manganese to use nitrates as a source of nitrogen nutrition. In addition, manganese participates in the synthesis of vitamin C, other vitamins and sugars, regulates the water regime, increases resistance to adverse factors, affects fruiting and promotes the acceleration of fruit development.

The lack of manganese greatly affects the intensity of photosynthesis in plants. For example, in oats with a lack of manganese, the intensity of photosynthesis drops by about 2 times. Manganese takes an active part in the release of oxygen during photosynthesis and water splitting. Also, in the absence of manganese, chlorophyll is quickly destroyed in the light. Violation of the photosynthesis system leads to a sharp decrease in the carbohydrate content of the plant, especially in the root part, so the lack of manganese is a key factor in the slowing down of the growth of the root system in plants.

Signs of manganese deficiency in plants most often appear on carbonate soils, on chernozems rich in humus, and on soils with a soil solution pH close to neutral. The highest concentration of manganese is observed in acidic soils, where pH is below 6.5. This feature is explained by the fact that with a decrease in pH by 1.0, the content of mobile manganese in the soil increases by a factor of 10, i.e. liming reduces the content of mobile manganese in the soil, and the use of acidic fertilizers, on the contrary, contributes to its increase. Manganese

deficiency is exacerbated at low temperatures and high humidity, so winter and perennial crops are sensitive to its deficiency in spring. The introduction of sulfur, superphosphates (substances that acidify the soil) into the soil increases the content of available manganese. The lack of manganese in the soil is especially acutely felt by cereals, in particular oats, as well as corn, legumes, beets, potatoes, rapeseed, peas, green crops (dill, parsley, spinach, onion, horseradish) apple, cherry, raspberry, grapes [9]. An external sign of manganese deficiency is leaf spot and necrosis.

Zinc has a great influence on oxidation-reduction processes, the rate of which is significantly reduced when it is lacking. Zinc deficiency leads to disruption of hydrocarbon conversion processes. It has been established that with a lack of zinc in the leaves and roots of tomatoes, citrus fruits and other crops, phenolic compounds, phytosterols or lecithins accumulate, and the starch content decreases. The importance of zinc for plant growth is closely related to its participation in nitrogen metabolism. Zinc deficiency leads to a significant accumulation of soluble nitrogen compounds – amines and amino acids, which disrupts protein synthesis. Many studies have confirmed that the protein content of plants decreases with zinc deficiency.

Zinc is part of various enzymes: carbonic anhydrase, triose phosphate dehydrogenase, peroxidase, oxidase, polyphenol oxidase, etc. The importance of zinc for plant growth is closely related to its participation in nitrogen metabolism. Zinc deficiency leads to significant accumulation of soluble nitrogen compounds – amines and amino acids, which disrupts protein synthesis. Many studies have confirmed that the protein content of plants decreases

with a lack of zinc. Under the influence of zinc, the synthesis of sucrose, starch, the total content of carbohydrates and protein substances increase. The use of zinc fertilizers increases the content of ascorbic acid, dry matter and chlorophyll. Zinc fertilizers increase drought, heat and cold resistance of plants [10]. Zn^{2+} ions form complexes with ligands with donor O and N atoms. Zinc is part of the active center of many important enzymes, mainly catalyzing reactions of hydrolysis of peptides, collagen, phospholipids, etc. Zinc activates carbonichy-

drase enzyme (Fig. 2), which is responsible for the hydration of CO_2 in biofluids and the transfer of H^+ ions to CO_3^{2-} , which regulates one of the most important buffer systems of the body. Zinc-containing enzymes form of «zinc fingers» wonderful shape. This happens because DNA fragments form repetitive domains, which «fold» near zinc ions and characteristic folds – «fingers» appear. The "fingers" include fragments of the type $(\text{Cys})_2(\text{His})_2$, $(\text{Cys})_3(\text{His})$, $(\text{Cys})_4$ or thiolate cluster complexes with bridging cysteine residues.

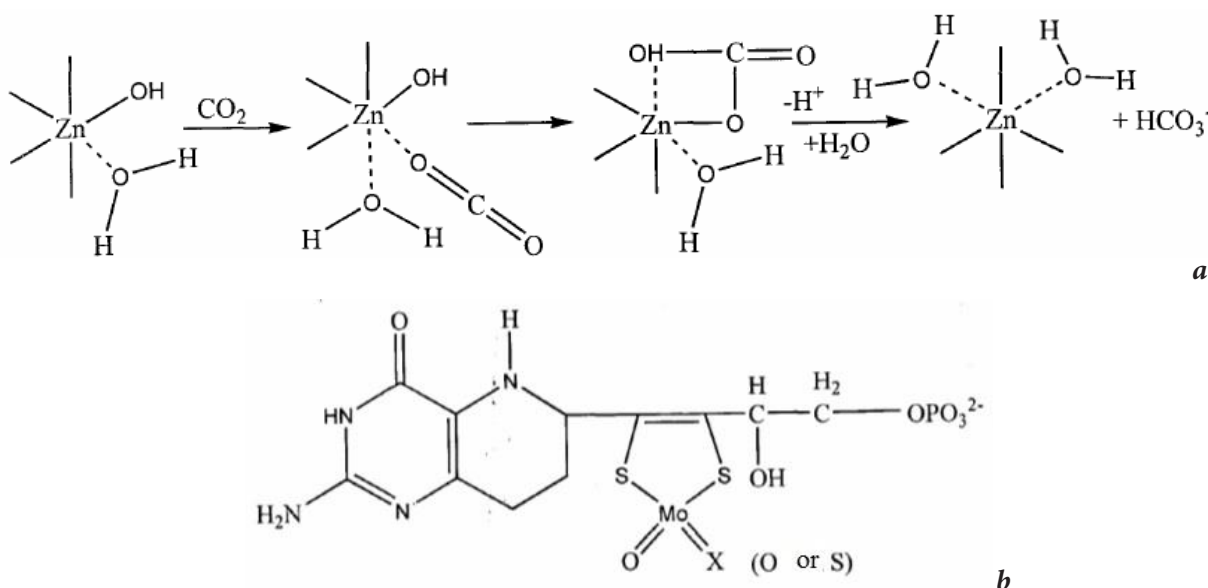


Fig. 2 – Carbonichydrase (a) and a fragment of xanthineoxidase (b).

All cultivated plants in relation to zinc are divided into 3 groups: *very sensitive* (corn, flax, hops, grapes, fruits); *moderately sensitive* (soy, haricot bean, fodder legumes, peas, sugar beets, sunflower, clover, onions, potatoes, cabbage, cucumbers, berries); *slightly sensitive* (oats, wheat, barley, rye, carrots, rice, alfalfa).

Zinc deficiency has the strongest effect on the formation of seeds than on the development of vegetative organs. Symptoms of zinc

deficiency are widely found in various fruit crops (apple, cherry, Japanese plum, walnut, pecan, apricot, avocado, lemon, grape). Citrus crops especially suffer from the lack of zinc. With zinc deficiency, chlorotic spots appear on the leaves of plants, which become pale green, and in some plants they are almost white. In apple, pear, and walnut trees, zinc deficiency develops the so-called rosette disease, which is expressed in the formation of small leaves at

the ends of branches, which are arranged in the form of a rosette [11]. With zinc starvation, few fruit buds are laid. The grain yield drops sharply. Among field crops, zinc deficiency most often manifests itself in corn in the form of a white sprout or a white tip. An indicator of zinc starvation in legumes (haricot bean, soybeans) is the presence of chlorosis on leaves, sometimes asymmetric development of the leaf blade. The lack of zinc for plants is most often observed on sandy and sub-sandy soils with a low zinc content, as well as on carbonate and old plowed soils.

In plants, *cobalt* affects the accumulation of nitrogenous substances and carbohydrates, increases the intensity of respiration and photosynthesis, contributing to the formation of chlorophyll and reducing its decay in the dark. Cobalt also increases the overall water content of plants, especially during droughts, and is absolutely necessary for the growth of nodule bacteria and their nitrogen fixation. In plants, this element is found in ionic form and in the composition of vitamin B₁₂ (about 4.5%). Plants, like animals, do not synthesize vitamin B₁₂. It is produced by the bacteria of nodules of leguminous plants and participates in the synthesis of methionine. It is part of vitamin B₁₂, which is present in the nodules, and has a noticeable positive effect on the activity of enzyme hydrogenase, and also increases the activity of nitrate reductase in the nodules of legume crops. This trace element affects the accumulation of sugars and fats in plants, has a beneficial effect on the synthesis of chlorophyll in plant leaves, reduces its decay in the dark, increases the intensity of respiration, and the content of ascorbic acid in plants. As a result of foliar fertilization with cobalt in plant leaves, the total content of nucleic acids increases. Co-

balt has a noticeable positive effect on the activity of enzyme hydrogenase, and also increases the activity of nitrate reductase in the tubers of leguminous crops. Cobalt takes an active part in oxidation and reduction reactions, stimulates the Krebs cycle and has a positive effect on respiration and energy metabolism, as well as protein biosynthesis of nucleic acids. Due to its positive effect on metabolism, protein synthesis, assimilation of carbohydrates, etc. It is a powerful growth stimulator.

As already mentioned, cobalt is part of cobalamin – coenzyme B₁₂ (Fig. 3).

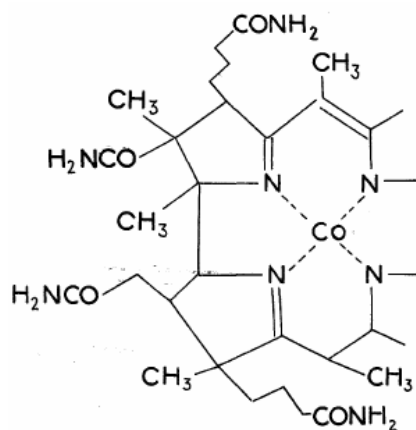


Fig. 3 – Cobalamin fragment near the coordination center.

Cobalamin contains a macrocycle – a corrin ring connected to a nucleotide and dimethylbenzimidazole. The cavity in the center of the corrin ring is occupied by a Co atom with a coordination number of 5, and the sixth coordination position can be occupied by 5-deoxyadenosine, connected to Co through the $-\text{CH}_2-$ group. Due to this, coenzyme B₁₂ is a rare example of a natural organometallic compound. If the sixth coordination position is occupied by any other small ligands, aquacobalamin, hydroxocobalamin, cyanocobalamin are

formed. In cobalamin, the CO atom can be in 3 oxidation states: +3, +2, +1, and all of them are low-spin. The main enzymatic role of cobalamin is related to the exchange transfer of H or CH_3 radicals between bioligands. Other cobalamin enzymes catalyze radical exchange in the cases of isomerization (mutase) and dehydration (lyase). Radical exchange begins with the weakening of the Co-C bond, which leads to the formation of low-spin 5-coordinated Co(II) and the CH_2R radical, which is replaced by any other radical. CH_3 group transfer reactions are based on the high nucleophilicity of the Co^{+1} ion in a square environment. This reaction takes place during the biosynthesis of methionine, as well as for the activity of methanogenic bacteria that produce methane.

Cobalt has a positive effect on the formation of nitrogen-fixing nodule bacteria in legumes, improves the growth and development of plants through the interaction of cell hormones during auxin metabolism, participates in redox reactions, photosynthesis (increases the amount of chlorophyll), synthesis of nucleic acids, promotes the intensity of the passage of respiratory processes, the formation in plants, carbohydrates, fats, sugars, vitamins (ascorbic acid), activates enzymes (in particular nitrate reductase), accelerates the development of vegetative organs, promotes flowering, can accumulate in pollen, forms frost resistance, heat resistance (increases the total water content), increases resistance to stress - factors, diseases, in cereals (resistance to lodging), increases productivity, improves the quality of grown products, promotes better absorption of nitrogen, potassium, phosphorus, magnesium from the soil and limits the entry of heavy metals into the organs of agricultural plants. Cobalt can move freely from the leaves to

other organs of the plant, which is an important indicator in foliar feeding [12, 13].

Copper is an essential redox-active transition metal that is involved in many physiological processes in plants because it can exist in multiple oxidation states *in vivo*. Under physiological conditions Cu exists as Cu^{2+} and Cu^+ . Cu acts as a structural element in regulatory proteins and participates in photosynthetic electron transport, mitochondrial respiration, oxidative stress responses, cell wall metabolism and hormone signaling. Cu ions act as cofactors in many enzymes such as Cu/Zn superoxide dismutase (SOD), cytochrome c oxidase, amino oxidase, laccase, plastocyanin and polyphenol oxidase. At the cellular level, Cu also plays an essential role in signaling of transcription and protein trafficking machinery, oxidative phosphorylation and iron mobilization. Thus, plants require Cu as an essential micronutrient for normal growth and development; when this ion is not available plants develop specific deficiency symptoms, most of which affect young leaves and reproductive organs. The redox properties that make Cu an essential element also contribute to its inherent toxicity. Redox cycling between Cu^{2+} and Cu^+ can catalyze the production of highly toxic hydroxyl radicals, with subsequent damage to DNA, lipids, proteins and other biomolecules. Thus, at high concentrations, Cu can become extremely toxic causing symptoms such as chlorosis and necrosis, stunting, leaf discoloration and inhibition of root growth. At the cellular level, toxicity may result from 1) binding to sulfhydryl groups in proteins, thereby inhibiting enzyme activity or protein function; 2) induction of a deficiency of other essential ions; 3) impaired cell transport processes; 4) oxidative damage [14, 15].

Plants use Cu as a cofactor for a wide range of proteins involved in several physiological processes, including photosynthesis, mitochondrial respiration, carbohydrate metabolism, formation of phenolics in response to pathogen attack, superoxide scavenging, cell wall remodeling, and ethylene perception. The majority of Cu proteins (~90%) found in nature function as oxidoreductases. The most abundant Cu protein in plants is plastocyanin (which utilizes about 50% of Cu in plastids), a protein essential for photosynthetic electron transport in chloroplasts that transfers electrons from the cytochrome b6f complex to photosystem I (PSI). Cu is part of Complex IV of the mitochondrial respiratory chain, and thus is involved in metabolic pathways that supply energy for cellular processes. Other Cu proteins are Cu/Zn superoxide dismutase (dismutation of superoxide), laccase (cell wall remodeling), amine oxidase (cell wall and plant tissue differentiation, wound healing, and response to pathogens), and polyphenol oxidase (wounding and pathogen response) [16].

In plant organisms, copper is found mainly in the form of copper-containing proteins [17, 18]. There are more than 20 enzymes contain-

ing copper in the active center, most of which are oxidases. Their biological role is related to the processes of hydroxylation, oxidative catalysis, and oxygen transfer. The role of copper in enzyme cytochrome oxidase, which controls the reactions of the $O_2 \rightarrow H_2O$, $O_2 \rightarrow H_2O_2$ type, as well as the disproportionation reaction $O_2 \rightarrow O^{2-} + O^0$, which is very important for the body, and takes place with the participation of the enzyme superoxide dismutase, has been studied in the most detail. Oxygen carrier proteins include the protein hemocyanin, which is intracellular, which is generally characteristic of Cu-containing proteins (Fig. 4).

In the hemocyanin oligomer, each monomer unit contains 2 copper atoms located very close together. Deoxyhemocyanin is colorless, but acquires a bright blue color when binding O_2 . In deoxyhemocyanin, the Cu(I) atom has a coordination number of 3 and pyramidally coordinates 3 histidine residues. After the addition of an O_2 molecule, 2 bridging bonds are formed, which connect 2 copper atoms. At the same time, O_2 is reduced to O_2^{2-} . The protein residues converge significantly, and the Cu atoms have a coordination number of 5, which is typical only for Cu(II).

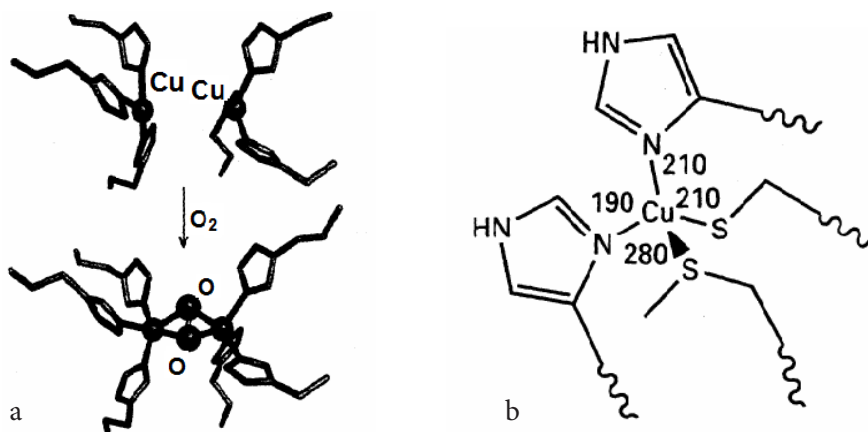


Fig. 4 – Fragment of the structure of copper-containing proteins: hemocyanin (a), plastocyanin (b).

Electron carriers are the so-called "blue" copper proteins containing both Cu(I) and Cu(II), as well as residues of thiolate groups, imidazole, and cysteine. In plastocyanin and azurin, there is a planar Cu(I) complex with a coordination number of 3. When coordinating the fourth ligand, which usually contains a donor sulfur atom, the coordination number of Cu(I) increases to 4 in a tetrahedral environment.

In cytochrome-C-oxidase and N_2O -reductase, the center of the enzyme is a binuclear complex in which 2 Cu atoms are connected through a bidentate cysteine residue, and each Cu atom coordinates a heterocyclic imidazole nitrogen atom. In one-electron oxidation of this form, a purple paramagnetic complex is formed, in which the unpaired electrons belong to both copper atoms. Despite the fact that a number of other macro- and microelements greatly affect the rate of redox processes, the effect of copper in these reactions is specific, and it cannot be replaced by any other element. Under the influence of copper, the activity of peroxysylase increases and the activity of synthetic centers decreases and leads to the accumulation of soluble carbohydrates, amino acids and other products of the breakdown of complex organic substances. Copper is a constituent part of a number of the most important oxidizing enzymes – polyphenol oxidase, ascorbin oxidase, lactase, dehydrogenase, etc. All of these enzymes carry out oxidation reactions by transferring electrons from the substrate to molecular oxygen, which is an electron acceptor. In connection with this function, the valence of copper in redox reactions changes from a divalent to a monovalent state and back.

Almost all copper in leaves is concentrated in chloroplasts mainly in the form of plastocyanin

and is closely related to the processes of photosynthesis: it stabilizes chlorophyll, protecting it from destruction. Copper is part of copper protein, forming an oxidizing enzyme, and promotes the synthesis of iron-containing enzymes in plants. It positively affects the synthesis of proteins in plants, which ensure the ability of plant tissues to retain water, as a result, copper in the form of fertilizer adds drought and frost resistance to plants and protection against bacterial and fungal diseases. Copper participates in the process of nitrogen fixation by plants, increases resistance to lodging. In practice, copper is used in crop production, especially on poor peat-swamp soils. With its deficiency, young leaves quickly wither and dry without visible signs of chlorosis, abnormal intense shedding is often observed. [19].

When feeding with ammonia nitrogen, the lack of copper delays the incorporation of nitrogen into protein, peptones, and peptides already in the first hours after nitrogen fertilization. This indicates a particularly important role of copper in the application of ammonia nitrogen. A characteristic feature of the action of copper is that this trace element increases the resistance of plants against fungal and bacterial diseases. Copper reduces grain crops diseases of various types of smut, increases the resistance of plants to brown spot, etc. Symptoms of plant diseases with a lack of copper in the soil are manifested for cereals in the whitening and drying of the tips of the leaf blade. With a strong lack of copper, the plants begin to bush intensively, but later earing does not occur, and the entire stem gradually dries up. Fruit crops with a lack of copper suffer from the so-called dry top or exanthema. At the same time, pronounced chlorosis develops between the veins on the leaf blades of plum and apricot trees. In

tomatoes, when there is a lack of copper, the growth of shoots slows down, the development of roots is weak, the appearance of dark bluish-green leaves and their twisting, the absence of flower formation. Copper deficiency negatively affects plant reproduction. Pollen grains are formed in smaller quantities, and for cereals, an empty ear grain is characteristic. [15, 20].

Thus, summarizing the need and behavior of Cu in plants, the following conclusions can be drawn:

1. Cu is mainly complexed with organic compounds of low molecular weight and with proteins.

2. Cu is found in compounds that do not have conducting functions, as well as in enzymes that have vital functions in plant metabolism.

3. Cu plays an important role in several physiological processes – photosynthesis, respiration, carbohydrate distribution, reduction and fixation of N, protein exchange and cell wall metabolism.

4. Cu affects the water permeability of xylem vessels and thus controls water relations.

5. Cu controls the production of DNA and RNA, and its deficiency significantly inhibits plant reproduction (reduction of seed production, pollen sterility).

6. Cu is involved in disease resistance mechanisms. This resistance of plants to fungal diseases is likely to be associated with an adequate supply of Cu. There is also evidence that Cu-enriched plants are susceptible to some diseases. These phenomena may indicate an indirect effect of Cu on plant disease resistance.

Currently, *molybdenum* has been put forward in one of the first places among other microelements in terms of its practical importance, since this element turned out to be a very

important factor in solving one of the cardinal problems of modern agriculture – providing plants with nitrogen. With a lack of molybdenum, a large amount of nitrates accumulates in plant tissues and the normal nitrogen metabolism is disturbed [21]. Molybdenum is an essential component in two enzymes that convert nitrate into nitrite (a toxic form of nitrogen) and then into ammonia before it is used to synthesize amino acids within the plant. It also needed by symbiotic nitrogen fixing bacteria in legumes to fix atmospheric nitrogen. Mo is involved in hydrocarbon exchange, in the exchange of phosphorus fertilizers, in the synthesis of vitamins and chlorophyll, and affects the intensity of redox reactions. After seed treatment with molybdenum, the content of chlorophyll, carotene, phosphorus and nitrogen in the leaves increases. It was established that molybdenum is part of the enzyme nitrate reductase, which restores nitrates in plants. The activity of this enzyme depends on the level of supply of plants with molybdenum, as well as on the forms of nitrogen used for their nutrition. With a lack of molybdenum in the nutrient medium, the activity of nitrate reductase is sharply reduced [22, 23].

Molybdenum is able to detect both different oxidation states (+4, +5, +6) and variable coordination numbers (4, 5, 6, 8). Therefore, the biological action of Mo is diverse. It is the presence of Mo that allows leguminous plants to assimilate atmospheric nitrogen, in the body of animals, Mo is part of redox enzymes, including xanthine oxidase, which is involved in the exchange of purines and the transfer of O₂. With an excess of Mo in the soil, it accumulates in the body, which contributes to the activation of xanthine oxidase (Fig. 5) and the synthesis of an excessive amount of uric acid.

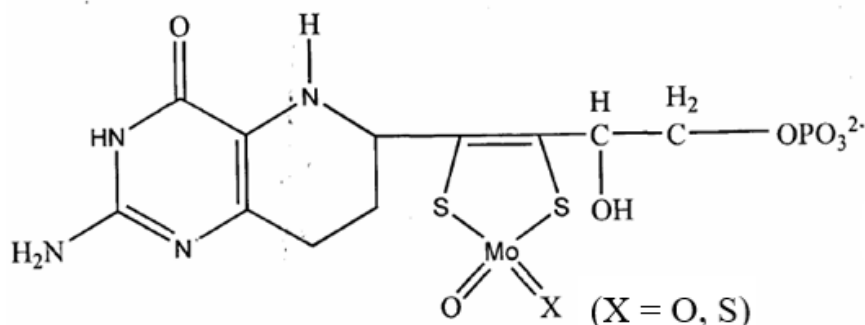


Fig. 5 – Fragment of xanthine oxidase.

Like most metals required for plant growth, molybdenum is used by special plant enzymes to participate in reduction and oxidation reactions. Molybdenum is an integral part of an organic pterin complex called molybdenum cofactor (Moco). The coordination unit of a Mo-containing enzyme is usually formed from thiolate ligands (for example, pterin), cysteine residues and is supplemented with ligands with donor oxygen atoms: water molecules, OH^- and O^{2-} groups. Moco binds to molybdenum-requiring enzymes (molybdoenzymes) found in most biological systems, including plants. When plants are grown under molybdenum deficiency, a number of varied phenotypes develop, which hinder plant growth. Most of these phenotypes are associated with reduced activity of molybdoenzymes. These enzymes include primary nitrogen assimilation enzymes, such as nitrate reductase (NR), and nitrogen-fixing enzyme nitrogenase found in bacteroids of legume nodules. Other molybdoenzymes have also been identified in plants, including xanthine dehydrogenase/oxidase involved in purine catabolism and ureide biosynthesis in legumes, aldehyde oxidase (AO), which is involved in ABA biosynthesis, and sulfite oxidase, which can convert sulfite to sulfate, an important step in the catabo-

lism of sulfur-containing amino acids [22–24].

The value of molybdenum in the life of plants is quite diverse. It activates atmospheric nitrogen binding processes of nodule bacteria, promotes the synthesis and exchange of protein substances in plants. The most sensitive to molybdenum deficiency are such crops as soybeans, grain legumes, clover, and perennial grasses. Plant's need for molybdenum fertilizers usually increases on acidic soils with a pH below 5.2. The physiological role of molybdenum is related to the fixation of atmospheric nitrogen, the reduction of nitrate nitrogen in plants, participation in redox processes, carbohydrate metabolism, and the synthesis of chlorophyll and vitamins. Nitrate reductase with the participation of molybdenum catalyzes the reduction of nitrates and nitrites, and nitrite reductase also with the participation of molybdenum reduces nitrates to ammonia. This explains the positive effect of molybdenum on increasing the protein content of plants. Under the influence of molybdenum, the content of carbohydrates, carotene and ascorbic acid also increases in plants, and the content of protein substances increases. Under the influence of molybdenum, the content of chlorophyll in plants increases, and the intensity of photosynthesis increases.

The availability of molybdenum for plant growth strongly depends on soil pH, concentration of adsorbing oxides (e.g., Fe oxides), degree of drainage of water and organic compounds contained in soil colloids. In alkaline soils, molybdenum becomes more soluble and available to plants mainly in anion form. On the contrary, in acidic soils ($\text{pH} < 5.5$), the availability of molybdenum decreases, as the adsorption of anions by soil oxides increases [25]. When plants are grown under the conditions of molybdenum deficiency, a number of different phenotypes develop, which inhibit plant growth. Most of these phenotypes are associated with the reduced activity of molybdo-enzymes.

The lack of molybdenum in plants is manifested in the bright green color of the leaves, while the leaves themselves become narrow, their edges curl inward and gradually die, a dot appears, the leaf veins remain light green. The lack of molybdenum manifests itself, first of all, by the appearance of the yellow-green color of leaves, which is a consequence of the weakening of atmospheric nitrogen fixation, the stems and petioles of plants become reddish-brown.

Nickel belongs to conditionally essential elements. Nickel is a component of some plant enzymes, especially urease, which metabolizes urea nitrogen into useable ammonia in the plant. Without nickel, toxic levels of urea can accumulate in tissues; forming necrotic lesions on leaf tips. Currently, there is a sufficiently large number of scientific works in which the beneficial effects of Ni compounds on plant growth have been proven [26]. The element Ni is considered an indispensable trace element for plants because it acts as an activator of the urease enzyme. Recent studies have shown that Ni can activate the glyoxalase I

isoform, which performs an important step in the degradation of methylglyoxal (MG), a potent cytotoxic compound naturally produced by cellular metabolism. Reduced glutathione (GSH) is consumed and regenerated in the detoxification process of MG produced during stress (stress-induced production). [26, 27] investigated the role of Ni in the interrelation between the MG cycle and GSH homeostasis and suggested that Ni may play a key role in the metabolism of plant antioxidants, especially in stressful situations. Some researchers demonstrated the effect of Ni stimulation on the nitrification and mineralization of nitrogenous compounds [28], and in [29] it was established that microorganisms that metabolize H_2 and urea are highly sensitive to Ni nutrition. It was shown in [30] that water-soluble forms of nickel compounds in small concentrations are easily absorbed by plant roots, which has a positive effect on their development.

In [31] it was found that Ni binds to anionic organic complexes in xylem exudates. Although the transport and storage of Ni appears to be metabolically controlled, this metal is mobile in plants and is likely to accumulate simultaneously in leaves and seeds. It should be noted that Ni is easily and quickly taken up by plants from soils, and until a certain concentration of Ni in plant tissue is reached, adsorption is positively correlates with soil Ni concentrations.

Nickel is found in soil as a free ion and in complexes with other metal ions (such as Fe). In soils, Ni exists in various states of oxidation, but the predominant and more stable form is Ni^{2+} , which exists in a wide range of pH and redox potentials. The biological effects of Ni are very related to its forms, however, regardless of the chemical form of Ni introduced into the

soil, Ni was found in plants only in the form of neutral and negative complexes. Ni cations are included in the structure of many enzymes, including glyoxalases, ureases, methyl-CoM reductases, superoxide dismutases, peptide deformylases, and some hydrogenases [27, 32, 33]. It plays an important role in ureolysis, methane biogenesis, acetogenesis, hydrogen metabolism, as well as in the maintenance of the cellular redox state, tolerance to stress and protection and optimal use of nitrogen [34–36]. Deficiency of nickel ions in plants causes accumulation of urea and necrotic lesions in plant leaves.

At excessive concentrations of nickel in plants, its phytotoxic effect is manifested – photosynthesis and transpiration are inhibited in plant tissues. At the same time, the development of roots and metabolism lag behind. The most common symptom of Ni toxicity is Fe-induced chlorosis, in which the foliar Fe level is reduced. Another manifestation of nickel toxicity is the reduction of plant growth and photosynthesis caused by induced oxidative stress, inhibition of nitrogen metabolism and enzymatic activity. Thus, nickel salts play a significant role in the growth and development of plants. The absorption of nickel by plants is achieved either by active transport or by passive diffusion, depending on the plant species, soil pH, the form of nickel compounds, their concentration, and the availability of other metals. Solubilized nickel compounds can be transported by various cationic transport systems, such as Fe^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} in the form of chelates with citric acid, histidine, and nicotiamine, as well as with various proteins, such as permeases, metallothionein, metallochaperones [37–39].

Nickel for plants is an important ultra-mi-

croelement that takes part in biological nitrogen fixation. The particular importance of the element lies in the increase of resistance to negative manifestations of the environment, which significantly affects the increase in productivity. Nickel is responsible for the hydrolysis of urea in the plant body (conversion of urea into ammonium (NH_4^+), as it is an indispensable component of enzyme urease. Nickel has fungicidal properties due to the fact that it directly affects pathogenic organisms or activates the protective properties of the crop. In addition, Ni is the main nutrient for nitrogen-fixing bacteria.

USAGE OF MICRO ELEMENTS IN CROP GROWING. In total, about 75 chemical elements of Mendeleev's periodic system were found in plant cells, which are part of enzymes, hormones, vitamins and other biologically active compounds. Each of the elements performs its specific function and ensures the normal growth and development of crops. Microelements («metals of life») are necessary for the construction of enzyme systems (biocatalysts) for all plants, and it is impossible to replace them with other macro- or meso-elements. For normal life, crops need more than 30 trace elements in sufficient quantities, including both metals (Cu, Zn, Co, Mo, Mn, etc.) and non-metals (I, Si, Se, Br, F, etc.), which are part of various chemical compounds contained in the soil (Table 2.).

When there is a lack of available forms of boron, manganese, copper, molybdenum, and in certain conditions also cobalt, zinc, iodine, vanadium and other microelements in the soil, specific diseases of crops are observed, they give a low and inferior yield. In this case, the use of appropriate microfertilizers eliminates plant diseases and significantly increases the

yield and quality of crop production. Under the action of microelements, the sugar content of many plants increases, the content of starch or protein, vitamins and fats increases. The resistance of plants to drought, high and low

temperatures also increases, their susceptibility to pests and diseases decreases. The value of trace elements goes far beyond crop production, as many animal and human diseases are often associated with a lack of trace elements.

Table 2.

Physiological need of agricultural crops for trace elements [40].

Crop/trace element	B	Cu	Fe	Mn	Zn	Mo
Corn	**	**	**	**	***	*
Sorghum	*	**	***	***	***	*
Soy	*	*	***	***	**	***
Wheat	*	***	*	***	*	*
Barley	*	***	*	**	*	*
Pea	*	*	*	***	*	**
Sunflower	***	**	*	**	**	*
Sugar beet	***	**	**	***	**	**
Rape	***	*	*	***	*	***
Flax	**	***	*	*	***	*
Tomatoes	**	**	**	**	**	*
Cucumbers	*	**	*	***	*	*
Onion	***	**	***	**	**	***
White-headed cabbage	***	**	*	***	**	***
Cauliflower	***	**	*	**	*	***
Carrot	***	***	*	***	*	*
Potato	**	*	*	**	**	*
Grape	***	**	***	***	***	*
Apple tree	***	**	***	***	***	*

*** - key microelement; ** - vital microelement; * - an important microelement

A deficiency in the soil of certain trace elements can be detected by the appearance of specific signs in the appearance of plants. However, in the practice of agriculture, one has often to meet with a less acute shortage of trace elements, when clear external signs are not observed, but the growth and development of plants are suppressed and they give low yields. The need for the use of microfertilizers can be determined based on the results of a chemi-

cal soil analysis for the content of plant-available forms of microelements. With the greatest accuracy, the need to apply microfertilizers in specific soil and climatic conditions can be judged by the results of field experiments. A higher efficiency of using microfertilizers, as a rule, is observed when plants are well supplied with the main nutrients - nitrogen, phosphorus and potassium. At the same time, the introduction of the necessary trace elements

significantly increases the effect of nitrogen, phosphorus and potassium fertilizers. When microelements are introduced, a better use of nutrients from the soil and mineral fertilizers by plants is ensured.

But only a small part of trace elements in the soil solution is in a mobile form, easily absorbed by plants. Therefore, when filling their lack, the form of compounds (degree of availability for the plant organism) in which they will be in the soil should be taken into account. Most trace elements are part of enzymes and act as active catalysts that accelerate important biochemical reactions in plants. Insignificant amounts of microelements in combined action strengthen their catalytic functions and greatly influence the course of life processes in crops. In addition, they affect the orientation of biochemical processes. For example, copper protects chlorophyll from destruction and contributes to an almost twofold increase in the doses of nitrogen and phosphorus. Manganese regulates the ratio of divalent and trivalent iron in plant cells. Boron and manganese have a positive effect on the recovery of crops after freezing, they contribute to the flow of photosynthesis in them. Microelements are of decisive importance in activating the regenerative functions of tissues and resistance of the plant organism to various diseases. They are indispensable in increasing the immunity of plants and reducing their susceptibility to parasitic diseases. Only the complete supply of plants with all the necessary trace elements allows crops to fully use energy, water and basic nutrients (nitrogen, phosphorus, potassium), and as a result, to form higher yields.

Microfertilizers are able to eliminate plant diseases that arose as a result of an incorrect ratio of macroelements (N, P, K) in their nu-

trition. When one or more microelements are insufficiently supplied to plant cells, there is a decrease in the rate and coherence of the physiological processes responsible for the development of the plant organism. As a result, plants are not able to realize their genetic potential, the level and quality of their yield are significantly reduced. Therefore, along with the main elements of mineral nutrition, which contain macro- and mesoelements, it is necessary to take care of the introduction of complex fertilizers, which contain all the microelements necessary for crops.

The metabolic action and role of each microelement in plants can be characterized in relation to some basic processes, such as:

1. Absorption and transport inside the plant
2. Enzymatic processes
3. Concentrations and forms of occurrence
4. Deficiency and toxicity
5. Ionic competition and interaction

Chemical balance in living organisms is the main condition for their proper growth and development. The interaction of chemical elements also has a similar importance to deficiency and toxicity in plant physiology. Interactions between chemical elements can be both antagonistic and synergistic, and their unbalanced reactions can cause real chemical stress in plants. Antagonism occurs when the combined physiological effect of two or more elements is less than the sum of their independent effects, and synergism occurs when the combined effect of these elements is greater. These interactions can also relate to the ability of one element to inhibit or stimulate the absorption of other elements in plants. All these reactions are quite variable and can occur inside cells, inside membrane surfaces, and also in plant roots.

Below are examples of «interaction» of macro- and microelements in plants [2, 3].

Zinc-phosphorus – a high level of available P causes a deficiency of zinc, which may be associated with the formation of insoluble $Zn_3(PO_4)_2$ in the soil. P-Zn antagonism in roots affects zinc translocation.

Zinc-nitrogen – high levels of nitrogen cause a deficiency of zinc due to increased growth rate with a limiting supply of Zn; retention of Zn in the roots due to the formation of a stable N-Zn protein complex.

Iron-phosphorus – an excessive amount of P and an increase in the P/Fe ratio inactivates iron. This effect is probably due to the formation of a slightly soluble Fe-phosphate precipitate, and the plant is able to absorb and retain Fe in a soluble, mobile form, the amount of which decreases with an increase in the concentration of P in tissues. Similar phenomena occur with copper-phosphorus imbalance in plants.

Molybdenum-sulfur – the absorption of Mo by plants reduces the S content by direct competition between two equivalent anions of the same size; another explanation suggests that the inhibition of Mo utilization in the plant occurs at low Mo levels.

Zinc-magnesium – an increase in the pH of the soil, after the use of $MgCO_3$, causes the interaction of Zn and Mg inside the plant and in the soil.

Zinc-iron – the metabolic functioning of Fe in plants is closely related to the balanced supply of Zn, but with excessive addition of Zn there is a noticeable decrease in the concentration of Fe in plants.

Iron-manganese – Fe and Mn are interconnected in their metabolic functions, the effectiveness of one determines the proportional

presence of the other. An excess of Mn reduces the availability of Fe, because Mn prevents the transport of Fe from roots to shoots.

Iron-molybdenum – two effects of Mo and Fe are proposed - a beneficial and a harmful one. With an excess of Mo, there is a deficiency of Fe due to the formation of Fe-molybdate, which leads to a decrease in the content of Fe in the solid body (roots). On the other hand, at an equivalent level of these elements, Mo increases the absorption of Fe.

Copper-iron – in several crops and mainly citrus fruits, Fe-chlorosis occurs due to a high concentration of Cu in the nutrient solution

Copper-molybdenum – the antagonism of Cu and Mo in plants is observed when Cu interferes with the role of Mo in the enzymatic reduction of NO_3^- .

As mentioned above, plants can easily use trace elements only in a biologically active water-soluble form (mobile form of a microelement), and the immobile form can be used by the plant after complex biochemical processes involving soil humic acids. In the middle of the 20th century, trace elements in crop production were mainly used in the form of inorganic salts of trace elements, which were mainly introduced into the soil in significant quantities. Adding them to the soil contributes to their better assimilation and hence to a more effective effect on the yield of plants. Preparations of this type have a low cost, which attracts the attention of farmers. However, the use of salts of trace elements is appropriate only on acidic and slightly acidic soils. Salts of inorganic acids are poorly soluble, so they are difficult for plants to assimilate. Their excess can cause a toxic reaction and soil salinization. The twenty-first century is the period of the use of more effective preparations of microelements in the

form of chelated microfertilizers. They are more effective due to the availability of trace elements for plants, and act as dual action drugs.

MICROELEMENTS IN CHELATED FORM. Currently, particular attention is given to the role of microelements in living organisms as complexing agents, since most biochemical objects in plants are in the form of coordination compounds [41–43]. Living organisms prefer compounds of those elements that are capable of forming sufficiently strong but at the same time labile bonds. These bonds should be easily subjected to both homolytic and heterolytic rupture as well as cyclization. Such organogens are microelements. The microelements must be introduced into the body in an active form, capable of being transported and absorbed. From this point of view, chelate complexes of biometals are promising [2, 44].

In recent decades, the development of nanotechnology has reached its height. Of particular interest to researchers are nanosystems of a given composition with predicted properties. When used in chemistry, medicine, biotechnology, the size of nano particles or nano-systems is of great importance because it depends on the permeability, activity, solubility and toxicity of nanoparticles [45, 46].

The biocoordination compounds of metals as medical and biological agents form the basis of modern socially and technologically significant innovative developments. Combining metal ions with an organic compound enables the production of supramolecular associates, which are inherently close to the endogenous coordination compounds that exist in the living organism and in general in biosystems. They are less toxic than their constituents and usually have a wide range of biological acti-

vity. The attention of the world scientific community to this area is caused by its intensive development, as well as the achievements of biocoordination, bioorganic, medical chemistry. More and more new complexing ions and ligands are involved in the orbit of biochemical research. disorders of plants.

The theory and practice of the experimental chemistry of biologically active substances are related to the development of fundamental principles for the creation of effective drugs based on the structure-activity dependence, which, in turn, is associated with the development of theoretical methods, as well as the accumulation of information on the relationship of molecular structure with biological activity. The effectiveness of the influence of the microelements on any living organism quantitatively and directly depends on the form in which the microelements is.

The twenty-first century is a period of use of more effective chelate-based microelements. They are more effective due to the availability of microelements for living organisms and act as dual action drugs. Chelating compounds (chelates) are coordination compounds of metal (microelements) with a chelating agent (chelant, ligand) of a cyclic nature. Complexones are the most promising chelating agents. Complexones belong to complex amino-carboxylic (aminophosphonic) acids, which contain several functional groups: carboxylic ($-\text{C}(\text{O})\text{O}-$), phosphonic (PO_3H_2), and amino ($\text{NH}-$) groups. Therefore, thanks to chemical interaction, it is possible to obtain metal-containing compounds in which metal ions will bind to the ligand with the help of electron-donating atoms (oxygen and nitrogen) with the formation of heterocyclic rings (metal-chelate cycles).

Among the multifunctional complex-forming compounds, polyaminocarboxylate, phosphonic, and aminophosphonic complexones are the most promising from a biological point of view for creating microfertilizers [3, 48–50]. In table 3, the most common chelating agents that are currently used to create microfertilizers and in fig. 6 structural formulas of some complexions are shown.

Almost all microelements form fairly stable complexes with the given ligands, while the form of the complexes strongly depends on the

pH of the solution or soil. The most favorable conditions for the formation of complexes are non-alkaline environments (pH ~ 5.5–6.5).

In terms of biochemical structure and chemical purity, chelated complexes of microelements are very similar to organometallic compounds synthesized in plant cells (Fig. 7, a, b). Therefore, upon entering a living cell, these substances will be perceived by them not as alien elements, but as «their own», which will ensure their biogenic compatibility and accordingly, high absorption [51–54].

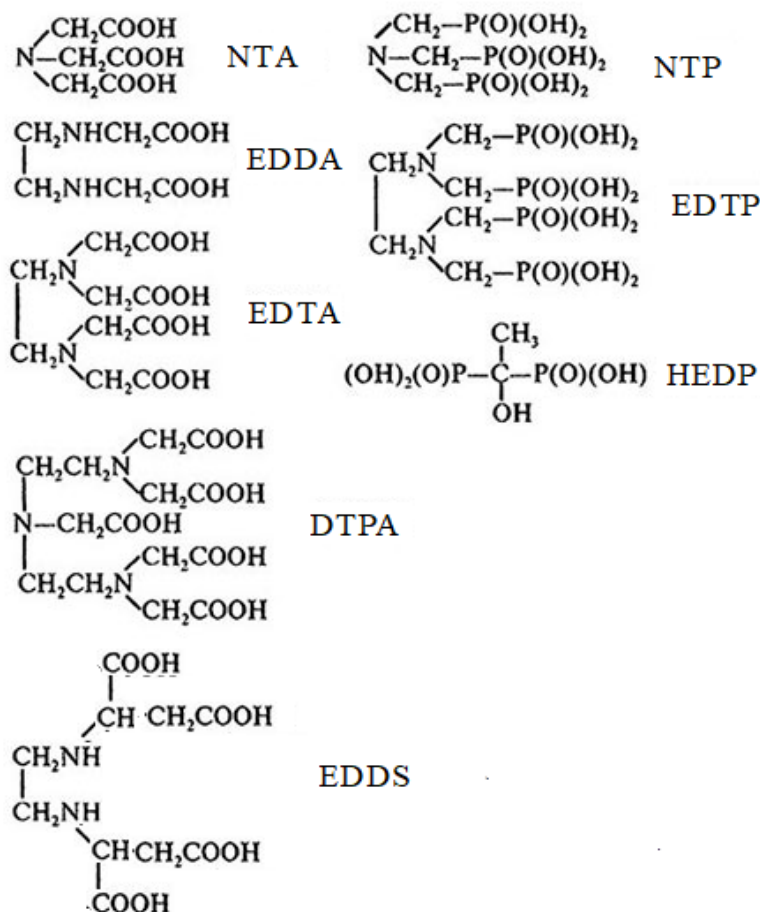


Fig. 6 - Structural formulas of some complexones.

Table 3.

Chelating agents.

Abbreviation	The name of the complexones	Formula
EDTA	Ethylenediaminetetraacetic acid	$C_{10}H_{16}O_8N_2$
DTPA	Diethylenetriaminepentaacetic acid	$C_{14}H_{23}O_{10}N_3$
CDTA	Cyclohexane Tetraacetic acid	$C_{14}H_{22}O_8N_2$
EDDHA	Ethylenediamine-Q-hydroxyphenylacetic acid	$C_{18}H_{20}O_6N_2$
HEDTA	Hydroxyethylenediaminetriacetic acid	$C_{10}H_{18}O_7N_2$
EDDS	Ethylenediaminedisuccinic acid	$C_{10}H_{16}O_8N_2$
NTA	Nitrilotriacetic acid	$C_6H_9O_6N$
EGTA	Ethyleneglyco-bis(2-aminoethylether)tetraacetic acid	$C_{14}H_{24}O_{10}N_2$
HEDP	Hydroxyethylenediphosphonic acid	$C_2H_8O_7P_2$
NTP	Nitrilotrimethylphosphonic acid	$C_3H_{12}NO_9P_3$
EDTP	Ethylenediaminetetraphosphonic acid	
CIT	Citric acid	$C_6H_8O_7$
OX	Oxalic acid	$C_2H_2O_4$

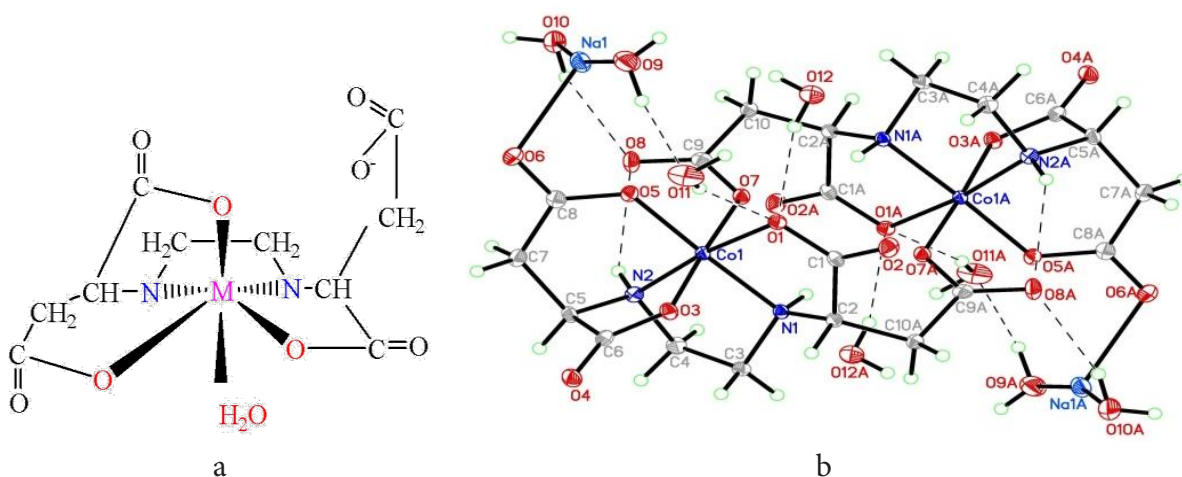


Fig. 7 – General structure (a) and a fragment of molecular structure (b) of transition metal complexes with EDDS [51].

An organic molecule seems to capture metal in a «claw», and when in contact with a plant, the cell membrane recognizes this complex as a substance related to biological structures, and

further the metal ion is absorbed by the plant, and the chelant breaks down into simpler substances (Fig. 8) [3, 49, 53].

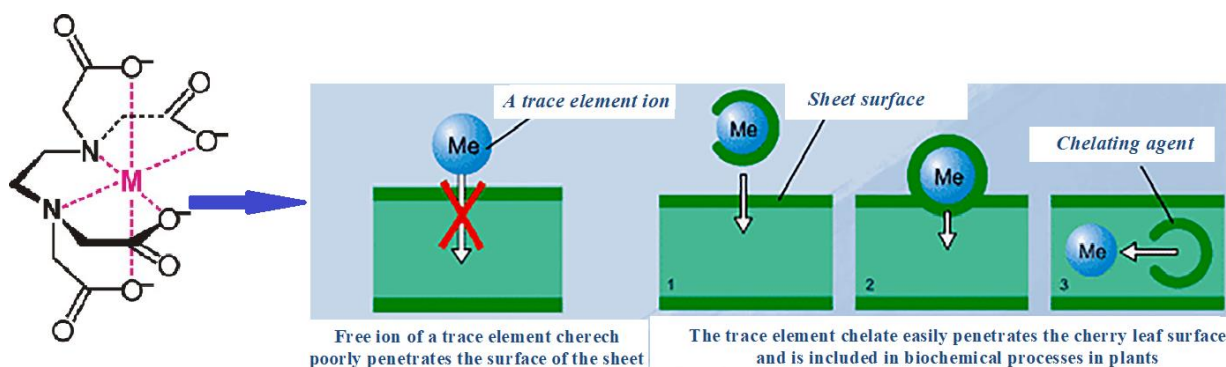


Fig. 8 – The structure of the chelate of a microelement and the action of a chelated microfertilizer on plant leaf rotation.

The complexonates of microelements have a number of valuable properties: they are non-toxic, dissolve well enough in water, have high stability in a wide pH range, and are not destroyed by microorganisms [3, 4, 6]. It is in complexonates that the microelement is transferred into a mobile, biologically active form. The chelate serves to protect the metal ion, prevents it from reacting with the environment and keeps it in a highly soluble form that can be absorbed by plants, even at a pH that naturally leads to their deposition.

The difference between the two forms of microelements (inorganic salts and chelates) is as follows:

- trace elements in the form of inorganic salts work satisfactorily only in acidic soils (pH up to 6). In soils close to neutral, their effectiveness decreases tenfold. In neutral, weakly alkaline and carbonate soils, inorganic salts cannot retain microelements in a water-soluble form available to plants and their efficiency approaches zero, i.e. they change to poorly soluble forms (hydroxides, carbonates) and become unavailable to plants;

- complex ions are stable in all types of soils, and there are no restrictions on soil pH for them;

- microelement complexes are much more effective than ordinary salts, and accordingly their consumption is less. This form of microelements can be used, figuratively speaking, in homeopathic doses, that is, as a prophylactic without even taking into account the composition of the soil and without causing any harm to nature [53].

Among the listed chelants, the most stable complexes are formed by polyaminopolycarboxylic acids (EDDS, EDTA, DTPA, CDTA, EDDHA), which have a high specificity for the iron ion Fe^{3+} at a certain pH. When increasing the pH, the order of stability of the complexes decreases as follows: $\text{EDDHA} > \text{DTPA} > \text{CDTA} > \text{EDTA} > \text{EDDS}$ (Fig. 9) [3]. It should be noted that EDDHA has a high selectivity for Fe^{3+} in a wide pH range (from 4 to 9), but, unfortunately, this effective chelant forms stable complexes only with iron, and the stability of complexes with other necessary microelements (Mn, Cu, Zn, Co) is significantly lower [55]. Therefore, in the modern practice of creating chelated microfertilizers, the EDDHA complex is used extremely rarely, although it is allowed by the European Union Directive EU 2003/2003 of October 13, 2003 for the production of mineral fertilizers.

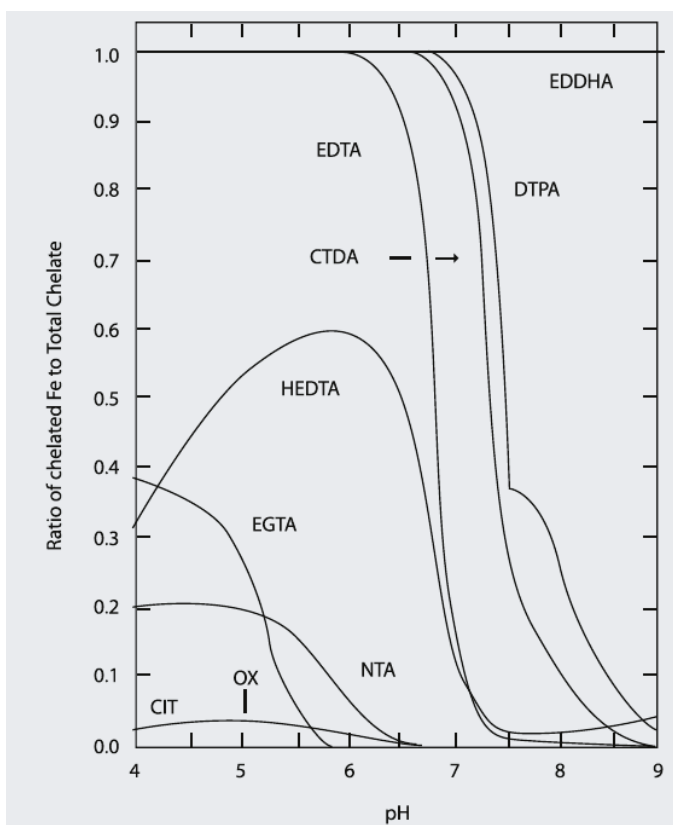


Fig. 8 – Comparison of Fe-chelate stabilities in soil solution [3].

There are various factors affecting the stability of metal chelates, which are primarily related to the nature of metals and the nature of the chelating agent (ligand). The influence of metal ions on the stability of chelates is manifested as follows: at the same degree of oxidation for metal ions of the same family (for example, 3d, alkaline earth elements), the stability of complexes increases with a decrease in the ionic radius. So for Ca(II) complexes $\lg K_{st}$ is higher than for the corresponding strontium complex. For the same metal, as the ion charge increases, the stability constant increases (for example, Fe³⁺ chelates are more stable than Fe²⁺ in most cases). And finally, stability de-

pends on the electronegativity of the metal ion and increases as follows: (eV) Cu (1.9) > Fe (1.8) > Zn (1.6) > Mn (1.5) > Ca (1.0), which makes it possible to create a stronger covalent bond.

The effect of stabilization of the complex due to the chelating agent depends on the structure of the ligand (stability increases with the formation of a larger number of metallo-cycles between the metal ion and the chelating agent), the affinity of cations to the donor atoms of the ligand (for example, for a zinc ion, when coordination bonds with donor atoms are formed, stability changes in the series S > N > O, while for Ca ions there is no signi-

ficant difference between these three donors). The stability of the complexes is significantly affected by the steric effect. When the atoms are too close to each other, energy is wasted due to overlapping electron clouds (Pauli – Born repulsion), and this can affect the desired shape of the molecule (conformation) and reactivity. And different conformations in space have different levels of stability. Complexes that have a high entropy are more stable, since the most stable energy state is achieved in them. For example, for ethylene diamine tetraacetates of various metals, the entropy ($\Delta S^{25^\circ\text{C}}$) changes in the following order: $+55 (\text{Cu}^{2+}) = +55 (\text{Zn}^{2+}) > +42 (\text{Cu}^{2+}) > +41 (\text{Mn}^{2+}) > +32 (\text{Mg}^{2+})$.

Among complexones that contain carboxyl groups, DTPA is the most optimal, which allows the use of complexones (especially iron) on carbonate soils in a wide pH range (even at pH above 8), where other complexones are ineffective. Although, it should be noted that currently microfertilizers based on EDTA are produced in the largest quantities, which is primarily due to its sufficient availability and relatively low cost.

Currently, the vast majority of chelated microfertilizer preparations are based on complexes of two complexones – ethylenediamine-tetraacetic acid and hydroxyethylenediphosphonic acid. The leadership of these chelants is due, first of all, to their unique properties (the possibility of forming complexes with almost all metals of the Periodic System) in combination with a well-developed theoretical and experimental base and, of course, economic feasibility of use. Chelates are produced on the basis of EDTA, which can be used on soils with a pH of less than 8, and for each microelement, stable compounds can be formed only at certain pH values (for example, an iron complex

with EDTA is effective in combating chlorosis only on moderately acidic soils; in an alkaline medium it is unstable. It should be noted several characteristic features of complexes with EDTA: complexes with molybdenum are relatively weak, they decompose in an alkaline environment; Ca and Mg chelates are soluble, but less stable compared to other trace elements; no complexes are formed with boron). In addition, chelates with EDTA are decomposed by soil microorganisms, which leads to the transition of trace elements to an insoluble form. These drugs exhibit antiviral activity.

Of the complexones containing phosphonic groups, HEDP is the most promising. On its basis, all individual metal complexonates used in agriculture, as well as compositions of various compositions and ratios, can be obtained. In its structure, it is closest to natural compounds based on polyphosphates (during its decomposition, chemical compounds are formed that are easily absorbed by plants). Chelates based on it can be used on soils with a pH of 4.5–11. A distinctive feature of this chelating agent is that, unlike EDTA, it can form stable complexes with Mo and B. However, it is a very weak chelating agent for iron, copper, and zinc. In the nutrient solution or root zone, these ions are easily replaced by calcium and their effectiveness is significantly reduced. HEDP is resistant to the action of soil microorganisms. The conditions of solubility of HEDP complexes, which are strictly differentiated depending on the complexing metal, make it possible to obtain microfertilizers of prolonged action. The specificity of the interaction of OEDP with calcium ions allows changing the physicochemical and granulometric properties of various mineral fertilizers. It should be noted that the use of HEDP-based chelates in

working solutions on very hard natural waters is unacceptable, however, acidification eliminates this drawback. In addition, HEDP prevents the formation of poorly soluble salts in nozzles, pipelines of nutrient systems and is a growth regulator.

The formation of stable complexes of metals with HEDP can be explained by the formation of chelate structures due to the bidentate coordination of the ligand by two oxygen atoms of phosphonic groups to the cation. At the same time, stable eight-membered cycles are formed, which can be strengthened by intramolecular bonds with the participation of water molecules, formed in the case of the interaction of a metal cation with the oxygen atoms of two phosphate groups at the same time, which can be strengthened by intramolecular bonds with the participation of water molecules:



Hydroxyethylidenediphosphonic acid is close in its structure to natural compounds based on polyphosphates (its decomposition produces chemical compounds easily digested by plants).

Other complexones are also used as chelating agents, for example, ethylenediamine (2-hydroxy-4-methylphenyl)acetic acid. Chelates based on it can be used in pH ranges from 3.5 to 11.0. However, the cost of this highly effective agent is quite significant. The issues of the use of 3-d metal complexes based on ethylenediaminedisuccinic acid are covered quite widely in the literature. These complexes are very stable ($\lg K_{st} \sim 13-18$) in a wide pH range (3–10) and are biologically active, non-toxic and environmentally friendly compounds [56, 57]. The type of chelating agent strongly affects

the efficiency of the fertilizer and the degree of assimilation of trace elements by the plant: chelates based on lignins are absorbed 4 times better, those based on citrates 6 times better, and those based on classical aminopolycarboxylates and/or polyphosphonates (EDTA, HEDP, DTPA) – in 8–10 times better than traditional inorganic fertilizers [58]. In chelated microfertilizers based on traditional complexones such as EDTA, DTPA, NTA, HEDP, the active component is only the ion of a biologically active trace element, and the organic part of the compounds performs only a transport function – diffuse delivery of trace elements to plants. In complexes based on EDDS, the chelant not only delivers the trace element, but also has a biological activity itself. Upon entering to a living organism, the organic part of ethylene diamine disuccinates under the influence of sunlight or UV radiation breaks down into essential amino acids (arginine, leucine, isoleucine, valine, histidine, asparagine, alanine), which are present in the living organism as components of the metabolic chain (Fig. 9, table 4) [59–61].

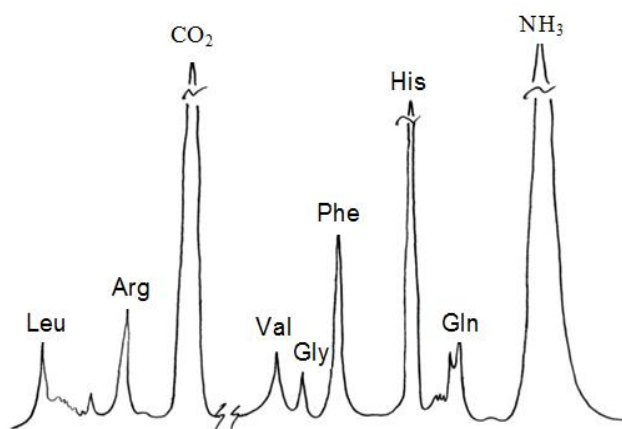


Fig. 9 – Chromatogram of photolysis products of Fe^{III} EDDS model solutions ($C=1 \cdot 10^{-3}$ mol/l) after irradiation $\lambda=345$ nm [60, 61].

Table 4.

Products of the photochemical decomposition of Fe(III) and Mn(II) complexonates with ethylenediaminedisuccinic acid.

FeEDDS	MnEDDS
NH ₃ – 68%	NH ₃ – 89%
CO ₂ – 82%	CO ₂ – 68%
–	Alanin (Ala) – 0,35%
Arginine (Arg) – 6,3%	Arginine (Arg) – 3,89%
Asparagine (Asp) – 1,9%	Asparagine (Asp) – 1,8%
Valine (Val) – 0,72%	–
Histidine (His) – 13,9%	Histidine (His) – 9,8%
Isoleucine (Ile) – 0,76%	Isoleucine (Ile) – 0,87%
Leucine (Leu) – 1,4%	Leucine (Leu) – 2,7%
Glutamine (Gln) – 1,34%	–
Phenylalanine (Phe) – 11,3%	–

Depending on the 3d-metal, a different set of essential amino acids is formed when the complexes decompose, which is obviously associated with the different nature of the metal and the stability of the complexes. But the main decomposition products are ammonia and CO₂.

The given data show that compounds, the cation of which can change the valence state, undergo photochemical decomposition in solution. The photodecomposition of complexes is accompanied, first of all, by decarboxylation processes with release of free CO₂, as well as ammonia. The depth of decomposition increases with increasing pH and the intensity of irradiation. Since the final products of the photolysis of complexonates are natural amino acids containing residues characteristic of the EDDS molecule, it can be assumed that the photodecomposition is accompanied not only by the breaking of the bond in the original

EDDS molecule, but also by the recombination of the emerging intermediate products.

The question of the important role of photochemical redox reactions of iron-containing chelates (the transition of Fe(III) to Fe(II)) is discussed in [62]. For the implementation of metabolic processes in plants, a divalent form of iron is needed. The key value of Fe(II) is determined, on the one hand, by the better solubility of its mineral salts compared to Fe(III), and, on the other hand, by the lower stability of Fe(II)-chelates, which facilitates the release of iron from transport forms and its further incorporation into metabolism. The photoreduction of Fe(III) to Fe(II) occurs under the action of optical radiation with wavelengths less than 420 nm. Optical radiation with a wavelength distribution in the range of 350–700 nm is able to penetrate the green leaf and cause photoreduction of Fe (III) in the nutrient solution. This process occurs both with direct irradiation of

solutions and with their illumination through leaves affected by chlorosis. With the exclusion of the ultraviolet part from the composition of optical irradiation, the photoreduction of Fe (III) is suppressed. The stimulating effect of UV radiation on the reduction of Fe(III) and the synthesis of chlorophyll in leaves was found in experiments with soybean plants, in which, under the influence of UV rays, physiological effects were enhanced and accompanied by an increase in the amount of chlorophyll and carotenoids.

The mechanism of photolysis of carboxyl-containing chelates of iron and other trace elements (Mn, Co) consists in the elimination of the CO₂ molecule and the consequent reduction of the chelate cycle. During photolysis, intermediate products with metal-carbon bonds are formed. These products are thermally un-

stable and form metal ions as well as ligand radicals. For example, the photodecomposition of Fe-chelates of citric or tartaric acids is accompanied by the formation of numerous intermediate compounds, and the end products of decomposition are acetone and carbon dioxide. During the photodecomposition of EDTA, the following products have been identified: carbon dioxide, formaldehyde, ethylenediaminetriacetate, ethylenediaminediacetate ions.

In [61], based on the results of mass spectrometry of metal complexes with ethylenediaminediansuccinic acid, it was established that the decomposition of the compounds is accompanied by the breaking of the C–N bond and intramolecular rearrangement along the labile bonds of the ethylene bridge with the formation of certain amino acid radicals or amino acids themselves. (Table 5).

Table 5.

Ratio of the mass to the charge of fragments and their interpretation in the mass spectra of Fe (III) and Mn(II) complexes with EDDS.

m/z			Fragment	Interpretation
EDDS	FeEDDS	MnEDDS		
55	64	–	-NH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -NH ₂ -	Ethylenediamine / Ethylenediamine radical
69	69	69	-HC-NH-(CH ₂) ₂ -NH-	Fragment EDDS
–	75	75	-NH-CH-COOH	Glycine
86	84	84	-NH-CH-(COOH)-CH ₂ -	α- Alanin
96	98	96	-NH-CH(CO-)CH ₂ -CO-	Asparagine fragment
101	–	–	-CH ₂ -CH ₂ -CH(NH)COOH	Aminobutyric acid
112	112	112	-CH(COO-)CH-COO-	Succinic acid radical
–	121	–	HOOC-CH ₂ -CH ₂ -COOH	Succinic acid
–	130	–	-NH-CH(COOH)-CH ₂ -COOH	β-Asparagine
–	149	–	HOOC-(CH ₂) ₂ -CH(COOH)NH ₂	Glutamic acid
158	–	–	HOOC-CH ₂ -CH(COOH)NH-(CH ₂) ₂ -	–
296	296	–		EDDS

Compared to the mass spectra of pure EDDS, a larger set of decay products is observed in the complexes, because the attachment of a metal to the complex one weakens the carbon-nitrogen bond due to the coordination of the cation of amino groups and increases the mobility of the asparagine fragment of EDDS. The decomposition products of ethylenediaminesuccinic acid and its complexes are mainly natural compounds, which determines the environmental safety and biological activity of both EDDS itself and its complexes with microelements.

The study of the stimulating effect of the FeEDDS complex compared to the effect of the natural growth stimulator heteroauxin (HA) on the growth processes of corn showed that under the influence of the complex, the length of the leaf and root increases by ~ 45%, while heteroauxin increases these indicators by ~ 38% [61]. In this case, the stimulation by FeEDDS is more significant than that by NA precisely on the leaves, which are the surface part of the plant. Presumably, in this case, the photodestruction of the complexonate under the action of natural light is more pronounced.

Under the influence of the FeEDDS complex, the content and heterogeneity of free amino acids (alanine, asparagine, glutamine, glycine, threonine, serine, tyrosine, etc.) in plants increases (Table 6). In general, the total amount of amino acids under the action of the complexing agent increases sharply, in addition, there is an increase in the heterogeneity of free amino acids.

Also, a distinction of their qualitative composition under the conditions of stimulation from that under the conditions of inhibition is the absence of an increase in the «non-damaging» osmolyte of the cell, while its significant accumulation is observed under saline condi-

tions. This is due to the fact that this is how the plant reacts to stressful conditions for it, when growth processes are inhibited. In addition, this is explained by the different compartmentalization of the enzymes for the synthesis and breakdown of proline located in mitochondria. Under saline conditions, the proportion of proline in mitochondrial membranes decreases and, therefore, its decomposition cannot occur.

Table 6.

The content of amino acids in the leaves of corn seedlings.

Amino acid	Control	Experiment
Alanine	12,20	15,8
Methionine	3,12	0,97
Valin	4,63	1,45
Leucine	6,04	4,53
Isoleucine	5,26	5,34
Proline	8,78	7,35
Threonine	–	3,27
Serin	–	2,44
γ-Aminobutyric acid	7,39	7,68
Arginine	2,39	3,33
Glutamine	4,06	5,55
Asparagine	30,88	33,77
Glycine	2,49	24,01
Lysine	2,45	2,26
Tyrosine	–	1,74
Phenylalanine	–	5,43
Histidine	–	1,66
Amount, %	0,19	0,39

Based on the results obtained, taking into account the data of [63, 64], an assumption was made about the mechanism of action of FeEDDS complexonate in plants.

The tricarboxylic acid cycle (TCAC) is a key step in the respiration of all cells that use oxygen, the intersection point of many metabolic pathways in the body, an intermediate step between glycolysis and the electron transport chain. In addition to a significant energy role, the cycle also performs a significant plastic function, that is, it is an important source of precursor molecules, from which, in the course of other biochemical transformations, such important compounds for cell life as amino acids, carbohydrates, fatty acids, etc. are synthesized. The tricarboxylic acid cycle includes 8 main stages, including the

oxidation of isocitrate to α -ketoglutarate, the oxidation of α -ketoglutarate to succinyl-CoA, the conversion of succinyl-CoA to succinate. It was shown in [63] that the amino acids histidine, proline, arginine, glutamine, and glutamate can be converted into α -ketoglutarate and restore its concentration; isoleucine, valine, methionine, tryptophan - into succinyl-CoA, aspartate, phenylalanine and tyrosine into fumarate; aspartate and asparagine to oxaloacetate. The amino acids alanine, serine, threonine, cysteine and glycine can be converted into pyruvate, which is necessary for the tricarboxylic acid cycle (Fig. 10).

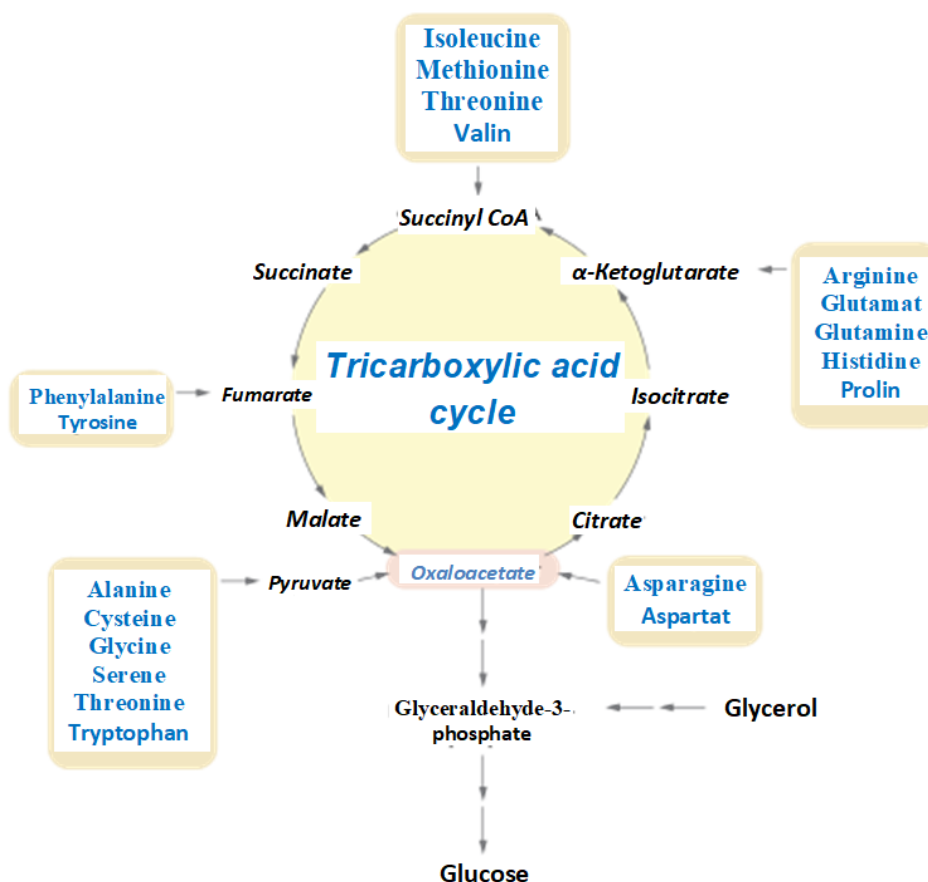


Fig. 10 – Scheme of the inclusion of amino acids in the tricarboxylic acid cycle [63].

In plants, during the glyoxylate cycle, acetyl-CoA is converted into succinate, which is further involved in biosynthetic processes [64].

The increase in the pool of free amino acids in plants under the influence of FeEDDS occurs due to a significant increase in the content of glutamine – one of the main transport forms of nitrogen. As is known that glutamine in the

plant is formed from α -ketoglutarate (Fig. 11). The FeEDDS complex includes two succinate fragments. Therefore, it can be assumed that these succinate residues are included in the tricarboxylic acid cycle, going the path to α -ketoglutarate and, thus, accelerate the main substrate- and energy-providing process of the TCAC.

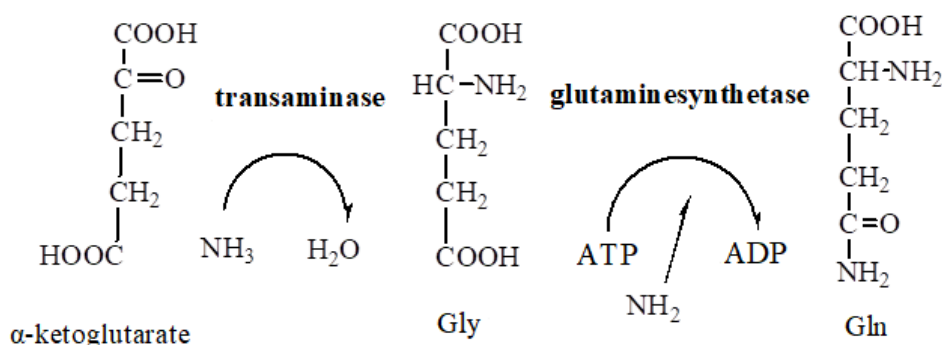


Fig. 11 – Formation of glutamine in a plant cell.

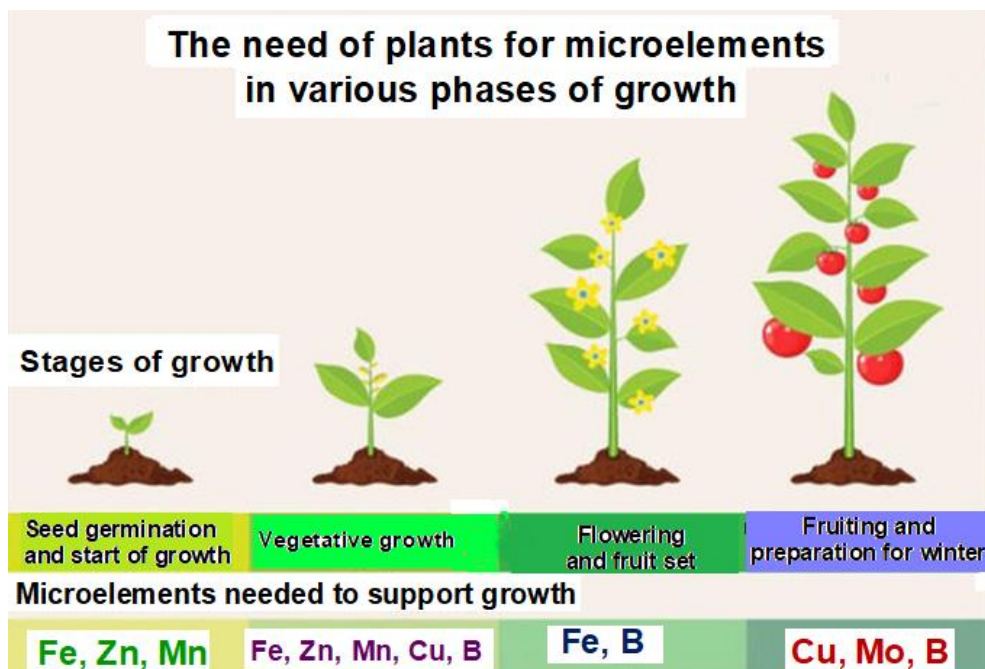


Fig.12 – The need of plants for microelements in various phases of growth.

It is also possible that metal complexes with EDDS somehow activate the path of tryptophan synthesis or are directly included in this path, and tryptophan is a precursor of auxin – a plant growth hormone.

APPLICATION OF COMPLEXONATES OF MICROELEMENTS IN PLANT BREEDING. The use of chelate microelements based on complexonates is very wide, since they allow providing plants with the necessary microelements by converting ME into a mobile biologically active form not only in plants, but also in the soil. Metal complexonates used as microfertilizers are the most effective form of micronutrients and a means of regulating the production process of agricultural crops, both during seed treatment before sowing and during root and foliar top dressing [65]. With their help, you can easily correct nutritional deficiencies that occur as the plant develops

(Fig. 12). Especially valuable is the use of chelates at an early stage of development, when the root system is not yet well formed. In the flowering stage, the use of foliar dressings with chelates increases the number of ovaries, and fruit processing increases their sugar content.

Chelates are compatible with insecticides and pesticides and when used together reduce plant stress due to the application of pesticides.

Microelements in chelated form, enhance plant immunity and serve as a prophylactic against fungal and viral diseases.

In complexonates organic acid significantly increases the solubility of the microelement ion in solution; transports the microelement ion into the plant organism; protects the microelement ion from transformations of physical and chemical nature; promotes the rapid involvement of microelement ion in biochemical processes in the plant organism (Fig.13) [3].

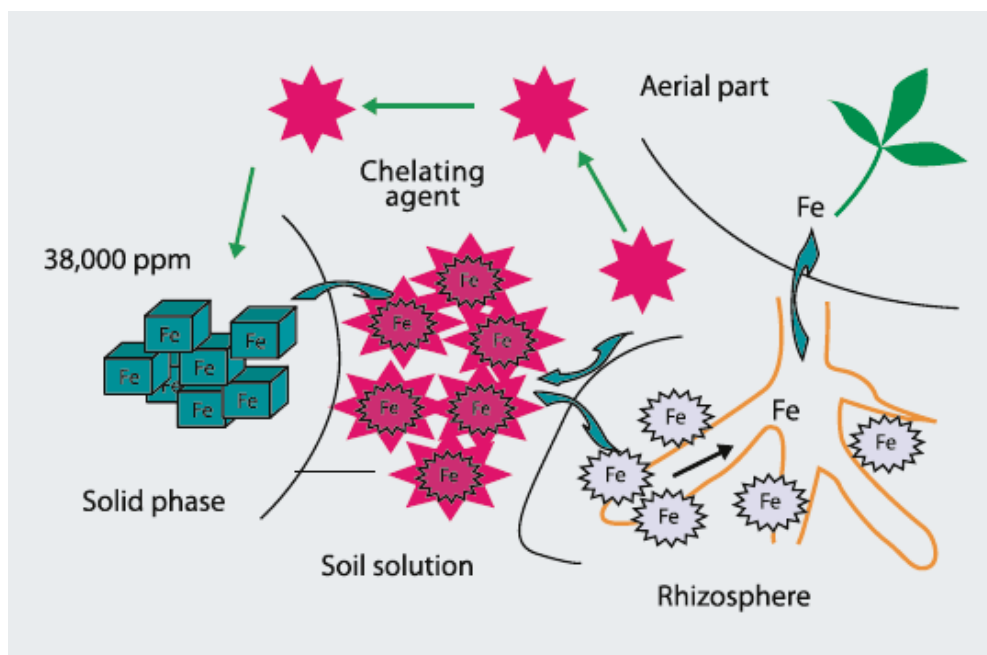


Fig. 13 – Mechanism of metal (Fe) release from chelating agent [3].

The main role of chelates is to keep the metal cations in solution so they can diffuse through the soil to the roots. This is done through the formation of a chelate "ring" around the metal cation, which protects the metal from interaction with other inorganic compounds. Upon reaching the plant root, the metal cation either splits out from the chelate and diffuses into the root membrane, or the entire metal chelate complex is absorbed into the root and then decomposes, releasing the metal. Both cases result in the extraction of the metal up the root, and the chelate is returned to the soil solution for binding other metals.

Applying to the soil and spraying with solutions of complexonates of microelements have a positive effect on the yield of many crops [66–77]. For example, treatment with manganese, iron, copper, etc. Complexonates on based EDTA and DTPA, of the seeds of cereal, industrial, grain crops (buckwheat, oats, barley, rye, flax) lead to a change in the terms of plant vegetation, accelerates the germination of these crops, and increases their yield. In [77] the effect of chelate compounds of zinc, copper, manganese and iron with HEDP on the yield of spring rapeseed, white lupine and oats was studied. For comparison, traditional forms of trace elements were used – vitriol of the corresponding metals. It was found that the chelated forms of microelements had an advantage over their salt counterparts, providing a biomass yield of rapeseed pods higher than the best of the options using sulfate for zinc by 56%, for copper – 38%, for manganese – 42%, as well as an increase in oat grain by 18%. % when using iron. Also, the individual characteristics of plants in relation to the studied microelements were revealed. Thus, the treatment of spring rapeseed with chelates containing zinc and

copper contributed to the greater development of generative organs. In [73], a heterometallic complex of magnesium and germanium^{IV} based on HEDP – $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]_3[\text{Ge}_6(\mu\text{-OH})_6(\mu\text{-HEDP})_6]\cdot 20\text{H}_2\text{O}$ – was used for the pre-sowing treatment of winter wheat seeds. It has been proven that the compound increases the field germination of wheat by 75%. In addition, intensive growth of ground mass (17 cm) and primary root system (7.5 cm) was observed in the plants. These indicators are significantly higher compared to the control and standard – complex fertilizer Novalon.

During clonal micropropagation of the gooseberry cultivar at the stage of rhizogenesis, the efficiency of modification of media with mineral salts according to Quoirin-Lepoivre (QL) was shown by replacing iron, which is standardly used in the form of $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ together with Na_2EDTA , with chelated forms with carboxyl-containing ligands Fe(III)-EDTA and Fe(III)-DTPA and the organophosphate complexone Fe(II)-HEDP. On the 45th and 60th days of subculturing, the distribution in descending order of the impact of chelate iron compounds on the rooting rate of the studied gooseberry plants was as follows: Fe(III)-EDTA > Fe(III)-DTPA > Fe(II)-HEDP > Fe(III)-EDDHA > Fe(III)-HEDP. On the 60th day of subculturing in the best variants of the experiment, the rooting rate of gooseberry microcuttings of cultivar Pink-2 was 86.7–100% compared to 60% in the control variant [74].

The effect of organic (Fe-EDTA and Fe-EDDHA) and inorganic (FeCl_3) iron substances on the rooting of the rootstock GF-677 (*Prunus amygdalus* × *Prunus persica* – hybrid of peach and almond) in vitro was studied. Full rooting (100 %) was observed in explants nourished with Fe-EDDHA, while less

rooting was found in the absence of iron or in the presence of FeCl_3 . On the contrary, no root formation was observed in explants nourished with Fe-EDTA, which showed extremely lower chlorophyll and high iron contents at the end of the experiment [71].

Complexes of 3d-metals with EDDS are environmentally safe biostimulants and positively affect the yield of plants (apple trees, strawberries, legumes, cabbage, buckwheat, alfalfa, etc.) [72, 74–77]. Fe[S,S']-EDDS was evaluated as an iron-containing fertilizer in growing calendula [78]. It has been shown that FeEDDS complexes are a suitable source of Fe for the production of marigolds and, most likely, other horticultural crops. Iron sources (FeEDDS, FeEDTA, FeDTPA, FeEDDHA, and FeSO_4) did not affect marigold leaf count, plant height, dry weight, or leaf greenness, and there was no evidence of bronze spotting or micronutrient toxicity syndrome. At the same time, all the main indicators of the development of calendula leaves when using chelate complexes and ferrous sulfate did not differ much and were sufficient for normal growth. However, obtaining concentrated initial solutions of fertilizers with non-chelate microfertilizers turned out to be practically impossible due to the low solubility of the iron salt. Therefore, APCA complexones (chelates) are necessary to maintain the solubility of this metal. And the best fertilizer to use are FeEDDS/EDDS chelates.

In [79], it was established that no negative consequences are observed when using FeEDDS on peat soils to increase the yield of fruit and vegetable crops. The work [80] compared the mobility, leaching and availability of ions of zinc when using its various complexones (ZnHEDTA , ZnEDDHA , ZnEDTA , Zn(S,S)EDDS) on haricot bean. It was estab-

lished that the maximum concentration of zinc in soil leachate was 65 mg/l for Zn(S,S)EDDS when 10 mg of Zn was applied per 1 kg of soil. At the same time, the pH of the calcareous soil increased significantly over the course of the experiment.

The effect of presowing treatment of spinach seeds with compounds containing complexones (EDDS, IDS), as well as their complexones with magnesium and zinc, on the content of chlorophylls and carotenoids in plant leaves was studied. The effect of complexones was studied in combination with the exposure of seeds to a weak constant magnetic field. An increase in the content of pigments, participants in the process of photosynthesis, was recorded in spinach plants [81]. In the presence of 50 $\mu\text{mol/L}$ Cu, the addition of edds increased the growth of shoots and roots and decreased the relative loss of electrolyte from the root cells of chrysanthemum (*Chrysanthemum coronarium* L.), which led to an increase in the accumulation of copper in plant shoots [82].

The results of studies of the effect of EDDS and its complexes with boron showed a significant efficiency of using borate complexes in comparison with the traditional boron microfertilizer H_3BO_3 as stimulators of soil biological activity and photosynthetic processes in order to obtain an optimal yield of table beet root crops [83]. It has been proven that EDDIAC has a pronounced antimicrobial effect, and B-EDDS stimulates the microflora. Treatment with B-EDDS solution caused an increase in leaf weight by 19% and in root crops by 37%. The effect of boron compounds on the germination, biomass, and pigment composition of seedlings of flax, wheat, and Kalanchoe pinnate, as well as on the nutrient content of Jerusalem artichoke tubers, was studied [84]. Seed

germination in a solution of boroethylenediamine disuccinate significantly increased the level of chlorophyll content of flax seedlings. Treatment with boric acid and free ligand EDDS also caused some increase in biologically active substances. Apparently, not only boron, but also EDDS is included in the metabolic processes of the plant as an additional source of organic carbon and amine nitrogen. The obtained data showed that the EDDS borate complex turned out to be a more effective fertilizer for the plant than boric acid or EDDS alone. The use of B-EDDS significantly increased the level of chlorophyll in the leaves and seedlings of wheat, of sugars and pectin in the leaves of Kalanchoe, inulin and fructose in Jerusalem artichoke tubers. Some addition of biologically active substances was also caused by treatment with boric acid and a free ligand. Apparently, not only boron, but also complexone is included in the metabolic processes of the plant as an additional source of organic carbon. At the same time, as part of the complex, both components of the test preparation are more accessible to plants than each separately.

Employees of the V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine have worked, for a number of years to create new chelate forms of microfertilizers based on complexes of Mn(II), Fe(III), Co(II), Cu(II), Zn(II) with EDDS [61, 72, 75, 76, 85–88]. The effect of complexonates on increasing the yield of fodder (rapeseed, clover, sweet clover, lupine, etc.), technical (alfalfa, buckwheat, corn), vegetable (beets, tomatoes, cabbage) crops, grapes, flowers was studied in a field experiment in different regions of Ukraine. Plants were treated during the period of budding by foliar feeding or pre-sowing treatment of grains

with aqueous solutions of preparations with a metal concentration of 0.05 wt.%. It has been established that under the action of complexonates, the yield of plants increases (15–50%), the quality of the fodder mass and grain improves (the content of sugar, fiber, fats and proteins increases). In grape berries, sugar content increases by 10–12%, and in leaves – the content of chlorophylls and carotenoids increases by 59% and 30%, respectively). The use of preparations on flowers significantly increases the number of productive stems: by 22% for carnations and by 42% for roses. In addition, for roses, an improvement in the elitism of the variety was noted – an increase and compaction of buds. In addition to growth-stimulating copper complexes, they exhibit a pronounced fungicidal effect.

The addition of a second biologically active ligand (citric, tartaric acids, thiourea) or metal to ethylenediamine disuccinates made it possible to increase the biological activity of the complexes. For example, when grapes were treated with the heterometallic complex, FeCuEDDS, increased by 7% compared to FeEDDS with monometallic iron complexonate. In that case, the absolute content of chlorophylls and carotenoids increased by 79% and 37% for the monometal complex and by 93% and 48% for the heterometallic complex [87].

On the crops of oats and various herbs (natural meadow grasses), the heterometallic complex CuCoEDDS was tested, which increased the yield of plants by 23% and 13% respectively. Also, in plants, the amount of microelements increases greatly: Cu^{2+} and Co^{2+} (by 38%), crude fat, protein and cellulose (~ 80%) [61]. When lupine and rapeseed plants are treated with solutions of the MnZnEDDS complex, the yield of both crops increases by

20% compared to MnEDDS and ZnEDDS. The content of protein, crude fat and gluten, sugars increases in plant grains (Table 7). At the same time, the efficiency of microelements contained in complexonates is much higher (especially in the case of MnZnEDDS) than when using aqueous solutions of inorganic salts [88, 89].

Mixed-ligand ethylenediaminedisuccinate complexes of iron and copper with hydroxy acids and thiourea (THIO) also increase the yield and quality of grapes, barley, tomatoes, and peas compared to their monoligand counterparts. At the same time, under the action of CuEDDSTHIO, the number of pea plants affected by root rot decreased by 6.2% [61].

Table 7.

Influence of foliar application of the complexes MnEDDS, ZnEDDS, MnEDDS on the accumulation of some metabolites in rape straw and grain.

Option	Crude protein, g/kg		Crude fat, g/kg		Raw gluten, g/kg		Sugar, g/kg	
	straw	grain	straw	grain	straw	grain	straw	grain
control	18,4	169	6,3	353	25,4	109	16,3	35,4
MnSO ₄	17,7	179	6,2	374	24,7	95	15,5	37,6
ZnSO ₄	20,4	182	6,6	330	23,8	121	17,2	33,7
MnEDDS	20,0	178	6,6	376	25,7	122	16,9	37,7
ZnEDDS	21,7	175	6,8	342	27,9	128	17,2	38,8
MnZnEDDS	22,6	190	6,8	390	28,6	129	18,0	40,2

It is promising to use 3d-metal complexonates for the treatment of carbonate chlorosis in grapes and fruit and berry crops. The calcareous chlorosis of plants thrives on carbonate soils, which contain from 10 to 50% and more carbonates [80]. In such soils at low pH, the plants are lacking iron and cannot form chlorophyll. However, any soil always contains enough iron. The reason lies in the alkaline reaction of the soil, because there is too much lime, due to which iron is in an insoluble and hence, in an inaccessible form. Due to the lack of access to the plant organism, as well as the partial immobilization of iron already present in its tissues, a situation of deficiency of iron is created. In addition, chlorosis can be caused by the presence of high concentrations of metals such as Mn, Cu, Zn, Co, Ni or Cd, which can

compete with Fe on the level of absorption by plants. The external manifestation of the physiological changes caused by iron deficiency is chlorosis of leaves - a change in the color of leaves due to a decrease in the content of chlorophyll in them. When photosynthesis and respiration are impaired and weakened as a result of the insufficient formation of organic substances from which the plant's body is built, and the lack of organic reserves, a general metabolic disorder occurs. Therefore, with an acute lack of iron, the death of plants inevitably occurs. To protect against chlorosis caused by iron deficiency on carbonate soils, preparations containing iron in the form of complexonates are used [80–82]. The accepted mechanism for the treatment of iron chlorosis with iron chelates involves the enzymatic reduction of Fe³⁺

to Fe^{2+} by the chelate of Fe(III) reductase. The result of this transformation is the release of Fe^{2+} , which is absorbed by the roots, forming a free ligand molecule during the process.

The effectiveness of iron chelate in solving the problem of chlorosis depends on several factors. The first is the ability of the organic compound to efficiently chelate Fe^{3+} and other metals present in soils (Ca^{2+} , Mg^{2+} and Cu^{2+}). Copper is normally present in soils in low concentrations, but becomes a major competitor to Fe^{3+} due to its ability to be chelated by amino acids. The second factor is the ability of plant roots to remove Fe^{3+} from the chelating agent. This ability is affected by the stability of Fe^{3+} and Fe^{2+} chelates. To predict the reactivity of iron chelates in plants and their effectiveness as chlorosis correctors, it is necessary to know the nature of the complexone and the stability of their complexes with iron, as well as to take into account their photochemical activity. In a series of polyaminocarboxylic complexes, stability increases in the order: $\text{FeNTA} \rightarrow \text{FeEDDHA} \rightarrow \text{FeEDDS} \rightarrow \text{FeEDTA} \rightarrow \text{FeDTPA}$. Therefore, the antichlorosis effect of more stable complexes is more effective than that of medium-resistant chelates, and even more so of phosphonic complexes, which do not affect the synthesis of chlorophyll in iron-deficient leaves. Obviously, when phosphonic Fe-chelates are applied to the leaf surface, their photochemical inertness prevents the formation of biologically active Fe(II) forms. In turn, the differences in the physiological action between the photochemically active groups of moderately and highly stable Fe-chelates may be due to the unequal period of their photodecomposition. The best antichlorosis effect is possessed by iron complexes capable of intensive but prolonged photochemical destruction [49, 62, 67, 87].

The use of iron(III) complexes in vineyards showed that spraying grape plants affected by carbonate chlorosis and/or affected by freezing has a positive effect on the content of photosynthetic pigments in the leaves and increases the yield of plant berries [49, 61, 87, 90, 91]. Fertilization of chlorotic grape plants with FeEDTA and FeDTPA compounds not only increases the concentration of chlorophyll in leaves, but also reduces the content of organic acids compared to control plants.

USE OF CHELATE COMPOUNDS OF MICRO ELEMENTS FOR PURIFICATION OF PLANTS AND SOIL FROM RADIONUCLIDES. Among the complex systems of measures aimed at minimizing the entry of radionuclides from contaminated soil into the first link of the food chain – the plant, at present and probably in the coming decades, the most effective and economically justified system should be considered the use of mineral and organic fertilizers. When used purposefully in certain forms, quantities, ratios and combinations, they can be used to reduce the input of radioactive substances to agricultural plants by many fold. After the accident at the Chornobyl nuclear power plant, the area most contaminated by radionuclides is the Ukrainian Polissia zone, which belongs to a biogeochemical province, where soils, plants and, accordingly, fodder and products of plant and animal husbandry lack many biogenically important trace elements – iodine, zinc, manganese, cobalt, copper, fluorine, lithium, boron and some others. This is the reason of the wide distribution of specific plant, animal and human diseases in this zone, which are known under the general name of hypomicroelement diseases (various forms of chlorosis, rosette leaves, small leafiness in plants; hypocobaltosis, hypocuperosis,

keratosis, alimentary anemia in animals and humans) [92, 93]. Liming of acidic soils slows down the mobility and inhibits the transition from soil to plants not only of radionuclides, but also of other elements of mineral nutrition. But this is especially reflected in the content of trace elements. In [94] it was shown that under the influence of three times repeated liming of sod-podzolic soil at a dose of 2 t/ha with an interval of 4 years, the content of most of the listed microelements in oat and lupine plants decreased by almost half. It is known that some trace elements, including Zn, Mn, Co, Cu, have radioprotective properties, and some of them can affect the entry of radionuclides into plants and animals. Taking into account the situation with microelements in the region of Ukraine most contaminated with radionuclides, as well as their possible role in anti-radiation protection of living organisms, it is possible to predict their special role in the area affected by the accident. The radiosensitivity of most types of plants is quite high, so the damage from the accumulation of radionuclides by plants and their subsequent transport through food chains to animals and humans is a much more important problem than radiation damage to plants themselves. Therefore, the protective role of the factors that block the entry of radionuclides into plants becomes a more important element of anti-radiation protection than the role of radioprotectors. It is indisputable that the basis of such blocking should be interactions occurring between microelements and radionuclides.

Various interactions are possible between trace elements and radionuclides:

- additive, in which the effect of the components is equal to the total sum of the effects of each component;

- synergistic, when one of the components enhances the action of the other, as a result of which the physiological effect of their mixture exceeds the sum of the effects;

- antagonistic, in which the effect of the action is smaller than the action of each of the components separately and than the total action [95, 96].

Additivity indicates the absence of interaction between elements. Antagonistic effect occurs in cases when one of the elements reduces the concentration of another or competes with it for the places of absorption and further transport, but is unable to replace it in physiological processes. A synergistic effect is observed when one of the elements can partially replace the other in some functions (there can be no question of a complete replacement). Synergistic interaction can occur only in cases where an element is multifunctional and can perform some functions together with other elements. On this basis, depending on the conditions, which primarily include such indicators as the degree of radionuclide pollution, the composition of radionuclides, the granulometric composition of the soil, its agrochemical properties and some other indicators, three main strategies can be applied to reduce the degree of radionuclide entry into plants:

1. Creation of a competitive situation for the arrival of radionuclides on the basis of antagonistic interactions between them and elements of mineral nutrition;

2. Enhancement of the nutrient supply of radionuclide antagonists to plants, based on the synergism between individual elements and

3. Binding (complex formation) of radionuclides in the soil using elements of mineral nutrition (Table 8).

Table 8.

Possible interactions between macro- and microelements and Cesium-137 and Strontium-90.

Antagonism	Element	Synergism
B, Cu, F	N	B, Cu, Fe, Mo
Al, As, B, Be, Ca, Cd, Cr, F, Fe, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Si, Sr	P	B, Co, Cu, Mn, Mo, Zn
Al, F, Cd, Cs, Hg, Mo, Rb, Se	K	B, Cu, Li, Mn, Zn
Al, B, Ba, Cd, Co, Cs, Fe, Ns, Pb, Si, Sr	Ca	Cu, Li, Mn, Zn
Al, B, Ba, Co, Cu, Cr, F, Fe, Mn, Ni, Zn	Mg	Al, Zn
As, Ba, Fe, Mo, Pb, Se	S	F, Fe
Ba, Ca, Cd, F, Fe, Mg, Li, Zn	Sr	Pb
Cu, K, Li, Na	Cs	Cd, Ni

It can be seen from table 8 that microelements such as fluorine, iron, cadmium, lithium and zinc, and the macroelements – calcium, barium, magnesium can act as antagonists in relation to ^{90}Sr . Lead is a synergist. In relation to ^{137}Cs , microelements - copper and lithium, and macroelements – potassium and sodium act as antagonists. Synergists of radiocesium are cadmium and nickel. The given tabular data show the second possible relationship between microelements and radionuclides, when microelements contribute to the supply of macroelements to plants, and the latter, acting as antagonists of radionuclides, affect the reduction of their supply to plants.

The creation of a competitive situation between trace elements and radionuclides is based on the interaction of ions of elements with chemical properties close enough to compete for absorption, transport and metabolism. At the same time, competition will be more significant for elements and radionuclides with similar sizes of ionic radii, charge, geometry of coordination and electronic configuration. The selection of antagonists can be carried out not

only within one group of the periodic system, but also among the elements of other, as a rule, neighboring groups, among elements of variable valences.

Research on the influence of trace elements on the uptake of radionuclides (^{137}Cs , ^{90}Sr) into plants was conducted mainly on contaminated soils in the northwestern part of Ukraine. A group of researchers under the leadership of Academician I.M. Gudkov, made a series of field experiments in the zone of Ukrainian Polissia to test the most promising trace elements: zinc, manganese, cobalt, copper, molybdenum, lithium, boron and nickel [94, 97–100]. When selecting them, a complex of indicators was taken into account: physiological role, deficiency in the environment, possible antagonistic interactions with radionuclides, possible synergistic interactions with macroelements-antagonists of radionuclides, as well as radioprotective properties. The results of these studies indicate that, under the influence of trace elements, the accumulation coefficients (K_{accum} – the ratio of the radionuclide content of plants to the content in the soil) of both radionuclides significantly

decreased both in comparison with the control without fertilizers and against the background of the main fertilizer (nitrogen-phosphate). The most effective trace element was zinc, under the influence of which the KN in oat and lupine grains in the version without fertilizers decreased by 2–2.5 times. Manganese and cobalt were somewhat less effective, copper, lithium and boron were even less effective. It should be noted that the effectiveness of microelements was the greatest in the variants without fertilizers and the least against the background of increased doses of fertilizers. This is quite natural, since, firstly, with fertilizers, a certain amount of the most diverse microelements is always introduced into the soil in the form of impurities. And, secondly, in favorable conditions for the growth and development of plants, which are provided by fertilizers, the action of all factors, both positive and negative, is affected to a lesser extent. When foliar feeding of plants (lupine, rapeseed, etc.) with aqueous solutions of zinc, manganese, cobalt, and copper sulfates in plants, the accumulation of ^{90}Sr in the vegetative mass (straw) and seeds decreases by 25–40%, and ^{137}Cs that of by 1.5 times [89, 101–103].

Complexionates of microelements are much more effective in reducing the accumulation of radionuclides in plant products compared to their inorganic salts. Numerous works have shown that the treatment of various plants with complexonate solutions helps to reduce the specific radioactivity of both ^{137}Cs and ^{90}Sr by several times. For example, the work [104] presents the results of a three-year study the foliar fertilization of spring wheat crops of the Struna Myronivska variety with aqueous solutions of zinc, manganese and their chelated analogues with EDTA in different phases of plant growth and development for the accu-

mulation of some trace elements in grain and straw. It was established that in the early phases of plant growth and development (spraying in the tillering phase), there is an increase in the concentration of both zinc and manganese at the time of harvesting in both grain and straw, but for the most part such growth does not increase the yield of either grain or straw. In the case of foliar fertilization of wheat crops, especially with a zinc solution, the accumulation of iron, potassium, manganese, copper, zinc, and especially boron ions by plants from the soil increases by 1.5–2 times both in grain and in straw compared to the plants of the control variant. When feeding plants with a MnEDTA solution, a similar increase in the coefficients of accumulation of the specified microelements is observed. At the same time, the transition of ^{137}Cs from the soil to grain decreases by 30–35%. The highest effect of reducing the levels of contamination of wheat grain with radiocesium is observed when feeding plants with a solution of zinc complexonate in the first half of the growing season – in the phases of tillering and stooling.

In [105] presents long-term studies on determining the accumulation coefficients of ^{137}Cs and ^{90}Sr in the soil and grass of alpine pastures in Switzerland. The long-term behavior of radionuclides was quantified using the effective half-life, which combines all processes that cause a decrease in activity in a given environment, such as leaching, fixation, erosion and radioactive decay. The results showed that ^{90}Sr is more transferred from alpine soil to grass than ^{137}Cs . This is explained by stronger fixation of Cs in soils. At the same time, the lower the concentration of calcium in the soil, the higher the absorption of ^{90}Sr by grass. This is a very important fact, since it is traditionally believed

that radio-Sr, accumulating together with calcium in the skeleton, poses a threat only to blood cells. But it is well known that calcium is the main mineral component of plant cell membranes and accumulates in increased amounts in the nuclear envelopes of all types of cells. Therefore, the high absorption of ^{90}Sr by plants contributes to the purification of soils from radionuclide pollution, which is an integral part of phytoremediation. A similar conclusion can be drawn regarding radio-caesium.

Thus, some microelements can block the transfer of radionuclides both from the soil to plants and from plants (forage) to the body of animals, thus reducing their accumulation in crop and livestock products. Microelements can influence certain aspects of metabolism in both plants and animals, the activity of metal-containing enzymes, permeability of membranes.

An intensive study of the effect of chelated microelements on reducing the accumulation of long-lived radionuclides ^{137}Cs and ^{90}Sr is being conducted at the Zhytomyr National Agroecological University (from 2020, Polis National University) under the leadership of Ph.D of Agricultural Sciences V.M. Bidenko [106–112]. Chelated microfertilizers based on mono- and heterometallic complexonates with EDDS for field experiments were provided by a group of scientists of the Institute of General and Inorganic Chemistry named after V.I. Vernadsky National Academy of Sciences of Ukraine. The effectiveness of microelement complexonates (Zn, Co, Mn, Cu) was determined under the conditions of field experiments on sod-podzolic soils of the Zhytomyr region on various agricultural plants (wheat, rye, oats, corn, lupine, rapeseed, clover, etc.). The results of experiments show that foliar feeding of lupine, vetch, clover, etc. plants with microelement complex-

onates helps to reduce the content of Cs-137 and Sr-90 in the green mass of the studied crops. For example, the ^{137}Cs activity of lupine green mass in the control was 671 Bq/kg, in the variants of using Mn and Zn sulfates, the ^{137}Cs content was equal to ~ 440 Bq/kg, and in the areas where mono- and heterometallic complexes (ZnEDDS, MnEDDS, MnZnEDDS) were used, the ^{137}Cs content was only ~ 350 and 260 Bq/kg, respectively. That is, microelement complexonates contributed to a decrease in the specific activity of Cs-137 by more than 50% (Fig. 14, a). Both microelements showed a high radio-blocking effect. Thus, zinc in the form of a salt solution reduced the accumulation of radio-caesium by more than 1.5 times), and in the form of ZnEDDS – by 2.1 times. The results of the action of trace elements on the accumulation of ^{90}Sr in plants were distinguished, first of all, by high coefficients of accumulation of the radionuclide ($K_{\text{acum.}}=4.33$). The influence of microelements in the form of salts on the accumulation of ^{90}Sr in lupine plants was manifested to a somewhat lesser extent compared to monometallic complexonates. The most effective data, as in the experiments with ^{137}Cs , turned out to be in the version with the heterometallic complex MnZnEDDS – the accumulation of radio-strontium in the vegetative mass of lupine decreased by 34% (Fig. 14, b).

It should be noted that microelements used as microfertilizers contributed to the activation of metabolic processes in plants through phytohormones, enzymes, vitamins, improvement of metabolic processes in chlorophylls, contributing to the accumulation of metabolites in crops. In addition, under the influence of complexonates, an increase in some microelements was observed in plants compared to the control: copper, zinc, iron and manganese [113].

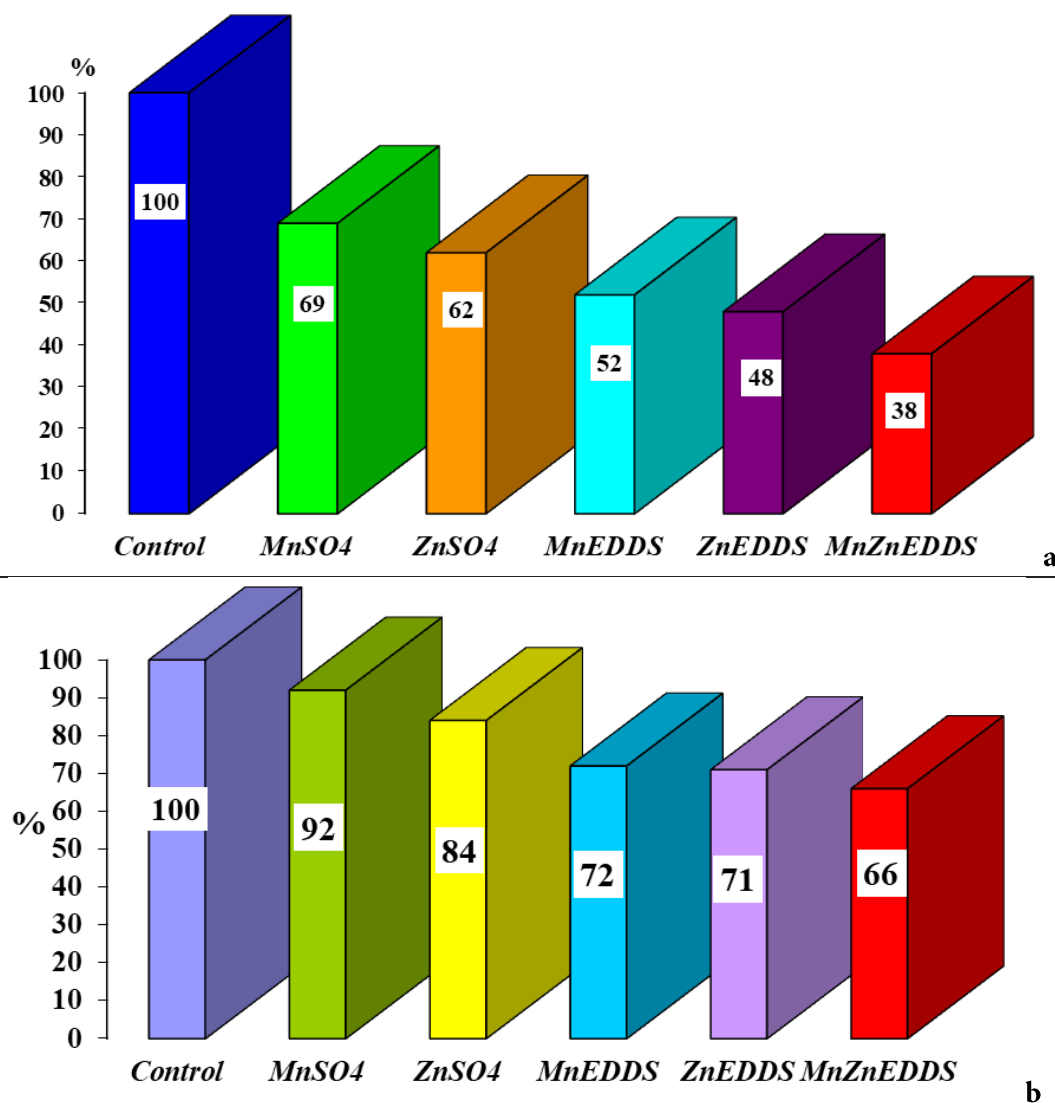


Fig. 14 – Influence of microelements and their complexonates on the accumulation of ^{137}Cs and ^{90}Sr in the lupine vegetative mass.

The obtained results confirm the opinion that one of the mechanisms of reducing the accumulation of ^{137}Cs and ^{90}Sr by plants under the influence of microelements can be due to the antagonistic interactions of microelements and the radionuclide on the one hand, and on the other hand, to an indirect effect due to the stimulation of the entry of macroelements into

plants – its antagonists, in particular potassium, calcium and possibly some other elements, a noticeable increase in the amount of which in plants was found during foliar treatments with zinc, cobalt and manganese. It is likely that the effect of the use of complexonates is associated with better penetration of the trace element through cell membranes, the ability to be di-

rectly incorporated into the molecular structures of enzymatic systems, bypassing many transport chains.

CONCLUSIONS. The role of trace elements in plant nutrition is multifaceted. In particular, Cu, Mo, Mn, Co, Zn, B and others increase the activity of many enzymes and enzyme systems in the plant body and improve the plant's use of nutrients from the soil and fertilizers. Therefore, trace elements cannot be replaced by other substances, and their deficiency must be filled. Only then will we receive high-quality products that contain the optimal amount of sugars, amino acids, and vitamins for this variety. Microelements can accelerate plant development and seed ripening. They increase the resistance of plants to adverse environmental conditions (lack of moisture in the soil, increase or decrease in temperature). In addition, they protect plants from a number of bacterial and fungal diseases (bacteriosis of flax, beet heart rot, gray spotting of cereals, etc.), but unlike the effect of toxic chemicals, this occurs due to an increase in plant immunity.

The scientifically justified use of microelements in agricultural production is based not only on the need for them of a certain crop, but to a greater extent on their retention in the soil. It was established that the content of trace elements in the soil determines their content in plants, affecting their productivity and the quality of the yield. In this regard, the basis for the development of measures for the production and use of microfertilizers should be the content of microelements in the soil, their geographical distribution and distribution along the soil profile.

It has been established that trace elements in the form of inorganic salts work satisfactorily only in acidic soils. In soils close to neutral,

their effectiveness decreases tenfold. In neutral, weakly alkaline and carbonate soils, inorganic salts cannot retain microelements in a water-soluble form available to plants and their efficiency approaches zero, i.e. they turn into poorly soluble forms (hydroxide, carbonates) and become unavailable to plants.

The researches of agrarian scientists and chemical scientists established that microelements are most effective for plants in the form of metal complexes (chelates). In particular, the complexes are stable in all types of soil and there are no soil pH restrictions for them. It should be noted that the specific properties of various soils and the complex physiological processes occurring in the plant have a noticeable effect on the action of complex compounds. In this regard, it is difficult to assume the possibility of creating a universal means of combating the lack of trace elements on various soils. The most reliable solution to this problem is the creation of a wide range of metal chelates for their differentiated application depending on the nature of the plant and the nature of the soil.

In addition, the use of microelement complexes can be an effective additional measure to reduce the ingress of radionuclides into agricultural plants, especially in biogeochemical provinces with their deficiency.



ACKNOWLEDGEMENT. The work was carried out with the financial support from the National Academy of Sciences of Ukraine within the framework of the state budget topic «Creation of new hybrid, composite and polymer materials doped with coordination compounds of 3d- and 4f-metals based on beta-diketonate and carboxylate acyclic ligands.» The state registration number of the work is 0122U001299.

**РОЛЬ ХЕЛАТНИХ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК
БІОГЕННИХ МЕТАЛІВ У ЖИТТЄДІЯЛЬНОСТІ
РОСЛИН**

О. К. Трунова*

Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В. І. Вернадського НАН України,
просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ
03142, Україна

*e-mail: trelkon@gmail.com

В оглядовій статті розглянуто основні питання створення та застосування сучасних хелатних мікродобрих на основі мікроелементів у сільськогосподарському виробництві. Висвітлено питання ролі мікроелементів у життєдіяльності живих організмів та способи подолання нестачі мікроелементів у рослинах. Представлено огляд координаційних сполук 3d-металів (Fe, Mn, Zn, Cu, Co, Ni, Mo) з різними класами комплексонів, особливості їхньої будови та властивостей. Міститься актуальний матеріал про використання комплексонатів мікроелементів для створення сучасних хелатних добрив. Приділено увагу застосуванню комплексонатів мікроелементів на забруднених радіонуклідами (^{137}Cs , ^{90}Sr) територіях.

Ключові слова: координаційні сполуки, мікроелементи, хелати, комплексони, добрива, рослини.

REFERENCES

1. Norrish K., Nicholas D.J.D., Egan A. R. The geochemistry and mineralogy of trace elements, in Trace Elements in Soil-Plant-Animal Systems. Academic Press, New York. 1975. 55:432.
2. Kabata-Pendias A., Pendias H. *Trace Elements in Soils and Plants*. CRC press (Boca Raton London, New York, Washington, D.C., 2001).
3. Ronen E. Micro-elements in agriculture. *Practical Hydroponics and Greenhouses*. 2016. (164): 35
4. Michalak I., Witek-Krowiak A., Chojnacka K., Bhatnagar A. Advances in biosorption of microelements—the starting point for the production of new agrochemicals. *Reviews in Inorganic Chemistry*. 2015. **35** (3):115.
<https://doi.org/10.1515/revic-2015-0003>
5. L'opez-Alonso M. Trace Minerals and Livestock: Not Too Much Not Too Little. *International Scholarly Research Notices*. 2012. **2012**: 1. <https://doi.org/10.5402/2012/704825>;
6. Thompson E. D., Hogstrand C., Glover C. N. From sea squirts to squirrelish: facultative trace element hyperaccumulation in animals. *Metallomics*. 2018. **10** (6): 777.
<https://doi.org/10.1039/c8mt00078f>.
7. Ivanishchev V.V. The role of iron in plant biochemistry. *News of the Tula state university. Natural sciences*. 2019. (3): 149. [in Russian].
8. Vigan G., Maffi D., Zocchi G. Iron availability affects the function of mitochondria in cucumber root. *New Phytol*. 2009. **182** (1): 127.
<https://doi.org/10.1111/j.1469-8137.2008.02747.x>.
9. Chatzistathis T. Physiological Importance of Manganese, Cobalt and Nickel and the Improvement of Their Uptake and Utilization by Plants. *Plant Micronutrient Use Efficiency*. 2018: 123–135.
<https://doi.org/10.1016/b978-0-12-812104-7.00008-3>.
10. Yeschenko V.O., Kopytko P.G., Opryshko V.P., Kostogryz P.V. *Fundamentals of scienti-*

- fic research in agronomy*. Kyiv: Diya, 2005. [in Ukrainian].
11. Makarova G.A., Lyubartsev V.M., Khonenko L.G. The content and dynamics of mobile zinc and mobile manganese in the soils of the Mykolaiv region. *Bull. Poltava state Agrarian academy*. 2007. **1** (15): 60. [in Ukrainian].
 12. Hu X. Wei X., Ling J., Chen J. Cobalt: an essential micronutrient for plant growth? *Frontiers in Plant Science*. 2021. **2021**: 2370. <https://doi.org/10.3389/fpls.2021.768523>.
 13. Akeel A., Jahan A. Role of cobalt in plants: its stress and alleviation. *Contaminants in agriculture* - Springer, Cham. 2020: 339. https://doi.org/10.1007/978-3-030-41552-5_17.
 14. Yruela I. Copper in plants. *Brazilian Journal of Plant Physiology*. 2005. **17** (1): 145. <https://doi.org/10.1590/s1677-04202005000100012/>
 15. Printz B., Lutts S., Hausman J.-F., Sergeant K. Copper Trafficking in Plants and Its Implication on Cell Wall Dynamics. *Frontiers in Plant Science*. 2016. **7**: 601. <https://doi.org/10.3389/fpls.2016.00601>.
 16. Wairich A., De Conti L., Lamb T.I., Keil R., Neves L.O., Brunetto G., Sperotto R.A., Ricachenevsky F.K. Throwing Copper Around: How Plants Control Uptake, Distribution, and Accumulation of Copper. *Agronomy*. 2022. **12** (5): 994. <https://doi.org/10.3390/agronomy12050994>.
 17. Alloway B. J. (Ed.). *Micronutrient deficiencies in global crop production*. Springer Science & Business Media. 2008.
 18. Laporte D., Rodríguez F., González A., Zúñiga A., Castro-Nallar E., Sáez C. A., Moenne A. Copper-induced concomitant increases in photosynthesis, respiration, and C, N and S assimilation revealed by transcriptomic analyses in *Ulva compressa* (Chlorophyta). *BMC plant biology*. 2020. **20** (1): 1. <https://doi.org/10.1186/s12870-019-2229-5>.
 19. Belchhazy V., Dankanych T. Influence of copper on growth and development of grapes *Bull. Uzhgorod Univ. (Ser. Biol.)* 2011. **30**: 164. [in Ukrainian].
 20. Mir A. R., Pichtel J., Hayat S. Copper: uptake, toxicity and tolerance in plants and management of Cu-contaminated soil. *Biometals*. 2021. **34** (4): 737. <https://doi.org/10.1007/s10534-021-00306-z>.
 21. Kaiser B.N., Gridley K.L., Ngaire Brady J. Phillips T., Tyerman S.D. The role of molybdenum in agricultural plant production. *Annals of botany*. 2005. **96** (5): 745. <https://doi.org/10.1093/aob/mci226>.
 22. Mendel R.R., Haensch R. Molybdoenzymes and molybdenum cofactor in plants. *Journal of experimental botany*. 2002. **53** (375): 1689. <https://doi.org/10.1093/jxb/erf038>.
 23. Min Y.U., Hu C.X., Sun X.C., Wang Y.H. Influences of Mo on nitrate reductase, glutamine synthetase and nitrogen accumulation and utilization in Mo-efficient and Mo-inefficient winter wheat cultivars. *Agricultural Sciences in China*. 2010. **9** (3): 355. [https://doi.org/10.1016/S1671-2927\(09\)60104-8](https://doi.org/10.1016/S1671-2927(09)60104-8).
 24. Rana M. S., Bhandana P., Imran M., Saleem M. H., Moussa M. G., Khan Z., Hu C. Molybdenum potential vital role in plants metabolism for optimizing the growth and development. *Annals of Environmental Science and Toxicology*. 2020. **4** (1): 32.
 25. Manuel T.-J., Alejandro C.-A., Angel L., Auror G., Emilio F. Roles of Molybdenum in Plants and Improvement of Its Acquisition and Use Efficiency. *Plant Micronutrient Use Efficiency*, 2018.: 137. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-812104-7.00009-5>
 26. Mishra D., Kar M. Nickel in plant growth and metabolism. *The botanical review*. 1974. **40** (4): 395.
 27. Fabiano C.C., Tezotto T., Favarin J.L., Polacco J.C., Mazzafera P. Essentiality of nickel in plants: a role in plant stresses. *Frontiers in plant science*. 2015. **6**: 754. <https://doi.org/10.3389/fpls.2015.00754>.
 28. deCatanzaro J.B., Hutchinson T.C. Effects of nickel addition on nitrogen mineralization,

- nitrification, and nitrogen leaching in some boreal forest soils. *Water, Air, and Soil Pollution*, 1985. **24** (2): 153.
29. Dalton D.A., Evans H.J., Hanus F.J. Stimulation by nickel of soil microbial urease activity and urease and hydrogenase activities in soybeans grown in a low-nickel soil. *Plant and Soil*. 1985. **88** (2): 245.
30. Cataldo D. A., Garland T.R., Wildung R.E. Nickel in plants: I. Uptake kinetics using intact soybean seedlings. *Plant Physiology*. 1978. **62** (4): 563.
<https://doi.org/10.1104/pp.62.4.563>.
31. Tiffin L.O. The form and distribution of metals in plants: an overview. In *Biological implications of metals in the environment*. TIC, Oak Ridge, 1977. TN, CONF-750929.
32. Küpper H., Kroneck, P. M. Nickel in the environment and its role in the metabolism of plants and cyanobacteria. *Metal Ions in Life Sciences*. 2007. **2**: 31–62.
<https://doi.org/10.1002/9780470028131.ch2>,
33. Polacco J.C., Mazzafera P., Tezotto T. Opinion–nickel and urease in plants: still many knowledge gaps. *Plant Science*. 2013. **199**: 79.
<https://doi.org/10.1016/j.plantsci.2012.10.010>.
34. Rodríguez-Jiménez T.D.J., Ojeda-Barrios D.L., Blanco-Macías F. Valdez-Cepeda R.D., Parra-Quezada R. Urease and nickel in plant physiology. *Revista Chapingo. Serie horticultura*. 2016. **22** (2): 69.
<https://doi.org/10.5154/r.rchsh.2014.11.051>.
35. Rechenmacher C., Wiebke-Strohm B., Oliveira-Busatto L.A.D., Polacco J.C., Carlini C.R., Bodanese-Zanettini M.H. Effect of soybean ureases on seed germination and plant development. *Genetics and molecular biology*. 2017. **40**: 209.
<https://doi.org/10.1590/1678-4685-gmb-2016-0107>.
36. Yusuf M., Fariduddin Q., Hayat S., Ahmad A. Nickel: an overview of uptake, essentiality and toxicity in plants. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*. 2011. **86** (1): 1.
<https://doi.org/10.1007/s00128-010-0171-1>.
37. Gajewska E., Wielanek M., Bergier K., Skłodowska M. Nickel induced depression of nitrogen assimilation in wheat roots. *Acta Physiologiae Plantarum*. 2009. **31**: P. 1291.
<https://doi.org/10.1002/clen.200800199>.
38. Nishida S., Tsuzuki C., Kato A., Aisu A., Yoshida J., Mizuno T. AtIRT1, the primary iron uptake transporter in the root, mediates excess nickel accumulation in *Arabidopsis thaliana*. *Plant and Cell Physiology*. 2011. **52** (8): 1433.
<https://doi.org/10.1093/pcp/pcr089>.
39. Shahzad B., Tanveer M., Rehman A., Cheema S.A., Fahad S., Rehman S., Sharma A. Nickel; whether toxic or essential for plants and environment—A review. *Plant Physiology and Biochemistry*. 2018. **132**: 641.
<https://doi.org/10.1016/j.plaphy.2018.10.014>.
40. Sanin Yu.V. Sanin V.A., Sanin O.Yu., Peculiarities of foliar feeding of agricultural crops with trace elements. *Agronomist*. 2016. (4): 36. [in Ukrainian].
41. Bailar J.C. Some Coordination Compounds in Biochemistry: A review of the role of metal ions in life processes. *American Scientist*. 1971. **59** (5): 586.
42. Haas K.L., Franz K.J. Application of metal coordination chemistry to explore and manipulate cell biology. *Chemical reviews*. 2009. **109** (10): 4921. <https://doi.org/10.1021/cr900134a>.
43. Malinowski J., Zych D., Jacewicz D., Gawdzik B., Drzeżdżon J. Application of coordination compounds with transition metal ions in the chemical industry—A review. *International Journal of Molecular Sciences*. 2020. **21** (15): 5443.
<https://doi.org/10.3390/ijms21155443>.
44. O'Halloran T.V., Culotta V. C. Metallochaperones, an intracellular shuttle service for metal ions. *J. Biological Chemistry*. 2000. **275** (33): 25057.
<https://doi.org/10.1074/jbc.R000006200>.
45. Jeevanandam J., Barhoum Ah., Chan Yen S., Dufresne A., Danquahcorresponding M. Review on nanoparticles and nanostructured materials: history, sources, toxicity and regulations Beilstein. *J. Nanotechnol*. 2018. **9**: 1050.

- <https://doi.org/10.3762/bjnano.9.98>.
46. Li X., Wang L., Fan Y., Feng Q., Cui F. (Biocompatibility and Toxicity of Nanoparticles and Nanotubes. *J. Nanomaterials*. 2012. **2012**: 1. <https://doi.org/10.1155/2012/548389>.
47. Klüner T., Hempel D.C., Nörtemann B. Metabolism of EDTA and its metal chelates by whole cells and cell-free extracts of strain BNC1. *Applied microbiology and biotechnology*. 1998. **49** (2): 194.
48. Race M., Ferraro A., Fabbicino M., La Marca A., Panico A., Spasiano D., ... Pirozzi F. Ethylenediamine-N, N'-disuccinic acid (EDDS) – enhanced flushing optimization for contaminated agricultural soil remediation and assessment of prospective Cu and Zn transport. *International journal of environmental research and public health*. 2018. **15** (3): 543. <https://doi.org/10.3390/ijerph15030543>.
49. Dyatlova N.M. Theoretical foundations of the action of complexones and their application in the national economy and medicine. *ZhVHO im. D.I. Mendeleeva*. 1984. **29** (3): 7. ISSN 0373-0247. [in Russian].
50. Kramarev S., Artemenko S. Chelated fertilizers and their prospects. *Zhurnal suchasnogo agropromislovstva. Zerno*. 2012. (1): 24. [in Ukrainian].
51. Trunova E.K., Dudko A.V., Osadsha E.V., Shovkova A.V., Makotryk T.A. Poly [[diaqua [μ5-(R, S)-2-(2-[(1, 2-dicarboxylatoethyl) amino] ethyl) amino] butanedioato] cobaltate (III) sodium] dihydrate]. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*. 2011. **67** (11): 1547. <https://doi.org/10.1107/S160053681104013X>
52. Harvey L. Mineral bioavailability. *Nutrition & Food Science*. 2001. **31** (4): 179. <https://doi.org/10.1108/00346650110392253>.
53. Sekhon B. S. Chelates for micronutrient nutrition among crops. *Resonance*. 2003. **8** (7): 46. <https://doi.org/10.1007/BF02834402>.
54. Yiannikouris A., Connolly C., Power R., Lobinski R. Characterization of metal-peptide complexes in feed supplements of essential trace elements. *Metallomics*. 2009. **1**: 235. <https://doi.org/10.1039/B901406C>.
55. Yunta F., García-Marco S., Lucena J. J., Gómez-Gallego M., Alcázar R., Sierra M. A. Chelating agents related to ethylenediamine bis (2-hydroxyphenyl) acetic acid (EDDHA): synthesis, characterization, and equilibrium studies of the free ligands and their Mg²⁺, Ca²⁺, Cu²⁺ and Fe³⁺ chelates. *Inorganic chemistry*. 2003. **42** (17): 5412. <https://doi.org/10.1021/ic034333j>.
56. Loginova E.S., Nikolskii V.M., Tolkacheva L.N., Lukyanova N.I. synthesis and some properties of complexones, succinic acid derivatives. *Russian Chemical Bulletin, International Edition*. 2016. **65** (9): 2206. <https://doi.org/10.6666/1066-5285/16/6509-2206>.
57. Asemave K. Greener chelators for recovery of metals and other applications. *Org. Med. Chem. Int. J.* 2018. **6** (4): 555694.. <https://doi.org/10.19080/OMCIJ.2018.06.555694>.
58. Geiger E.Yu., Varlamova L.D., Semenov V.V., Pogodina Yu.V., Sirotina Yu.A. Microfertilizers on a chelate basis: experience and prospects for use. *Agrochemical Bulletin*. 2017. (2): 29. [in Russian].
59. Mazurenko Y., Rogovtsov A., Trunova E., Gerasimchuk A. The direct fragmentation of complexones Mn (II) and Ce (III) with ethylene diamine disuccinic acid. *Ukr. Chem. J.*, 2000. **66** (11): 76.
60. Trunova E., Rogovtsov A., Mazurenko E., Shtemenko N., Makotrik T. Photochemical activity of complexes of Mn(II) with ethylenediamine-disuccinic acid. *Ukr. Chem. J.* 2001. **67** (1): 7.
61. Trunova O.K. Biologically active complexes of ethylenediaminedisuccinic acid with 3d-metals. (Synthesis, structure, properties). Doctoral (Chem.) Thesis (Kyiv, 2012) [in Ukrainian].
62. Bitvutsky N.P. *Trace elements and plants*. St. Petersburg: Publishing House of St. Petersburg. un-ta, 1999. ISBN 5-288-02212-7. [in Russian].
63. Koolman J., Roehm K.-H. *Visual biochemistry*. (Moscow: Knowledge Lab, 2021).

- ISBN 978-5-00101-311-2. [in Russian].
64. Nelson D.L., Cox M.M. *Lehninger Principles of biochemistry*. (New York: W.H. Freeman and company, 2008). ISBN 978-0-7167-7108-1.
65. Bulygin S.Yu., Demishev L.F., Doronin V.A., Zarishnyak A.S., Pashchenko Ya.V., Turovsky Yu.E., ... Yakovenko M.M. *Microelements in agriculture*. (Dnipropetrovsk: Sich, 2007). ISBN 978-966-511-306-2 [in Russian].
66. Wallace A. General conclusions concerning chelating agents in plant nutrition in 1982. *J. Plant. Nutr.* 1983. **6** (3): 425. <https://doi.org/10.1080/01904168309363104>.
67. Ostrovskaya L.K. Complexons and their importance for plant nutrition with trace metals. *Physiology and biochemistry cult. Plants*. 1986. **18** (6): 591. [in Russian].
68. Nikolsky V.M., Pchelkin P.E., Sharov S.V., Knyazeva N.E., Gorelov I.P. Synthesis and application of complexones, derivatives of succinic acid, in industry and agriculture. *Successes of Modern Natural Science*. 2004. (2): 71. [in Russian].
69. Molassiotis A.N., Dimassi K., Therios I., Diamantidis G. Fe-EDDHA promotes rooting of rootstock GF-677 (*Prunus amygdalus* × *P. persica*) explants in vitro. *Biologia Plantarum*. 2003. **47** (1): 141. <https://doi.org/10.1023/A:1027309705022>.
70. Kudryashova N.V., Sharov S. V., Nikolsky V. M., Gorelov I. P. Ecologically pure complexons for regulation of plant growth and development. *New advances in chemistry and chemical technology of plant raw materials*. 2005. 661.
71. Molassiotis A. N., Dimassi K., Therios I., Diamantidis G. Fe-EDDHA promotes rooting of rootstock GF-677 (*Prunus amygdalus* × *P. persica*) explants in vitro. *Biologia Plantarum*. 2003. **47** (1): 141. <https://doi.org/10.1023/A:1027309705022>
72. Mazurenko E.A., Trunova E.K. Biologically active complexes based on succinic acid. *Ukr. Chem. J.* 2001. **67** (7): 24. [in Russian].
73. Seifullina I.I., Pesaroglo A.G., Martsinko E.E., Chebanenko E.A., Pozharitskiy A.P. Synthesis and structure of the magnesium 1-hydroxyethylidendiphosphonatogermanat(IV), its influence on the growth and development of winter wheat. *Odesa National University Herald Chemistry*. 2019. **25** (1(69)):6. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2019.1\(69\).158415](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2019.1(69).158415).
74. Nikulina E.A., Akimova S.V., Tsiurlikova N.V., Glinushkin A.P., Dolgoborodov I.O., Kirkach V.V. Screening of different Fe (II) and Fe (III) complexes at the stage of rhizogenesis in vitro of gooseberry plants. *In Journal of Physics: Conference Series*. 2021. **1942** (1): 012075. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1942/1/012075>.
75. Tananayeva N.M., Kostromina N.A., Trunova O.K., Zhigadlo B.A., Strashko V.V., Horokhovatska M.Ya. The method of obtaining a growth stimulator of buckwheat plants based on a complex compound of iron (III). Ukrainian patent № 100305, 1997. [in Ukrainian].
76. Kostromina N.A., Tananayeva N.M., Zhigadlo B.A., Horokhovatska M.Ya. Fertilizer for alfalfa plants. Author's certificate of the USSR № 3444313/30-15, 1983. [in Russian].
77. Geiger E.Yu., Varlamova L.D., Semenov V.V., Pogodina Yu.V., Sirotina Yu.A. Microfertilizers on a chelate basis: experience and prospects for use. *Agrochemical Bulletin*. 2017. **2** (2): 29. [in Russian].
78. Albano J.P., Merhaut D.J. Influence of FeEDDS, FeEDTA, FeDTPA, FeEDDHA, and FeSO₄ on Marigold Growth and Nutrition, and Substrate and Runoff Chemistry. *Hort. Science*. 2012. **47** (1): 93. <https://doi.org/10.21273/HORTSCI.47.1.93>
79. Albano J.P. Effects of FeEDDS and EDDS on Peat-based Substrate pH and Cu, Fe, Mn, and Zn Solubility. *Hort. Science*. 2012. **47** (8): 269. <https://doi.org/10.21273/HORTSCI.47.2.269>.
80. Gonzalez D., Obrador A., Alvarez J.M. Behavior of Zinc from Six Organic Fertilizers Applied to a Navy Bean Crop Grown in a Calcareous Soil. *J. Agric. Food Chem.* 2007. **55** (17): 7084. <https://doi.org/10.1021/jf071090v>.
81. Nikolsky V.M., Smirnova T.I., Pastushenkov Yu.G., Skokov K.P. Effect of biologically active complexones, derivatives of dicarboxylic acids,

- and magnetic field on the content of plant pigments in spinach. *Bulletin of the Tver State University. Series: Biology and Ecology*. 2007. (6): 80. ISSN 1995-0160. [in Russian].
82. Wei L., Luo C., Wang C., Li X., Shen Z. Biodegradable chelating agent ethylenediaminedisuccinic acid reduces uptake of copper through alleviation of copper toxicity in hydroponically grown *Chrysanthemum coronarium* L. *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*. 2007. **26** (4): 749 <https://doi.org/10.1897/06-409r1.1>.
 83. Smirnova T.I., Smirnova O. V. Influence of complexones, derivatives of succinic acid, and their borate complexes on soil microflora. *Bulletin of the Tver State University. Series: Chemistry*. 2015. (3): 40. [in Russian].
 84. Ivanyutina N. N., Smirnova T. I., Drozdov I. A. Changes in protein content in wheat grain under the action of magnesium and zinc complexonates. *Bulletin of the Tver State University. Series: Chemistry*. 2016. (1): 110. [in Russian].
 85. Trunova E.K., Mazurenko E.A., Makotryk T.A., Rogovtsov A.A. One-step synthesis of biologically active complexes of 3d metals. *Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine*. 2002. (12): 124. [in Russian].
 86. Trunova E.K., Mazurenko E.A., Rogovtsov A.A. New ecologically pure complexon as a chelating reagent. Application in various fields of industry. *Chemical Industry. Ukraine*. 2006. (5): 19. [in Russian].
 87. Shadchyna T.M., Priadkina G.O., Trunova O.K. Antichlorosis properties of microelement complexes (iron and copper). *Physiology and Biochemistry of Cultivated Plants*. 2008. **40** (5): 435. [in Ukrainian].
 88. Bereghnytska O. S., Trunova E. K., Makotrik T. A., Grusha V.V. Heterometal complexes of Zn(II) and Mn(II) with biological active complexones. *Ukr. Chem. J*. 2004. **70** (9): 12. [in Ukrainian].
 89. Gudkov I.M., Grusha V.V., Grysyuk S.M., Trunova O.K., Rogovtsov O.O. Effectiveness of foliar fertilization of lupine and rapeseed with trace elements complexonates in reducing the accumulation of radionuclides and increasing plant productivity. *Scientific Bulletin of NAU*. 2004. (79): 233. [in Ukrainian].
 90. Bavaresco L., Fregoni M., Fogher C. Effects of some biological methods to improve Fe - efficiency in grafted grapevine. *Iron nutrition in Soil and Plants*. 1995. **59**: 81. ISBN:978-94-010-4224-6
 91. Natt C. Effect of slow release iron fertilizers on chlorosis in grape. *J.Plant nutrition*. 1992. **15** (10):1891. <https://doi.org/10.1080/01904169209364446>.
 92. Gudkov I.M., Vinnichuk M.M. *Agricultural radiobiology*. (Zhytomyr: State Agroecological Academy of Ukraine, 2003). [in Ukrainian].
 93. Vinichuk M.M., Rosén K. *Cesium (¹³⁷Cs and ¹³³Cs) and Selected Metals in the Environment*. (Publisher: Science Publishing Group, 2015). [In English].
 94. Gudkov I.M., Grysiuk M.S., Kitsno V.O. Reduction of ⁹⁰Sr and Cs into agricultural plants under the influence of trace elements. *Scientific Bulletin of the National Agrarian University*. 1998. (10): 264. [in Ukrainian].
 95. Gudkov I.M. *Radiobiology*. (Kyiv: National University of Life and Environmental Sciences of Ukraine , 2016,). [in Ukrainian].
 96. Gudkov I.N., Lazarev N.M., Grusha V.V., Bidenko V.N. The role of trace elements in radiation protection of plants and animals on radionuclide contaminated territories of Poles'e. *Radiatsionnaia Biologiya, Radioecologiya*. 2011. **51** (1): 33. PMID: 21520614.
 97. Grodzinskyi D.M., Bulakh A.A., Gudkov I.M. *Radiobiological effects in plants. Chernobyl catastrophe*. (Kyiv: Naukova dumka, 1996.) [in Ukrainian].
 98. Grodzinsky D.M., Gudkov I.N. *Radiation damage of plants in the Chernobyl Nuclear Accident impact zone. 20 Years After the Chernobyl Accident: Past, Present and Future*. (New York: Nova Science Publishers, 2006).
 99. Gudkov I.M., Grodzinskyi D.M. Peculiarities of formation of absorbed doses and distant radiobiological effects in agricultural plants in territories contaminated with radionuclides.

- Bulletin of DAAU*. 2001. (1): 8. [in Ukrainian].
100. Gudkov I.M., Grodzinskiy D.M. Radiation damage to plants in the zone affected by the accident at the Chornobyl NPP. *Herald of Agrarian Science, Special issue*. April 2001.: 43. [in Ukrainian].
101. Grusha V.V., Gudkov I.N. Influence of foliar fertilization of plants with trace elements on accumulation of ^{137}Cs . *Scientific Bulletin of NAU*. 2003. (63): 263. [in Ukrainian].
102. Grusha V.V., Gudkov I.N. Zn and Mn microelements action on the accumulation radionuclides ^{137}Cs and ^{90}Sr decreasing and on productivity of plants. *Sci. Bull. Uzhgorod Univ. (Ser. Biol.)*. 2008. **24**: 149. [in Ukrainian].
103. Grusha V.V., Gudkov I.N. The effect of Zn and Mn compounds on reducing the intake of radionuclides ^{137}Cs and ^{90}Sr and plant productivity. *Bulletin of the Zhytomyr National Agrarian University*. 2009. (2): 48. [in Ukrainian].
104. Vinichuk M.M., Mandro Yu.N. Translocation of some of the microelements within grain and straw of spring wheat of the Struna Mironov'ska variety after foliar fertilization on soils contaminated by radionuclides. *Environmental sciences*. 2021. **7** (34): 167. [in Ukrainian].
<https://doi.org/10.32846/2306-9716/2021.eco.7-34.28>.
105. Corcho-Alvarado J.A., Balsiger B., Sahli H., Astner M., Byrde F., Rölli S., ... Burger M. Long-term behavior of ^{90}Sr and ^{137}Cs in the environment: case studies in Switzerland. *Journal of environmental radioactivity*. 2016. **160**: 54.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2016.04.027>.
106. Bidenko V.M., Kurachenko N.M., Trunova O.K., Lavreniuk O.O., Osadcha O.V. Radio-ecological and productive assessment of the use of microelement complexes in the cultivation of fodder crops of the "Polyssya" STOV of the Narodnytsky District. *Bulletin of the State Agroecological University*. 2008. (1): 49. [in Ukrainian].
107. Bidenko V. M., Lavrynyuk O. O., Rudyk R. I., Kurachenko N. M., Osovets Yu. V. Effectiveness of using complexonates of microelements Co, Su, Zn, Mn when growing red clover for green fodder. *Fodder and fodder production*. 2008. (62):144. [in Ukrainian].
108. Bidenko V.M., Trunova O.K., Kurachenko N.M., Shubenko O.I. The effectiveness of the use of trace elements complexonates in order to reduce the accumulation of ^{137}Cs and ^{90}Sr in the green mass of vetch. *Collection of scientific works of Vinnytsia State. Agrarian University*. 2008. **2** (34): 100. [in Ukrainian].
109. Bidenko V., Slavov V., Trohumenko V., Kalchuk L. Radioactivity and Yield of Leguminous Fodder Crops in its Feeding by Complexonates of Microelements. *Agrobiodiversity for improving nutrition, health and life quality : scientific proceedings. Nitra : Slovak university of agriculture in Nitra*. 2016.: 30. [in Ukrainian].
110. Bidenko V.N., Slavov V.P., Trochimenko V.Z. The effectiveness of the use of salts and complexonates of microelements for growing leguminous fodder crops in the zone of radioactive contamination. *Tauride scientific observer*. 2016. 5-2 (10): 239. [in Russian].
111. Bidenko V.M., Slavov V.P., Didukh M.I., Kalchuk L.A., Trochymenko V.Z. The effectiveness of the use of various compounds of microelements in the cultivation of fodder lupine in the conditions of the zone of radioactive contamination. *Bulletin of Sumy National Agrarian University, Series: Livestock*. 2018 (2): 129. [in Ukrainian].
112. Bidenko V.M., Kalchuk L.A., Trochymenko V.Z. Effectiveness of Usage of Salts and Compounds of Microelements in The Growth of Lupin on Radioactive Contaminated Soils *Podilian Bulletin Agriculture Engineering Economics*. 2019. **1** (30): 9.
<https://doi.org/10.37406/2706-9052-2019-1-1>.
113. Bidenko V.M., Mamchenko V. Yu., Kovalchuk T.I. Influence of various microelement compounds on yield, nutritional value and accumulation of ^{137}Cs in green mass of oats. *Bulletin of Sumy National Agrarian University*. 2021. **4** (47): 60.
<https://doi.org/10.32845/bsnau.lvst.2021.4.10>.

Стаття надійшла 07.01.2023.

РОЗРОБЛЕННЯ СОРБЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ ШИРОКОГО ФУНКЦІОНАЛЬНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ В ІНСТИТУТІ ЗАГАЛЬНОЇ ТА НЕОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ ІМ. В. І. ВЕРНАДСЬКОГО НАН УКРАЇНИ

Т. В. Мальцева, Ю. С. Дзязько

*Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України,
просп. Акад. Палладіна 32/34, Київ 03142, Україна
email: dzyazko@gmail.com*

Огляд присвячено роботам, які було проведено в ІЗНХ ім. Вернадського НАН України за напрямком «Розроблення сорбційних матеріалів широкого функціонального призначення». Всі сорбенти можна застосувати у процесах розділення: завдяки крупнодисперсності та механічній міцності їх можна використовувати як наповнювачів сорбційних колон. Напрямок ранніх робіт – це розроблення аморфних гідрофосфатів та подвійних гідратованих оксидів багатовалентних металів, призначених для вилучення з води токсичних неорганічних іонів (арсенат-, хромат- та борат-аніонів, катіонів Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} тощо). Наразі увагу зосереджено на розробленні композиційних матеріалів. Основою неорганічних композитів є гідрофосфати та оксидні сорбенти, а модифікатори – новітні вуглецеві матеріали, літій-титанові та літій-титан-марганцеві шпінелі тощо. Розроблено також сорбенти на основі іонообмінних смол, модифікованих неорганічними іонами. Поеднання в композитах різних складових дозволяє отримати сорбенти з покращеними властивостями (більш швидкою сорбцією, підвищеною ємністю та селективністю, сорбційною здатністю у більш широкому інтервалі рН, полегшеною регенованістю) або поліфункціональні матеріали, які сорбують як неорганічні, так і органічні сполуки, наприклад, пестициди. Перспективні напрямки досліджень – це створення технологій, які включають не тільки вилучення токсичних і цінних компонентів із рідин природного, техногенного та біогенного походження, а й регенерацію сорбенту та перероблення концентрату для отримання комерційних продуктів. Так, запропоновано інтегрування сорбційного концентрування літію до процесу зворотно-осмотичного знесолення води. Перероблення розчину, що утворюється за регенерації сорбенту, включає отримання карбонату літію та комплексного добрива для кислих ґрунтів. Також у фокусі уваги знаходяться композити, складовими яких є природні матеріали. Магнітні сорбенти на основі біополімерів запропоновано для вилучення нафти та нафтопродуктів із водних поверхонь. Композити, основою яких є цеоліти, використані як контейнери для рідких добрив. Інший напрямок досліджень полягає у створенні композитів – потенційних модифікаторів мембран для процесів розділення.

Ключові слова: сорбенти, композити, гідрофосфати багатовалентних металів, гідратовані подвійні оксиди, іонообмінні смоли.

ВСТУП. Підвищення вимог до екологічної безпеки промисловості та удосконалення законодавчої бази відносно поширення речовин, які негативним чином впливають на довкілля, суттєво загостило проблему очищення стічних вод промислових та комунальних підприємств від небажаних домішок. Важливою проблемою є також раціональне використання природних ресурсів, що, зокрема, передбачає не тільки експлуатацію родовищ корисних копалин, а й видобуток цінних речовин із шахтних вод та морської води, перероблення відходів тощо. У зв'язку з цим концепція сталого розвитку вимагає припинення подальшого підвищення техногенного навантаження на природне середовище і умови людського життя, повернення вихідного стану природним джерелам води, а також впровадження технологій раціонального використання вторинних ресурсів. Тому наукові та науково-технічні роботи, направлені на розроблення екологічно та економічно прийнятних методів вилучення і концентрування токсичних та цінних речовин із розчинів природного, техногенного і біогенного походження, набувають особливої актуальності. Такі роботи стають надзвичайними під час військового стану, оскільки він передбачає якомога більш економне використання наявних ресурсів, а бойові дії мають катастрофічно негативний вплив на довкілля.

Найбільш розповсюдженими серед методів розділення є мембранні та сорбційні технології. До переваг мембранних процесів відносять легкість масштабування, тривалий час перебігу та порівняно невелику витрату реагентів для регенерації мембранних систем. Водночас, мембранні процеси

потребують використання електроенергії для роботи насосів (баромембранне розділення), джерел струму (електродіаліз та електродеіонізація) або нагрівальних приладів (мембранна дистиляція). На відміну від мембранних, сорбційні процеси, які використовують у побуті (фільтрування води), не потребують електроенергії, а відпрацьовані сорбенти або не використовують повторно або регенерують висококонцентрованим розчином NaCl. У промисловості для регенерації активованого вугілля після сорбції органічних речовин застосовують термооброблення. Видалення іонних компонентів із полімерних та неорганічних сорбентів відбувається здебільшого під дією агресивних реагентів. Прокачування через сорбційні колони рідин, які очищуються, або регенеруючих розчинів може відбуватися не тільки під дією тиску, що створюється насосами, а й самопливом.

Отже, мембранні процеси можна умовно віднести до безреагентних, проте енерговитратних. Навпаки, сорбційне розділення у багатьох випадках не потребує енерговитрат, але регенерація сорбентів потребує використання реагентів. При цьому утворюється великий об'єм вторинних стоків, які потребують перероблення та утилізації. Таким чином, залежно від потреб та ситуації з енергопостачанням і можливістю застосовувати ті або інші реагенти, для вилучення небажаних або цінних компонентів із рідин можна застосовувати мембранне розділення або сорбцію.

В Інституті загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України (ІЗНХ) дослідження сорбційних матеріалів та процесів розпочато у 1979 р. після переведення групи співробітників з Інституту

фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського згідно рішення Президії АН УРСР. На базі цієї групи в ІЗНХ було створено відділ сорбції та тонкого неорганічного синтезу (керівник – академік НАН України В. В. Стрелко), (рис. 1). У відділі проводили роботи з синтезу та дослідження неорганічних сорбентів (член-кореспондент НАН України В. М. Беляков), а також вуглецевих сорбентів, призначених для потреб медицини (академік НАН України М. Т. Картель, канд.

хім. наук К. О. Супруненко) та для вилучення дорогоцінних металів із технологічних розчинів (доктор хім. наук Ю. О. Тарасенко). У 1993 р. на базі відділу організовано Інститут сорбції та проблем ендоекології. Раніше група під керівництвом В. М. Белякова увійшла до складу відділу електрохімії водних розчинів (1988 р.), який очолював академік АН УРСР О. В. Городиський. В рамках відділу організовано лабораторію електросорбції, яку очолив В. М. Беляков.



а



б



в

Рис. 1. Академік НАН України В. В. Стрелко (а), член-кореспондент НАН України В. М. Беляков (б), член-кореспондент НАН України В. М. Огенко (в)

Fig. 1. Academician of the NAS of Ukraine V.V. Strelko (a), corresponding member of the NAS of Ukraine V.M. Belyakov (b), corresponding member of the NAS of Ukraine V.M. Ogenko (c).

Згодом на базі лабораторії створено відділ мембранних і сорбційних матеріалів та процесів (1993 р.) – саме тоді в ІЗНХ розпочали дослідження в галузі мембранного матеріалознавства та мембранних процесів технологій. В області сорбційних матеріалів основну увагу було зосереджено на подвійних оксидних і композиційних сорбентах, неорганічних модифікаторах мембран,

а також на сорбентах для комбінованих процесів, які включають сорбцію та мембранне розділення. У 2017 р. відділ реорганізовано у неструктурну лабораторію (керівник – доктор. хім. наук Ю. С. Дзязько), яка увійшла до складу відділу фізико-неорганічної хімії (керівник – член-кореспондент НАН України В. М. Огенко). Саме тоді в лабораторії розпочали дослідження

вуглецевих наноматеріалів для модифікування сорбентів та мембран.

У цій статті в контексті світового досвіду розглянуто роботи в області сорбційних матеріалів, які було виконано в ІЗНХ.

НЕОРГАНІЧНІ ФОСФАТВИСНІ СОРБЕНТИ. Для різних галузей промисловості потрібні іони, які характеризуються механічною міцністю, високою стійкістю до дії агресивних реагентів, підвищених температур та іонізуючого випромінювання. Таким вимогам відповідають неорганічні іонообмінні матеріали. Їхнє дослідження розпочалося з середини минулого століття з розвитком ядерних технологій.

Одними з найвідоміших іонітів є фосфати багатовалентних металів. У 1964 р. Clearfield и Styne [1], а згодом Alberti і Toracca [2] синтезували дрібнокристалічний гідрофосфат цирконію (ГФЦ), а саме його α -модифікацію (рис. 2 [3]).

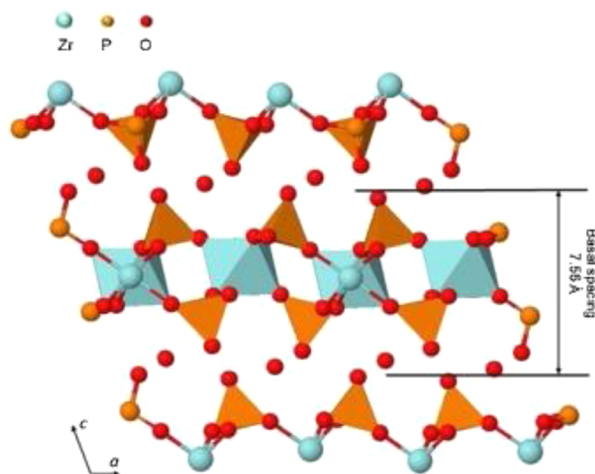


Рис. 2. Структура α -модифікації ГФЦ [3].
Опубліковано зі згоди видавництва Elsevier.

Fig. 2. Structure of α -modification of ZHP [3].
Published according to the permission of Elsevier.

Кристали α -ГФЦ складаються з протяжних шарів $[\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2]_n$, де атоми цирконію знаходяться в октаедричному оточенні атомів кисню фосфатних груп. У формуванні зв'язків $\text{P}-\text{O}-\text{Zr}$ беруть участь тільки 3 атоми кисню, а четвертий орієнтований у міжплощинний простір і валентно пов'язаний з воднем. Функціональні групи координують молекулу води. Пізніше було синтезовано інші модифікації, які відрізняються співвідношенням $\text{Zr}:\text{P}:\text{H}_2\text{O}$, а також міжплощинними відстанями [4–6].

Кислотні гідрофосфатні групи та суцільна сітка водневих зв'язків створюють передумови для виникнення у кристалічному ГФЦ протонної провідності і, сукупно з можливою дифузією у міжшаровому просторі, – здатність до іонного обміну. Перші дослідження функціональних властивостей ГФЦ стосувалися саме іонного обміну [7–9]. Встановлено, що суттєвим недоліком кристалічного ГФЦ є дуже повільна сорбція, що зумовлено утворенням нових фаз. Включення сорбованих іонів до кристалічної структури утруднює регенерацію іонітів. Окрім цього, кристалічні модифікації цього іоніту можна отримати у вигляді дрібнодисперсного порошку, що ускладнює їхнє практичне застосування.

На відміну від кристалічних, аморфні гідрофосфати чотиривалентних металів характеризуються достатньо високою швидкістю сорбції. Встановлено, що порядок величин коефіцієнтів дифузії двозарядних катіонів становлять 10^{-12} – 10^{-14} $\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ [10–14] (для кристалічних модифікацій ці величини є меншими на декілька порядків), як і у випадку середньозшитих [12, 15] та сильнозшитих іонообмінних смол (В. М. Беляков, Ю. С. Дзязько, доктор. хім.

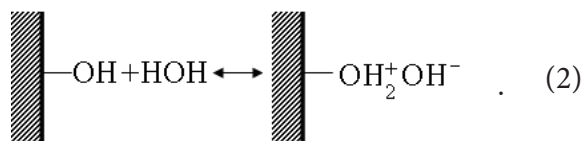
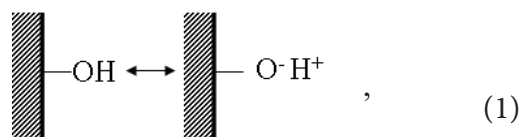
наук К. О. Каздобін, канд. хім. наук Л. М. Рождественська). У гідрогелях ГФЦ коефіцієнт дифузії іонів Ni^{2+} ставить величину порядку $10^{-11} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ [16] аналогічно слабокозшитим смолам [14].

В ІЗНХ розроблено спосіб синтезу крупнодисперсних, сферично гранульованих іонітів, розмір зерен яких може досягати 1 мм [17] (В. М. Беляков, канд. хім. наук А. І. Бортун, доктор хім. наук Т. Є. Мітченко, канд. хім. наук Т. А. Карасьова). Гідрофосфатам титану та цирконію притаманна значна гідролітична стабільність [18], селективність до токсичних іонів [14, 16, 19], відтворюваність сорбційних властивостей. Аморфні іоніти легко регенеруються розчинами мінеральних кислот. Б. М. Ласкорін та співавтори стверджують, що існує взаємозв'язок між вибірковістю гідрофосфатних сорбентів та рН осадження гідроксидів металів, іони яких сорбуються [20]. Проте співробітники ІЗНХ довели, що селективність зумовлена комплексоутворенням іонів із функціональними групами [21, 22] (В. М. Беляков, А. І. Бортун, Ю. С. Дзязько, Л. М. Рождественська). Для іонів Ni(II) показано, що їхня сорбція супроводжується гідролізом у твердій фазі – іони існують у формах Ni^{2+} та NiOH^+ . Саме тому концентрація сорбованих іонів перевищує вміст дисоційованих функціональних груп (надеквівалентна сорбція) [22]. Максимальна ємність за іонами Na^+ становить $2.5\text{--}3.5 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$ [13], величини на одиницю об'єму є близькими і значно перевищують ємність сильноокислотних смол, проте є меншими порівняно зі слабоокислотними, які зазвичай містять карбоксильні групи. Перевагою перед останніми є більш

широкий інтервал рН розчину, де реалізуються сорбційні властивості.

Значна швидкість сорбції, висока селективність, здатність до регенерації, хімічна стійкість та крупнодисперсність надають змогу використовувати гідрофосфати багатовалентних металів як наповнювачі іонообмінних фільтрів та колон для очищення. Проте, незважаючи на слабо виражені амфотерні властивості, які визначаються співвідношенням металу та фосфору [23], гідрофосфати чотиривалентних металів сорбують переважно катіони, як і переважна більшість неорганічних іонітів із немоdifікованою поверхнею.

ОКСИДНІ СОРБЕНТИ. Оксидні сорбенти, напевно, єдині серед нефункціоналізованих неорганічних матеріалів, які здатні сорбувати аніони (амфотерні гідрофосфати з малим вмістом фосфору можна формально розглядати як оксиди, модифіковані фосфорнокислими групами). Зі сполук цього класу варто виділити гідратовані оксиди («оксигідрати», «глобулярні гідрати»). Ядро первинних частинок цих сорбентів є близьким за складом до оксидів, а на поверхні частинок знаходяться групи $-\text{OH}$ (рис. 3), які здатні до дисоціації або до протонування залежно від кислотності розчину:



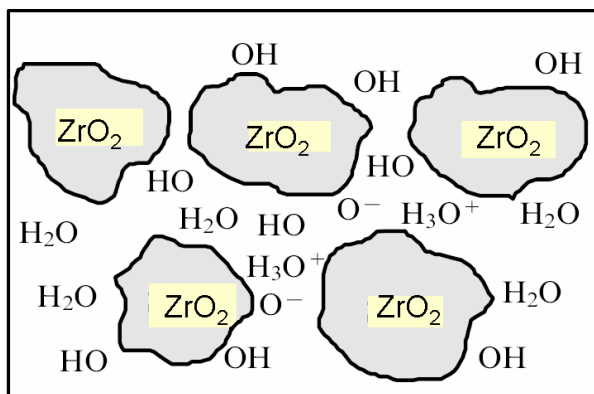


Рис. 3. Будова гідратованого діоксиду цирконію, адаптовано з [24]

Fig. 3. Structure of hydrated zirconium dioxide, adapted from [24].

Важливим параметром, який впливає на сорбційні властивості оксидних сорбентів, є рН розчину, за якого реалізується точка нульового заряду (ТНЗ). За цих умов досягається рівність концентрацій дисоційованих та протонованих функціональних груп $-OH$, при цьому заряд поверхні дорівнює 0. Для оксидів, гідроксидів та гідратованих оксидів в огляді Parks [25] наведено кореляції між рН ТНЗ та аналогом іонного потенціалу (z/R , де z – валентність металу, R – сума радіусу іона металу та діаметра іонів кисню, який становить $2.8 \text{ \AA}$):

$$pH_{ТНЗ} = A - B(z/R) - D\Delta F' \quad (3)$$

Тут A , B та D – константи, $\Delta F'$ – внесок енергії водневих зв'язків. Параметр z/R характеризує густину заряду поверхні оксиду: що більшою є ця величина, то сильнішою є електростатична взаємодія між сорбованим іоном та поверхнею. Іншими словами, сорбція визначається радіусом та валентністю металу, який входить до складу оксиду. Проте електростатична мо-

дель не пояснює утруднену десорбцію іонів при варіюванні кислотності розчину, яка призводить до зміни заряду поверхні. Наразі найбільш розповсюдженими є моделі іонного обміну (див. рівняння (1, 2) [26] та формування поверхневих комплексів [27, 28]. Для сорбції іонів $HCrO_4^-$, які не утворюють комплексів, розглядають їхню полімерізацію у твердій фазі [29] (Ю. С. Дзязко, Л. М. Рождественська).

Проте для простих та подвійних оксидів, синтезованих в ІЗНХ, спостерігаємо загалом зменшення рН ТНЗ та підвищення коефіцієнту розподілу Cu^{2+}/H^+ зі зростанням параметра z/R (рис. 4), що цілком вкладається у рамки електростатичної моделі (канд. хім. наук Т. В. Мальцева). У випадку подвійних оксидів параметр z/R оцінено з урахуванням внеску двох металів. Таким чином, варіювання вмісту компонентів складних оксидів дозволяє спрямовано регулювати їхні сорбційні властивості.

Як свідчать дані рис. 4, катіоно- або аніонообмінна здатність гідратованих оксидів цирконію (ГДЦ), титану (ГДТ) та стануму (ГДС) посилюється при додаванні до них «кислотного» (MnO_2) або «лужного» (Al_2O_3) компоненту відповідно [30] (В. М. Беляков, Т. В. Мальцева, О. В. Пальчик, канд. хім. наук К. О. Куделко, Т. В. Яценко). Найбільш вагомі результати щодо вибіркового поглинання катіонів Pb^{2+} та Sr^{2+} отримано для подвійних оксидів із відносно високим вмістом мангану, при цьому пригнічується сорбція катіонів лужних металів [31]. При очищенні води з достатньо великим вмістом іонів жорсткості від ізоотопу ^{90}Sr ступінь його вилучення досягав 99,9 %. Таким чином, манганвмісні сорбенти рекомендовано для вилучення радіонуклідів із води. Можливість їхнього

застосування для перероблення рідких відходів АЕС проаналізовано у [32]. Відзначено, що для оксидних сорбентів реалізуються значно вищі коефіцієнти розподілу $^{90}\text{Sr}/\text{Na}^+$

(10^5) при вилученні радіоізоотопу навіть із солоних вод. Для іонообмінних смол та природних і синтетичних цеолітів ця величина є на 1–2 порядки меншою.

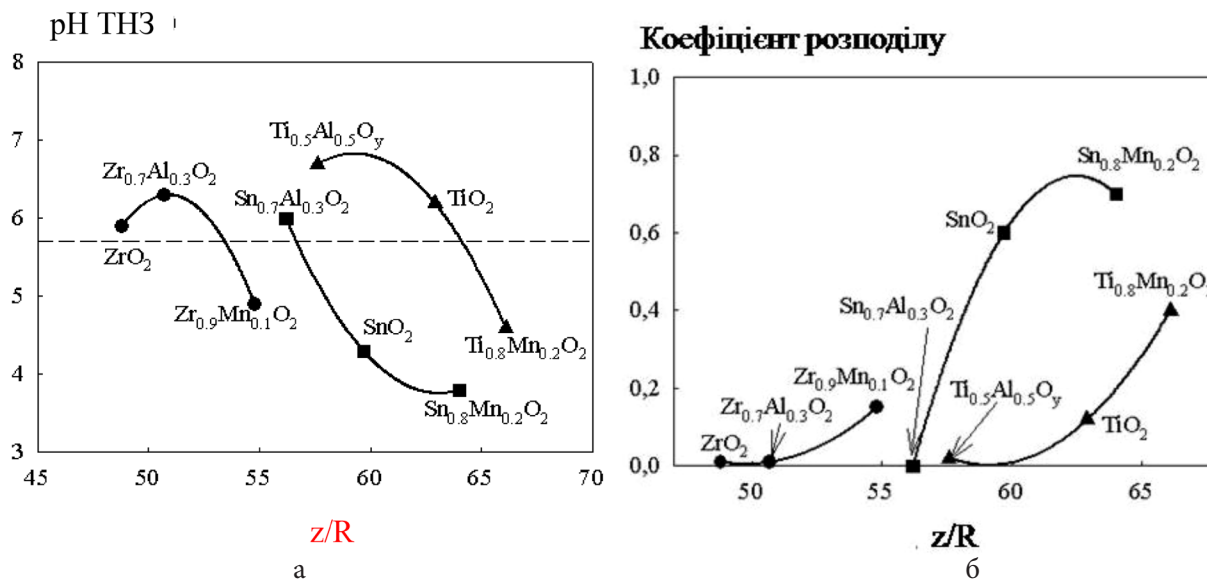


Рис. 4. Залежність рН ТНЗ (а) та коефіцієнта розподілу $\text{Cu}^{2+}/\text{H}^+$ (б) від параметра z/R
 Fig. 4. pH of the PZC (a) and $\text{Cu}^{2+}/\text{H}^+$ distribution coefficient (b) as functions of the z/R parameter.

Характерні для гідратованих оксидів металів IV групи октаедричні просторові угруповання MO_6 беруть участь у створенні структури і заряду поверхні, яка, відповідно, є досить високою у перерахуванні на питомі величини ($\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, $\text{м}^2 \cdot \text{см}^{-3}$). Тому загальновідомим є застосування цих оксидів в адсорбційних та іонообмінних процесах у випадках, коли необхідними є підвищені ємність (глобулярні, шаруваті оксиди) і вибірковість (поруваті, тунельні). Зокрема, MnO_2 може створювати як шаруваті, так і тунельні просторові структури. Якщо розглядати ряд оксидів металів IV групи по мірі збільшення іонного потенціалу металу, то характерним є зростання протон-донорних властивостей поверхні з відповідним

зменшенням значення рН нульового заряду. Таким чином, існує спектр адсорбційних оксидних матеріалів із варіабельною зарядовою селективністю. Його може бути розширено шляхом протон-донорної або протон-акцепторної функціоналізації простих оксидів. Для цього і були застосовані оксид алюмінію (протон-акцепторна функціоналізація оксидів титану, стануму) або оксид марганцю (протон-донорна функціоналізація оксиду цирконію) [30, 31, 33–38].

Слід зазначити, що в ряду простих оксидів Zr, Sn, Ti відбувається зміна координаційного числа (8; 6; 6) та іонності зв'язку метал – кисень. ГДТ за отриманими результатами сорбційних досліджень є прикладом катіонообмінного адсорбента з досить

високими величинами коефіцієнтів розподілу саме катіонів [30, 31, 33, 37]. Таку відмінність властивостей від ГДЦ, який переважно є аніонообмінником у нейтральній області, можна пояснити зміною координаційного числа (КЧ) з 8 на 6 і зменшенням іонності зв'язку метал – кисень. Зміна КЧ призводить до появи на поверхні первинних частинок октаедричних порожнин – центрів селективної сорбції, а зменшення іонності зв'язку метал – кисень підвищує кислотність функціональних груп.

Синтез бінарних оксидів дозволяє цілеспрямовано змінювати кислотно-основні властивості ГДЦ, ГДТ та ГДС, яке визначає положення ТНЗ. Із застосуванням фізико-хімічних методів показано, що бінарні оксиди $M_xAl_{1-x}O_y \cdot nH_2O$ (M - Zr (IV), Ti (IV), Sn (IV)) є аморфними полімерними сполуками визначеного складу з нановолокнистою структурою (рис. 5).

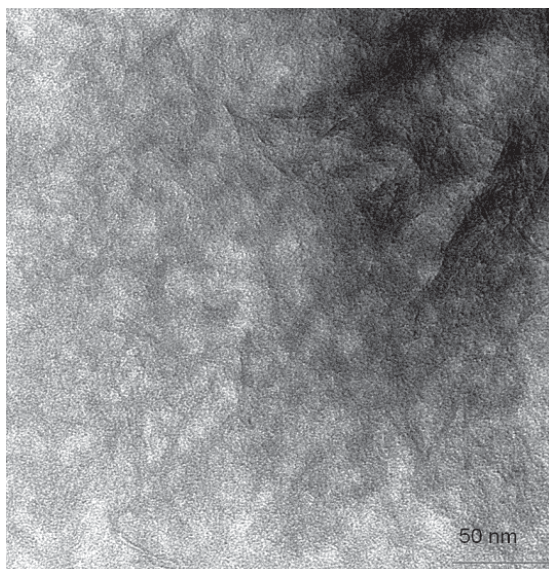


Рис. 5. ТЕМ-зображення гідратованого оксиду $Ti_{0.5}Al_{0.5}O_y \cdot nH_2O$

Fig. 5. TEM image of hydrated oxide of $Ti_{0.5}Al_{0.5}O_y \cdot nH_2O$.

Згідно даних Фур'є-ІЧ спектроскопії встановлено, що атоми металів у таких бінарних оксигідратах формують з атомами кисню гідроксогруп просторову сітку гелю, пов'язану функціональними групами: гідроксидними $M-OH$ та місткового типу $\equiv M_1-O-M_2 \equiv$ (де M_1 – Zr, Ti, Sn, M_2 – Al, Mn). Гідроксидні групи забезпечують іонний обмін.

Крім кислотно-лужних властивостей, при синтезі подвійних оксидів змінюється пориста структура поверхні (порівняно з простими оксидами складу $MO_2 \cdot nH_2O$ (M – Zr, Ti, Sn), а саме значно збільшується кількість мікропор і величина питомої поверхні. Частка мікропор у структурі поверхні подвійних оксидів становить 50–80%. Бінарні гідратовані оксиди характеризуються високими величинами питомої поверхні ($300\text{--}400\text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$) та розвинутою пористою структурою, утвореною мікро- і мезопорами.

На рис. 6 наведено ізотерми адсорбції – десорбції азоту і розподіл пор за радіусом для подвійних оксидів на основі ГДС. Цікавим фактом є майже ідентичність ізотерм для манган-та алюмінійвмісних оксидів, особливо в області низького тиску. За характером залежностей у цій частині ізотерм можна констатувати наявність значної частки мікропор. На диференційних порограмах простежено вузькі піки, які відповідають радіусу пор 2 нм, що свідчить про регулярну мезопористу структуру.

Синтез подвійних гідратованих оксидів створює можливість суттєвого впливу на вибірковість поглинання іонів завдяки підвищенню частки мікропор, які є центрами селективної сорбції.

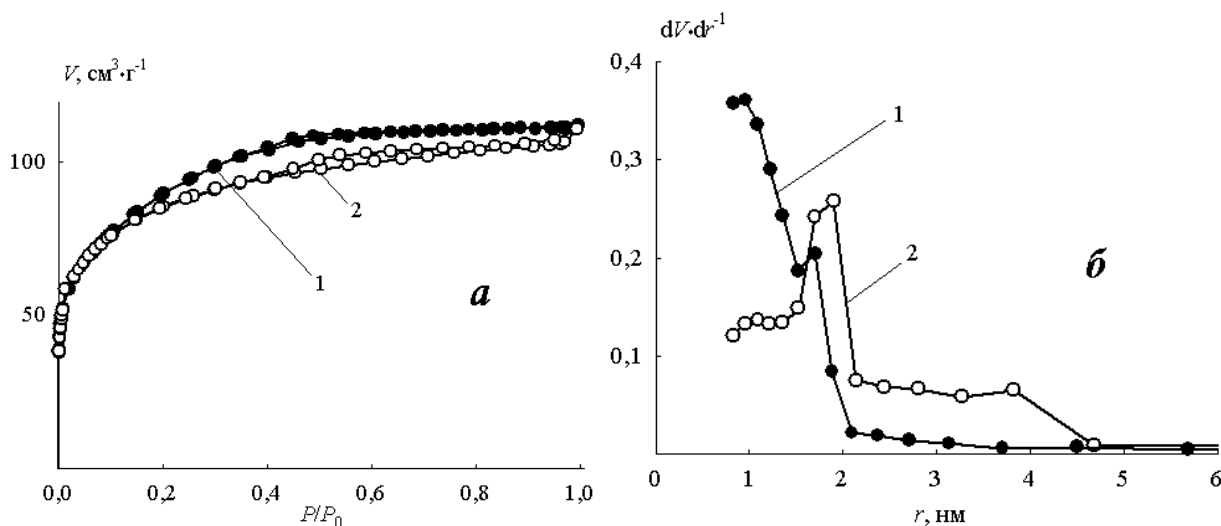


Рис. 6. Ізотерми адсорбції – десорбції азоту (а) і розподіл пор за радіусами (б) для $\text{Sn}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (1), $\text{Sn}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (2) [36]

Fig. 6. Isotherms of nitrogen adsorption-desorption (a) and pore distributions (b) for $\text{Sn}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (1), $\text{Sn}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (2) [36].

На відміну від манганвмісних сорбентів, введення оксиду Al до ГДЦ, ГДТ та ГДС посилює аніонообмінні властивості останніх [30, 33–38]. При сорбції іонів CrO_4^{2-} із лужного розчину ємність досягає 5–16 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ за Cr(VI), а при сорбції HCrO_4^- із кислото – 10–43 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ на фоні надлишку іонів Cl^- [34]. Величини сорбції не корелюють із питомою площею поверхні. Так, наприклад, питома площа поверхні $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ та $\text{Zr}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_{1.85} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ становить 93 та 330 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ відповідно, а максимальна ємність – 16 та 12 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ за вихідного рН 10.5. Проте об'єм мікропор (селективних центрів) досягає 0.16 та 0.14 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ – 70% від загального об'єму пор, які визначають методом адсорбції – десорбції азоту. Розвинена поверхня гідратованих подвійних оксидів зумовлена їхньою волокнистою структурою (див. рис. 5): мезопори між нановолокнами забезпечують

швидку сорбцію, наприклад, час напівобміну Cr(VI)-вмісних іонів досягає 5–6 хв, а рівновага встановлюється за 0.5–2 год.

При вивченні поглинаючої здатності бінарних гідратованих оксидів відносно ряду катіонів та аніонів знайдено досить високі коефіцієнти розподілу катіонів Pb^{2+} , Sr^{2+} , а також Cr(VI)- та As(V)-вмісних аніонів, що дозволяє розглядати ці матеріали як перспективні сорбенти для селективного вилучення токсичних компонентів із розбавлених водних розчинів у широкому діапазоні рН [30, 31, 32–38]. Зі співставлення результатів дослідження поверхні з результатами вивчення сорбційних властивостей сполук складу $\text{Sn}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ і $\text{Sn}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ стосовно різних іонів можна зробити висновки про те, що модифікування ГДЦ, ГДТ та ГДС змінює саме зарядселективні центри сорбції. Слід зазначити, що

коефіцієнти розподілу однозарядних іонів для подвійних оксидів є низькими. Для сорбентів із питомою площею поверхні $250 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ та вище коефіцієнти розподілу зменшуються з її зростанням. Отже, синтез складних оксидів гіпотетично підвищує можливість регулювання як вибіркової поглинання – завдяки впливу зарядових і/або стеричних факторів, так і транспортних властивостей: наприклад, об'єднання тетрагональної структури оксиду титану, цирконію з гексагональною оксидів алюмінію, залізу, силіцію має призвести до зниження ступеня впорядкованості оксидної матриці і підвищення рухливості адсорбованих іонів.

Знайдено, що для всіх вивчених гідратованих подвійних оксидів величина коефіцієнта дифузії, наприклад, Cr(VI) -вмісних аніонів знаходиться в інтервалі $0.1\text{--}0.3 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. Показано, що на рухливість адсорбованих іонів впливає вміст структурної води в матриці бінарних оксигідратів. При співставленні рухливості адсорбованих іонів із властивостями поверхні (заряд, пориста структура, вміст води) складних гідратованих оксидів знайдено, що у випадку створення просторової сітки гідрогелю є можливим досягнення величин коефіцієнта дифузії і рухливості вибірково сорбованих іонів на два порядки вищих порівняно з кристалічними сорбентами [33].

Як зазначено вище, площа питомої поверхні є одним із факторів, який визначає ємність сорбентів. Слід особливо зазначити, що порометричні дослідження передбачають термооброблення, результатом якого є зменшення об'єму гідратованого оксиду [39] і, відповідно, об'єму пор та площі питомої поверхні. Таким чином, значення,

отримані порометричними методами, не відповідають істинним величинам для вихідних матеріалів. Для експрес-оцінки питомої поверхні гідратованих оксидів було розроблено спеціальну методику [40, 41] на основі підходу Парсонса – Зобеля [42], яка передбачає потенціометричне титрування з подальшим математичним обробленням отриманих результатів (Т. В. Мальцева, канд. хім. наук В. Ю. Атаманюк, Т. В. Яценко). Практично в усіх випадках отримані значення є меншими порівняно з порометричними даними. Дійсно, розвиток поверхні відбувається при зменшенні розміру пор, яке відбувається за дегідратації сорбенту внаслідок термооброблення.

Варто зазначити, що незважаючи на нановолокнисту структуру, гідратовані подвійні оксиди було отримано у вигляді достатньо великих механічно міцних гранул (переважаюча фракція – $0.25\text{--}0.5 \text{ мм}$), що дає змогу використовувати ці матеріали у сорбційних процесах розділення (В. М. Беляков, О. В. Пальчик). Раніше в ІЗНХ було розроблено методику синтезу крупнодисперсних гідратованих оксидів, які містили лише один метал (В. В. Стрелко, В. М. Беляков, А. І. Бортун, канд. хім. наук С. О. Хайнаков) [43]. Порівняно з фосфатами, повна обмінна ємність є значно нижчою ($\approx 1 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$) [44]. Проте перевагою гідратованих оксидів є аніонообмінна здатність.

До недоліків оксидних та фосфатних сорбентів слід віднести сильну залежність їхньої сорбційної здатності від рН розчину. Особливо негативним чином це впливає на сорбцію іонів, склад яких визначається кислотністю середовища, наприклад, актиноїдів або боратів. В останньому випадку

залежність сорбційної ємності ГДЦ від рН розчину демонструє максимум при рН 9 [45] (Т. В. Мальцева, В. Ю. Атаманюк, В. М. Бе-ляков). Для сорбції U(VI)-вмісних іонів на ГФЦ залежність є більш складною [45]. Для подолання впливу кислотності розчину на сорбцію та для підвищення селективності сорбенти модифікують наноматеріалами з певними функціональними властивостями. Це питання розглянуто далі.

НЕОРГАНІЧНІ КОМПОЗИТИ. Для посилення сорбційної здатності ГФЦ та гідратованих оксидів в ІЗНХ розроблено композити, які включають складові або із підвищеним вмістом функціональних груп та гідрофільно-гідрофобними властивостями (окислений графен (ОГ), частково розкриті вуглецеві нанотрубки, активоване вугілля), або високоселективні (калій-кобальт гексаціаноферат II, фосформолібденову кислоту, оксинітрат вісмуту). Спосіб їхнього синтезу передбачає армування фосфатною або оксидною матрицею попередньо сформованої складової з певними функціональними властивостями. Іншим способом є введення такої складової до вже утвореної матриці (О. В. Пальчик, Ю. С. Дзязько, Т. В. Мальцева, Л. М. Рождественська, К. О. Куделко, канд. хім. наук О. С. Руденко). ОГ отримано традиційним хімічним методом (В. М. Огенко) [47], а частково розкриті вуглецеві нанотрубки – оригінальним (член-кореспондент НАН України Г. Я. Колбасов, канд. хім. наук М. О. Данілов, канд. хім. наук І. А. Русецький) [48, 49]. Дані щодо отримання наноматеріалів карбонізацією полісахаридів систематизовано у [50].

До перших робіт в області композитів із сорбційними властивостями слід відне-

сти роботи В. М. Белякова, канд. хім. наук О. М. Новікової та Т. В. Мальцевої. Основу композиту становив неокислений вуглецевий матеріал (волокна, сажа, графіт), до якого було введено ГДЦ [51]. Досліджено сорбційну поведінку композитів відносно токсичних компонентів (Cu^{2+} , Cr(VI)-вмісних іонів, борної кислоти) за умов реагентної та електрохімічної зміни заряду поверхні і, відповідно, зсуву сорбційної рівноваги (за відсутності електрохімічного впливу поверхня вуглецю, який слугував електропровідною підкладкою, заряджена позитивно, а протиіони – O_2^- та OH^- , що утворюються в результаті хемосорбції кисню [52]). Показано, що заряд поверхні ГДЦ змінюється при варіюванні заряду поверхні вуглецю, який регулюється вмістом кисню у розчині. Стосовно сорбції іонів, то знайдено синергетичний ефект (15–40 %), який пояснюють взаємним впливом подвійних електричних шарів оксиду та вуглецю. Катодна поляризація композиту призводила до збільшення сорбції катіонів та десорбції аніонів, а анодна – до зростання сорбційної ємності за аніонами та вивільнення катіонів. Таким чином, композит є перспективним для електросорбційного очищення води.

Надалі для створення композитів застосовували новітні вуглецеві наноматеріали. При дослідженні ОГ методом еталонної контактної порометрії виявлено великі значення площі питомої поверхні, які досягають 1200 (в ідеально змочуючому розчиннику – октані) або $2250 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ (у воді) [53]. Остання величина є близькою до теоретичної для графену ($\approx 2600 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ [54]) і відповідає літературним даним [55], одержаним саме згаданим методом.

Значення, отримані методом еталонної

контактної порометрії, є на порядок більшими, ніж оцінені, наприклад, методом адсорбції азоту [55, 56]. Як правило, для переважної більшості матеріалів поверхня, що визначається октаном, відповідає загальній, тобто включає як гідрофільні, так і гідрофобні ділянки. Іншими словами, ця величина є більшою порівняно з гідрофільною поверхнею, визначеною з використанням води [57]. Таким чином, для ОГ характерною є супергідрофільність аналогічно іонообмінним полімерам, спричинена сильним набряканням у воді, в основному завдяки гідратації карбоксильних груп. Така властивість є характерною і для композитів на основі ГДЦ, що містять ОГ [53].

Проте збільшення площі питомої поверхні композиту порівняно з ГДЦ є незначним (2.6 %), що узгоджується зі вмістом ОГ (2% відносно безводного ZrO_2).

Як показано у [53], вуглецевий модифікатор локалізовано на поверхні частинок ГДЦ (рис. 7). Проте композит містить і агреговані наночастинки ОГ, а також частинки ГДЦ, поверхня яких не вкрита ОГ. Оскільки вуглецеве покриття послаблює взаємодію між частинками неорганічної матриці, то необхідно регулювати кількість модифікатора у композиті для запобігання погіршення механічної міцності гранул [56]. Їхній розмір зменшується зі збільшенням вмісту модифікатора [56, 58, 59].

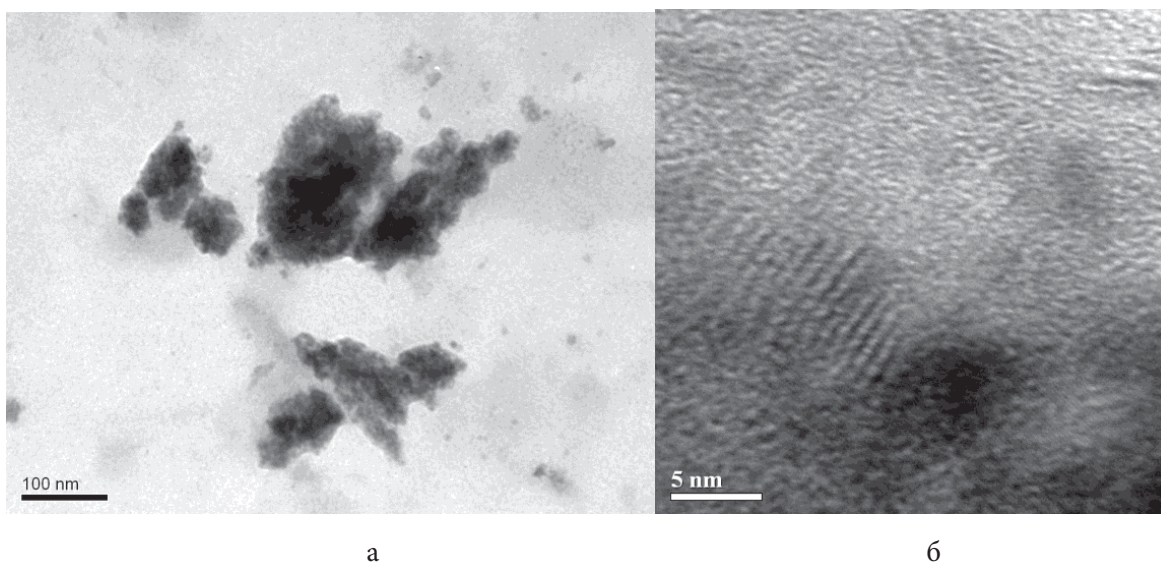


Рис. 7. ТЕМ-зображення частинок ГДЦ, вкритих вуглецевим модифікатором. Наведено фото низької (а) та високої роздільної здатності.

Fig. 7. Low- (a) and high-resolution (b) images of the particles of hydrated zirconium dioxide coated with carbon modifier.

Оскільки вуглецевий катіонообмінний модифікатор частково екранує поверхню ГДЦ, яка містить амфотерні групи $-\text{OH}$, то аніонообмінні властивості композиту

погіршуються порівняно з немодифікованим неорганічним іонітом [53]. Зменшення ємності за іонами HCrO_4^- становить 67 %. Водночас ємність композиту за каті-

онами Pb^{2+} досягає $0.86 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$, а ГДЦ – $0.51 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$. У випадку сорбції іонів 1,1 зарядного електроліту у слабкокислому середовищі катіонообмінна ємність становить $1.2 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$ (K^+), а аніонообмінна – $0.25 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$ (Cl^-) [60]. Незважаючи на це, сорбція іонів не супроводжується різкою зміною рН розчинів, тому композити на основі гідратованих оксидів багатовалентних металів є привабливими для іонообмінного знесолення рідин, які містять білки, наприклад, молочної сироватки. Це зумовлено тим, що на відміну від іонообмінних смол сорбція іонів не супроводжується різкими перепадами рН, які призводять до коагуляції або й навіть денатурації білків. Композити сорбують також лактозу [53], присутність якої у білковому концентраті є небажаною. Сорбцію забезпечують гідрофобні ділянки ОГ.

Гідрофобні фрагменти ОГ є відповідальними й за видалення токсичних органічних сполук із водних розчинів, наприклад, фенолу [53] та пестицидів (рис. 8) [56]. В останньому випадку найбільш висока ємність композиту ГДЦ-ОГ реалізується за епоксиконазолом ($71 \text{ мг} \cdot \text{г}^{-1}$), молекула якого включає 2 бензольних кільця, та карбоксином ($17 \text{ мг} \cdot \text{г}^{-1}$, 1 кільце), при цьому вдається зменшити їхній вміст у воді до рівня ГДК. Гірше сорбуються ацетоміприд ($8 \text{ мг} \cdot \text{г}^{-1}$, одне гетероциклічне кільце) та тіометоксам ($5 \text{ мг} \cdot \text{г}^{-1}$, 2 гетероциклічних кільця). Аналогічні результати отримано й для неактивованого біовугілля [61] (В. М. Огенко, О. В. Пальчик, Ю. С. Дзязько). Інформацію щодо гідрофільно-гідрофобних та сорбційних властивостей композитів, що містять ОГ, систематизовано у [62] (Ю. С. Дзязько, канд. хім. наук М. О. Чабан).

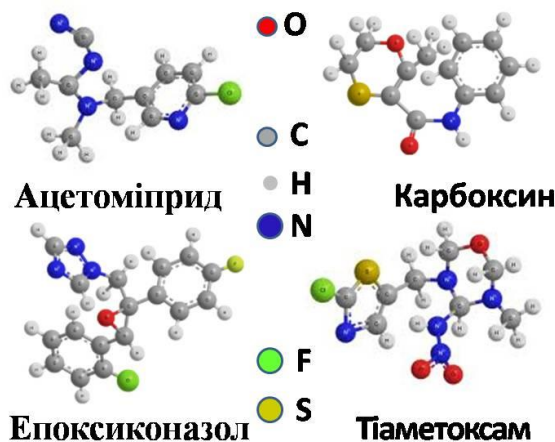


Рис. 8. Пестициди, які сорбуються композитом ГДЦ-ОГ [56].

Fig. 8. Pesticides sorbed by the composite of hydrated zirconium dioxide - graphene oxide [56].

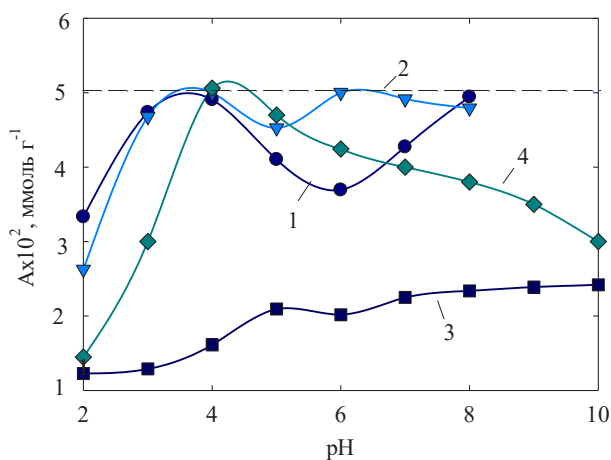


Рис. 9 Залежність сорбційної ємності за U(VI) від рН. Сорбенти: ГФЦ (1) [63], композит ГФЦ-частково розкриті вуглецеві нанотрубки (2), ГДТ (3) [64] та його композиту з $K_2Co[Fe(CN)_6]$ (4). Пунктирна лінія – ємність за повного вилучення іонів.

Fig. 9. Dependence of U(VI) sorption on pH. Sorbents: ZHP (1) [63], its composite with partially unzipped carbon nanotubes (2), HTD (1) [64], its composite with $K_2Co[Fe(CN)_6]$ (4). Dashed line is the capacity of the full ion removal.

Додавання частково розкритих вуглецевих нанотрубок до ГДЦ та ГФЦ підвищує їхню сорбційну ємність за сполуками U(VI) [59, 63] (Ю. С. Дзязько, О. В. Пальчик, Г. Я. Колбасов, М. О. Данилов, І. А. Русецький). В інтервалі рН 5–8 ступінь вилучення U(VI) становить 90–100 % (рис. 9). Проте найбільш яскраво виражений ефект надає оксидному сорбенту кристалічна сполука $K_2Co[Fe(CN)_6]$ [58, 64] (Ю. С. Дзязько, О. В. Пальчик). У цьому випадку ємність композиту збільшується на 230 % (рН 4) порівняно з вихідним гідратованим оксидом. Максимум залежності сорбційної ємності від рН зумовлено двома конкуруючими факторами: переходом $UO_2^{2+} \rightarrow [UO_2OH]^+ \rightarrow UO_2(OH)_2$ з однієї сторони та посиленням катіонообмінної спроможності оксидного сорбенту – з іншої. Вплив оксинітрату вісмуту на вибірковість ГДЦ до іонів $HCrO_4^-$ досліджено у [65]: коефіцієнт селективності збільшується у 15 разів порівняно з немодифікованим оксидом (Рождественська Л. М., Дзязько Ю. С., Железна Л. І., канд. хім. наук Руденко О. С.). Цей композит використано для надання неорганічним мембранам аніонообмінних властивостей [66]. Модифікування ГФЦ фосформолібденовою кислотою призводить до збільшення рухливості іонів Cs^+ у твердій фазі в 2.5 рази [67] (Мальцева Т. В., канд. хім. наук Котвицький О. Г.). Хоча ємність композиту та ГФЦ за цими іонами є однаковою, проте співвідношення ємностей Cs^+/Na^+ становить 3.8 (ГФЦ) та 2.8 (композит), що пояснюється блокуванням пор високоселективною складовою.

Регенерацію неорганічних композитів доцільно проводити лужними розчинами (десорбція іонів) для запобігання дегра-

дації оксидів [59, 63] або киплячою водою (десорбція молекулярних сполук) [56].

Таким чином, модифікування аморфних іонітів дозволяє підвищити селективність сорбентів у широкому інтервалі рН. Перевагою композитів перед модифікаторами є крупнодисперсність. Проте вибірковість до певних іонів досягається й при поєднанні у композиті тільки кристалічних компонентів, що буде розглянуто далі.

ЛІТІЙСЕЛЕКТИВНІ СОРБЕНТИ. У зв'язку з постійно зростаючим попитом на літій-іонні акумулятори, зростають потреби світового ринку у літєвій сировині (карбонаті, гідроксиді та інших сполуках), які прогнозують на рівні 6.6 млрд USD у 2028 р. [68]. Проте розроблення літєвих покладів (родовищ мінералів та солоних водойм – саларів) пов'язано з екологічними ризиками: відчуженням родючих земель, засолюванням джерел прісної води та їхнім забрудненням сполуками літію. Ці сполуки є токсичними, оскільки належать до речовин із сильною психотропною дією [69]. Тому до вмісту літію у воді висувають жорсткі вимоги – гранично допустима концентрація становить $0.03 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3}$ [70].

Морська вода, вода підземних джерел та шахтні води розглядають як альтернативні джерела літію, незважаючи на його низький вміст ($0.1\text{--}0.2 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3}$) [71, 72]. У цьому випадку для вилучення літію найбільш прийнятним є сорбційний метод із використанням літій-селективних сорбентів [73, 74]. З економічної точки зору, доцільним є використання літій-манганових, літій-титанових та літій-титан-манганових шпінелей, які сорбують переважно іони Li^+ після переведення у водневу форму. Селективність зумовлена інтеркаля-

цією Li^+ до восьмигранного проміжку між октаедрами, електронейтральність забезпечується адсорбцією аніонів на поверхні нанокристалітів [75] (рис. 10). На жаль, ці шпінелі можна отримати лише у вигляді дрібнодисперсного порошку, що ускладнює їхнє практичне застосування.

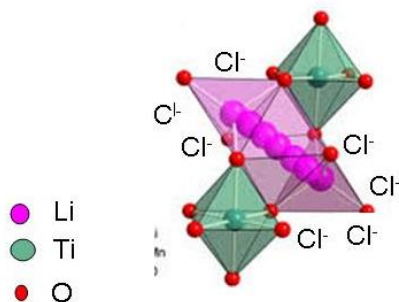


Рис. 10. Інтеркаляція іонів Li^+ до титанової шпінелі за перебігу сорбції

Fig. 10. Intercalation of Li^+ ions to titanium spinel during sorption,

В ІЗНХ розроблено методи отримання крупнодисперсних сорбентів із підвищеною вибірковістю до іонів Li^+ (В. М. Беляков, О. В. Пальчик, Л. М. Рождественська, М. О. Чабан). Один із методів формування великих (до 1 мм) механічно міцних гранул полягає в армуванні високоселективної складової (літій-манганової шпінелі) сполучним (діоксидом титану) [76]. Інший метод передбачає застосування ГДТ та гідратованих подвійних оксидів титану-мангану як вихідних сполук [77, 81]. У цьому випадку формування селективної складової (літій-титанової або літій-титан-манганової шпінелі) та сполучного (TiO_2 у формі рутилу або анатазу) відбувається водночас. Шпінель у гідратованому оксиді утворюється у мезопорах-нанореакторах. Запропоновано метод синтезу титан-марганце-

вих оксидних сорбентів, основою якого є окисно-відновна взаємодія між TiCl_4 та KMnO_4 . Повна ємність за іонами Li^+ становить $\approx 1.5 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$ – це значно вище порівняно з гідратованими оксидами [82]. При сорбції з морської води мольне співвідношення Li^+ , Na^+ та Ca^{2+} у твердій фазі становить 1:4:3.

Запропоновано спосіб регенерації сорбентів (розчином HNO_3), який дозволяє максимально запобігти їхній деградації [83]. Розроблено метод перероблення регенеруючого розчину, який включає випарювання, барботування NH_3 для нейтралізації кислоти (в результаті утворюються нітрати лужних металів та амонію, випарювання та осадження карбонату літію гарячим насиченим розчином K_2CO_3 (рис. 11). Вихід становив 90%, осад містив 98% Li_2CO_3 , тобто відповідав кваліфікації ч. д. а. Маточний розчин випарювали, а отриманий осад містив нітрати і карбонати у мольному співвідношенні 5:1, співвідношення К та Na становило 3:1. Цей продукт можна використовувати як добриво для кислих ґрунтів.

Оскільки поглинання та регенерація іонів Li^+ відбуваються досить повільно, доцільним є інтегрування сорбції до зворотньоосмотичного або електродіалізного опріснення морської води, з якої попередньо видалено іони жорсткості нанофільтрацією із застосуванням антискалantu, який не взаємодіє з іонами Li^+ , наприклад, поліакрилової кислоти. Після вилучення іонів Li^+ воду можна демінералізувати зворотним осмосом.

Порівняно з неорганічними композитами, значно більша швидкість сорбції при таманна орґано-неорґанічним композитам, які розглянуто далі.

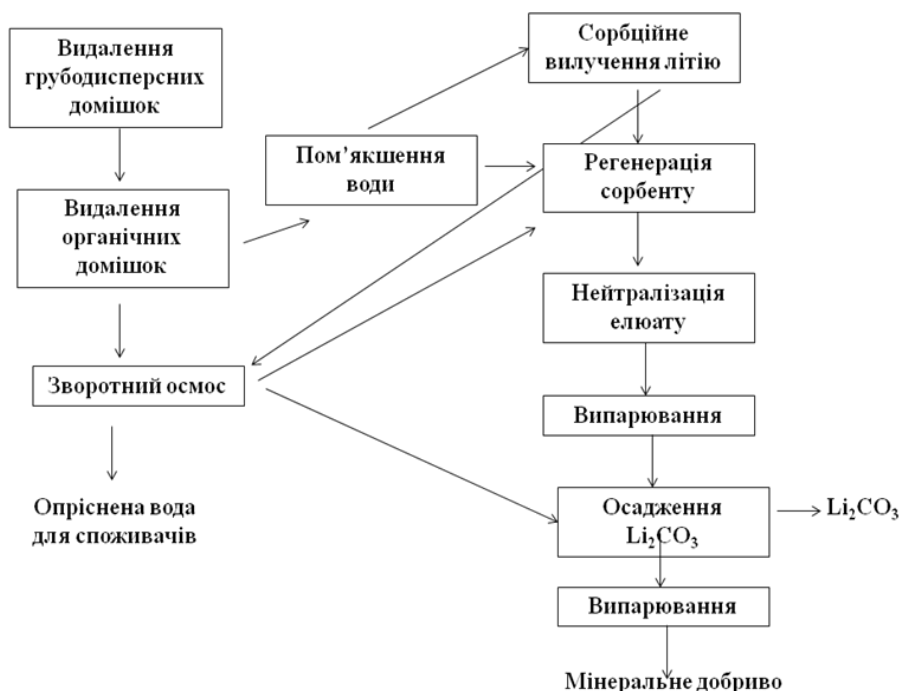


Рис. 11. Інтегрування сорбційного вилучення літію до процесу мембранного знесолення води
Fig. 11. Integration of sorption recovery of lithium to the membrane process of water desalination.

ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНІ СОРБЕНТИ. Прийом, який надає сорбентам аніонообмінної спроможності, полягає у модифікуванні поверхні органічними сполуками. В ІЗНХ проведено цикл робіт із дослідження сорбційних властивостей силікагелів та аеросилів різних марок, модифікованих β -циклодекстрином [84, 85] (В. М. Беляков, К. О. Каздобін, Т. В. Мальцева, О. Г. Котвицький). Циклодекстрини – це циклічні олігомери глюкози, в їхньому складі залишки D-(+)-глюкопіранози об'єднані у макроцикли α -D-1,4-глікозидними зв'язками, які разом із водневими зв'язками між –ОН групами стабілізують тороїдну форму молекул [86] (рис. 12). Внутрішня поверхня молекули є гідрофобною, а зовнішня – гідрофільною за рахунок –ОН груп.

Максимальна кількість циклодекстрину, який може бути введено, становить до $0.2 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$ [85]. На практиці досягають величин у 2–10 разів менших від очікуваних. Концентрація сорбованих катіонів Pb^{2+} є еквівалентною кількості циклодекстрину, Cu^{2+} – у 2.8 рази більшою, а у випадку хромат- та арсенат-аніонів – більшою у 4–6 разів та у 3 рази відповідно. Механізм сорбції – утворення клатратів із токсичними іонами та протиіонами. Таким чином, модифікування циклодекстрином силікагелю надає останньому аніонообмінних властивостей і розширює інтервал рН сорбції катіонів. Останній ефект раніше намагалися досягти шляхом переведення силікагелю в іон-заміщену форму (Ca, Al) [88].

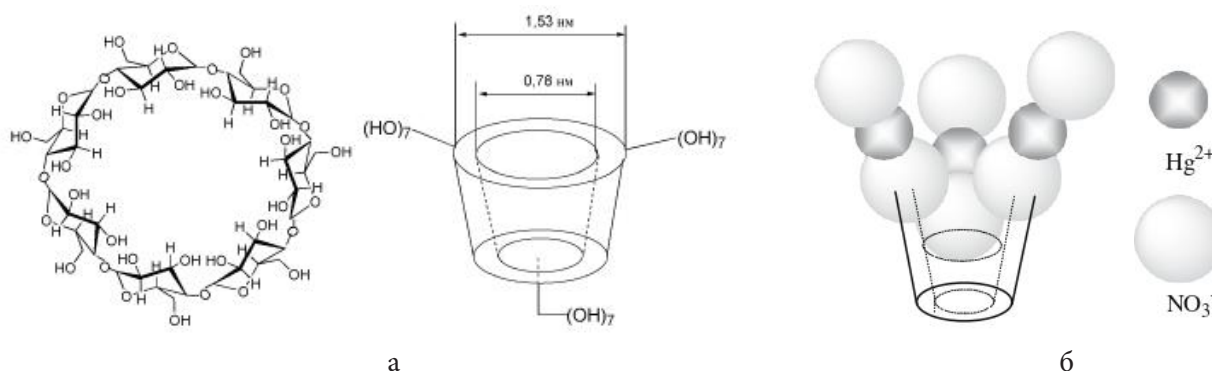


Рис. 12. Молекула циклодекстрину [85] (а) , утворення клатратів із неорганічними сполуками [87] (б). Оpubліковано з дозволу видавництва Elsevier.

Fig. 12. Cyclodextrin molecule [85] (a), formation of clathrates with inorganic compounds [87] (b). Published according to the permission of Elsevier.

Недоліком орґано-неорґанічних сорбентів на основі силікаґелю є їхня відносно невелика ємність. Цього недоліку позбавлені полімер-неорґанічні композити на основі іонообмінних смол. В ІЗНХ проведено цикл робіт зі створення таких композитів, їхня мета – підвищення селективності комерційних смол до іонів токсичних металів (В. Н. Беляков, Ю. С. Дзязько, канд. хім. наук Л. М. Пономарьова, Т. В. Мальцева, канд. хім. наук Є. О. Коломієць). З іншої сторони, такі композити є модельними об'єктами: розроблені способи синтезу можна застосувати й стосовно іонообмінних мембран, проте, на відміну від останніх, до смол можна застосувати і метод ТЕМ, що значно полегшує вивчення їхніх морфологічних особливостей. Окрім цього, іонообмінним смолам та мембранам притаманна ідентична пориста структура, що формується при набуханні у воді або інших полярних розчинниках. Інформацію з цього питання систематизовано в оглядах [89–91].

Так, Хсу та Гірке на підставі даних, отриманих методом малокутового розсіювання

рентгенівських променів, довели, що полімер та вода у набряклих іонообмінних полімерах являють собою окремі фази [92]. Незважаючи на критику та альтернативні точки зору [93], уявлення Хсу та Гірке є наразі найбільш прийнятними для інтерпретації функціональних властивостей іонітів та іонообмінних мембран.

Згідно з моделлю Хсу – Гірке, структурні утворення у гідратованих іонообмінних полімерах можна розділити на 2 типи: гелеві ділянки та міжгелеві проміжки, де розташовані гідрофобні вуглеводневі ланцюги. Гелеві ділянки утворені нанорозмірними кластерами, які формуються за рахунок диполь-дипольної взаємодії функціональних груп. Кластери поєднані між собою меншими за розміром каналами. Кластери та канали відносяться до гідрофільних пор, де відбувається перенос іонів. Гідрофобні ділянки полімерних ланцюгів формують пори, які відносяться до міжгелевих проміжків. Їхній розмір є більшим порівняно з кластерами. Окрім того, пориста структура іонообмінних полімерів включає дефекти структури мікронних розмірів.

Всі вказані пори, або принаймні гідрофільні, ідентифікують порометричними методами, які передбачають гідратацію полімерів (диференціальна скандувальна калориметрія, ізотермічна адсорбція – десорбція розчинників, ізопієстичний метод, еталонна контактна порометрія) [90, 94]. Широкий діапазон пор у полімерних іонітах зумовлює різноманіття інкорпорованих неорганічних частинок [95–102] (рис. 13).

Кількість неорганічного модифікатора та його морфологічні особливості зумовлюють функціональні властивості композитів. Таблиця ілюструє сорбційну поведінку

полімер-неорганічних композитів стосовно деяких токсичних іонів, вилучення яких з води, що містила надлишок іонів жорсткості, відбувалося у динамічному режимі. В усіх випадках модифікатор ГФЦ призводить до збільшення ємності до проскоку та ступеня вилучення токсичних іонів. На прикладі арсенат- та хромат-аніонів встановлено збільшення ємності композитів, що містять частинки гідратованих оксидів багатовалентних металів порівняно з немодифікованою аніонообмінною смолою [103–109], при цьому у багатьох випадках зафіксовано синергетичний ефект.

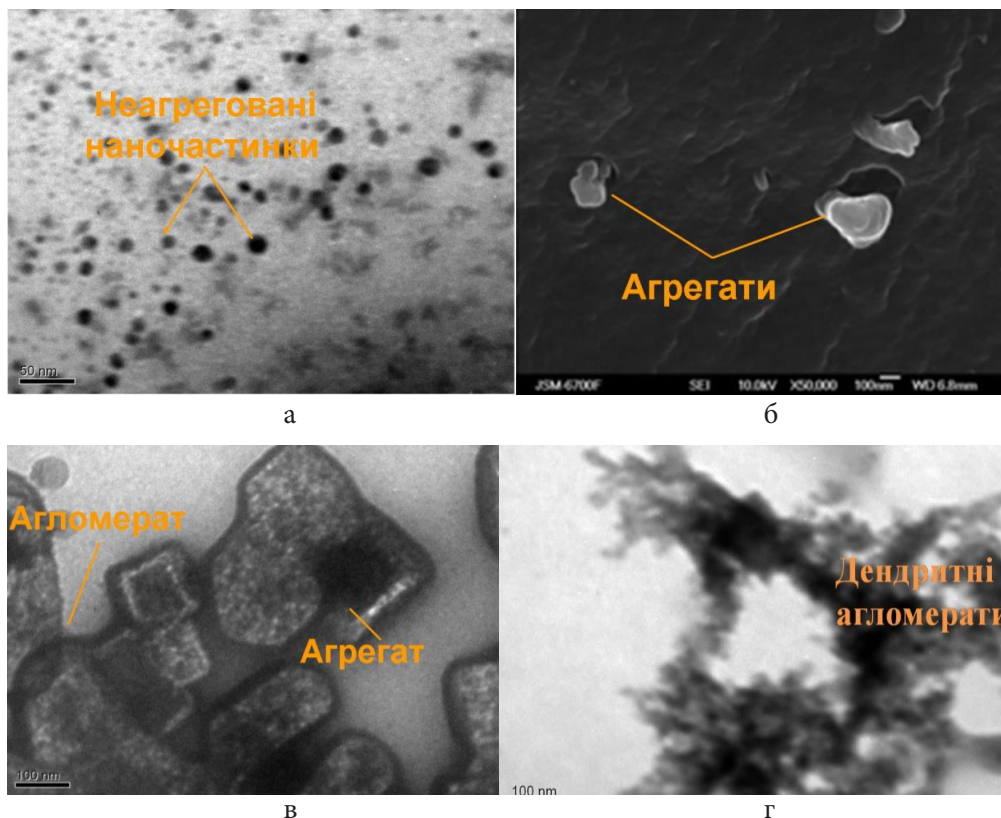


Рис. 13. Мікрофотографії ГФЦ у катіонообмінному полімері: неагреговані наночастинки (а), їхні агрегати (б), агломерати (в), дендритні агрегати (г)

Fig. 13. Microphotographs of ZHP in cation exchange polymers: non-aggregated nanoparticles (a), their aggregates (b), agglomerates (c), dendrite aggregates (d).

Проте іонітам, що містять агрегати та агломерати наночастинок модифікатора, притаманна низька відтворюваність складу та сорбційних властивостей, а найвищою відтворюваністю характеризуються іоніти, які містять тільки неагреговані наночастинки [110]. Тому запропоновано та експериментально підтверджено теоретичний підхід, який дозволяє спрямовано регулювати розмір частинок, інкорпорованих до аніонообмінного [109, 111] або катіонообмінного [112] полімерів. Факторами, які визначають розмір частинок, що осаджуються у порах полімерної основи,

є молярний об'єм сполуки модифікатора, її розчинність, обмінна ємність полімера, температура, поверхневий натяг розчинника, концентрація та об'єм розчинів реагентів. Застосування такого підходу дозволяє отримати найбільш морфологічно однорідні полімер-неорганічні композити сталого складу, що виявляють відтворювані функціональні властивості. Метод синтезу впроваджено Державним підприємством «Смоли» (Кам'янське, Україна). Відомості, які стосуються використання органо-неорганічних іонітів для пом'якшення води, систематизовано в огляді [113].

Таблиця

Вилучення токсичних катіонів із води у динамічному режимі

Table.

Removal of toxic cations from water under dynamic operation.

Матриця	Вміст ГФЦ, мас. %	Тип та розмір частинок	Іон, вихідна концентрація, ммоль·м ⁻³	Ємність до проскоку*, ммоль·см ⁻³	Ступень вилучення*, %	Джерело
Сильнокислотна, гелева, середньозшита	15	Неагреговані, 20–50 нм, агрегати, 70–300 нм	[UO ₂ ²⁺ OH] ⁺ , 0.2	3.93×10 ⁻³ (3.4×10 ⁻⁴)	65 (50)	[102]
	50	Дендритні агломерати, декілька мікрон		2.36×10 ⁻³ (3.4×10 ⁻⁴)	87 (50)	
	37	Неагреговані, 4–20 нм, агрегати, агломерати, 50 нм – декілька мікрон	Cd ²⁺ , 0.035	5,16 ×10 ⁻³ (1.5×10 ⁻³)	>99 (19)	[97]
	43	Агломерати, декілька мікрон	Cd ²⁺ , 0.1 Ni ²⁺ , 0.1	0.24 (0.16) 0.24 (0.16)	99 (90) 99 (95)	[99]
Слабокислотна, середньозшита, макропориста	8	Неагреговані, 5–15 нм, агрегати, декілька мікрон	Ni ²⁺ , 0.1	2.1×10 ⁻² (7.0 ×10 ⁻³)	85 (85)	[101]
Сильнокислотна, слабкозшита, гелева	40	Неагреговані, 7–14 нм, Агрегати, 30–50 нм, Агломерати, декілька мікрон	Ni ²⁺ , 0.3	1.58×10 ⁻² (2.7×10 ⁻³)	>99 (93)	[98]

* У дужках наведено значення для немодифікованих смол.

Порівняно з іонообмінними смолами, органо-неорганічні іоніти легше регенеруються. Наприклад, десорбція U(VI) із катіонітів та аніонітів відбувається швидше і найбільш повно [114]. Слід особливо підкреслити, що для регенерації замість розчину сильної кислоти доцільно застосовувати лужний розчин NaHCO_3 . Для десорбції інших катіонів застосовують розчин H_2SO_4 , проте для регенерації композитів потрібен менший об'єм регенеруючого розчину, ніж у випадку немодифікованих смол.

Композити на основі природних матеріалів

Порівняно з синтетичними сорбентами, природні матеріали є більш доступними та дешевими, а то й взагалі безкоштовними. Для надання таким матеріалам необхідних функціональних властивостей застосовують спеціальні модифікатори. З економічної точки зору, доцільною є проста й екологічно чиста процедура модифікування з використанням дешевих реагентів. В ІЗНХ проводять роботи із розроблення сорбентів для видалення нафти і нафтопродуктів із водних поверхонь (Є. О. Коломієць, Ю. С. Дзязько), а також «контейнерів» для дозування добрив (Ю. С. Дзязько, Л. М. Рождественська, К. О. Куделко).

Нафта і нафтопродукти потрапляють до поверхневих вод внаслідок техногенних катастроф, спричинених, зокрема, військовими діями. Для запобігання негативних екологічних наслідків вуглеводні мають бути видаленими з водних поверхонь. Запропоновано магнітні сорбенти на основі некарбонізованих біополімерів (рослинної целюлози і кератину). Для виготовлення композитів використовували біополімерні матриці різної морфології на рівні пучків

волокон. Залежно від походження матриці, пучки волокон є прямими (целюлоза, отримана з деревини та кукурудзяних качанів), спіралеподібними (целюлоза чайного листа) або лускатими (кератин вовни тварин). Частинки магнетиту вводили до біополімерних матриць після видалення з них нецелюлозних і некератинових включень. Найбільш однорідний розподіл магнітних частинок, розмір яких менший за 1 мкм, виявлено для матриці, отриманої з качанів кукурудзи. Це композит, який містить найменшу кількість заліза (0,24 мас. %): саме цей зразок демонструє найкращу плавучість. Сорбент на основі целюлози з листа чаю містив 71% заліза: частинки тонули у воді майже повністю. Його ємність в неполярних рідинах становила ($\text{г} \cdot \text{г}^{-1}$): 1,6–8,6 (рослинна олія), 10,5–16,4 (нафта), 9,8–14,5 (керосин). Після видалення з поверхні води сирової нафти плівку цієї рідини візуально не спостерігали. Для очищеної води хімічне споживання кисню становило $\approx 0,2 \text{ мгO}_2 \cdot \text{дм}^{-3}$, це менше норми для питної води. Крім цього, сорбент можна легко видалити з водної поверхні за допомогою магніту. Встановлено, що сорбенти також можна використовувати для видалення з води іонів токсичних металів. Як виявлено, магнітні частинки покращують сорбцію іонів Pb^{2+} , але зменшують сорбцію Cd^{2+} . Таким чином, сорбенти з невеликим вмістом неорганічного модифікатора можна використовувати для видалення нафти і нафтопродуктів із водних поверхонь. Для вилучення неорганічних іонів можна використовувати сорбенти, які тонуть у воді. Перевага сорбентів на основі біополімерів перед відомими матеріалами полягає у нескладному способі синтезу, який передба-

чає використання дешевої та доступної сировини. Крім цього, сорбенти можна легко відокремити від води за допомогою магнітного поля. Інформацію щодо сорбентів на основі некарбонізованих біополімерів систематизовано в огляді [115].

Для синтезу «контейнерів»-дозаторів добрив використано природні цеоліти [116]. Синтезовано композити, які містять наночастинки гідратованого оксиду феруму(III) – модифікатор екранує мезопори цеолітової матриці. Отримано також матеріали, модифіковані частинками мікронних розмірів, які розташовані у макропорах. Саме для таких композитів знайдено дозуючий ефект для розчину, що містить мікрокомпоненти, необхідні для росту рослин. Сорбент, просочений цим розчином, вносили до ґрунту. Знайдено його позитивний вплив на розвиток коріння та паростків *Cucumis sativus* (огірка городнього). Цеоліти, модифіковані наночастинками, рекомендовано для вилучення іонів Pb^{2+} із води.

ВИСНОВКИ. Всі сорбенти, які розроблені в ІЗНХ, можна застосовувати у процесах розділення: завдяки крупнодисперсності та механічній міцності їх можна використовувати як наповнювачів сорбційних колон. Ранні роботи були направлені на розроблення аморфних гідрофосфатів та подвійних гідратованих оксидів багатовалентних металів, призначених для вилучення з води токсичних неорганічних іонів (арсенат-, хромат- та борат-аніонів, катіонів Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} тощо). Наразі основну увагу зосереджено на розробленні композиційних матеріалів. Поєднання в композитах різних складових дозволяє отримати сорбенти з покращеними властивостями (більш швидкою сорбцією, підвищеною ємністю

та селективністю, сорбційною здатністю у більш широкому інтервалі рН, полегшеною регенерованістю) або поліфункціональні матеріали, які сорбують як неорганічні, так і органічні сполуки. Перспективні напрямки досліджень – створення технологій, які включають не тільки вилучення токсичних і цінних компонентів із рідин природного, техногенного та біогенного походження, а й регенерацію сорбенту та перероблення концентрату для отримання комерційних продуктів. Інший напрямок досліджень – створення композитів – потенційних модифікаторів мембран.



Роботу виконано в межах держбюджетної теми «Розроблення мембран, модифікованих композитами на основі полімерів із неорганічними гідрофілізуючими та антибактеріальними добавками, для вилучення токсичних і цінних компонентів із водних розчинів», державний реєстраційний номер: 0122U001235.

DEVELOPMENT OF SORPTION MATERIALS OF WIDE FUNCTIONAL PURPOSE IN THE V.I. VERNADSKII INSTITUTE OF GENERAL AND INORGANIC CHEMISTRY OF THE NAS OF UKRAINE

T.V. Maltseva, Yu.S. Dzyazko

*V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine,
32/34 Akad. Palladin ave, 03142 Kyiv, Ukraine
e-mail: dzyazko@gmail.com*

The review is devoted to the work, which were performed at the V.I. Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS of Ukraine according to the direction of

the development of sorption materials of wide functional purpose. All sorbents can be used in separation processes: due to their coarse dispersion and mechanical strength, they can be used as fillers for sorption columns. The direction of early works is the development of amorphous hydrophosphates and double hydrated oxides of multivalent metals, intended for the removal of toxic inorganic ions from water (arsenate-, chromate- and borate-anions, Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} cations etc.). Currently, attention is focused on the development of composite materials. The base of inorganic composites is hydrophosphate and oxide sorbents, and the modifiers are the advanced carbon materials, lithium-titanium and lithium-titanium-manganese spinels etc. Sorbents based on ion-exchange resins modified with inorganic ionites have also been developed. The combination of various components in composites makes it possible to obtain sorbents with improved properties (faster sorption, increased capacity and selectivity, sorption capacity in a wider pH range, easier regeneration) or multifunctional materials that sorb both inorganic and organic compounds, for example, pesticides. Prospective field of research is the development of technologies that include not only the extraction of toxic and valuable components from liquids of natural, technological and biogenic origin, but also the regeneration of the sorbent and processing of the concentrate to obtain commercial products. Thus, the integration of lithium sorption concentration into the process of reverse osmosis water desalination has been proposed. The processing of the solution formed during the regeneration of the sorbent includes the production of lithium carbonate and a complex fertilizer for acidic soils. Composites, the components of which are natural

materials, are also in the focus of attention. Magnetic sorbents based on biopolymers, proposed for extraction of oil and oil products from water surfaces. Composites based on zeolites are used as containers for liquid fertilizers. Another direction of research is the creation of composites - potential membrane modifiers for separation processes.

Keywords: sorbents, composites, hydrophosphates of multivalent metals, hydrated doubleoxides, ion exchangeresins.

ЛІТЕРАТУРА

1. Clearfield A., Stynes J.A. The preparation of crystalline zirconium phosphate and some observation on its ion exchange behaviour. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1964. 26 (1). P. 117–129.
2. Alberti G., Toracca F. Crystalline insoluble salts of polybasic metals. 2. Synthesis of crystalline zirconium and titanium phosphates by direct precipitation. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1968. 30 (5). P. 317–318.
3. Cheng Yu., Chuah G.K. The synthesis and applications of α -zirconium phosphate. *Chin. Chem. Lett.* 2020. 31(2). P. 307–310.
4. Yamanaka S., Tanaka M. Formation region and structural model of γ -zirconium phosphate. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1979. 41 (1). P. 45–48.
5. Krogh A.M., Norby A.P., Hanson J.C., Hanson J.C., Vogt T. Preparation and characterization of a new 3-dimensional zirconium hydrogen phosphate τ - $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$. Determination of the complete crystal structure combining synchrotron X-ray single-crystal diffraction and neutron powder diffraction. *Inorg. Chem.* 1998. 37 (5). P. 876–881.
6. Clearfield A., Bortun A.I., Bortun L.N., Garcia J.R. Direct hydrothermal synthesis of zirconium phosphate and zirconium arsenate with a novel basic layered structure in alkaline media. *Inorg. Chem. Commun.* 1998. 1 (6). P. 206–208.
7. Alberti G., Costantino U., Allulli S., Massucci M.A. Crystalline insoluble acid salts of tetra-

- valent metals – XIV. Forward and reverse sodium-potassium ion exchange isotherms on crystalline zirconium phosphate. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1973. 35 (4). P. 1339–1346.
8. Rudolf P.R. Clearfield A. Time of flight neutron powder Rietveld refinement of the $\text{ZrKH}(\text{PO}_4)_2$ structure. *Inorg. Chem.* 1985. 24 (22). P. 3714–3715.
 9. Costantino U., Szirtes L., Kuzmann E., Megyeri J., Lázár K. Exchange of iron ions into layers of α -zirconium phosphate. *Solid State Ionics*. 2001. 141–142. P. 359–364.
 10. Grevillot G., Dzyazko J., Kazdobin K., Belyakov V. The electrochemically controlled sorption of d-metal cations by ion-exchangers based on titanium phosphate. *Solid State Electrochem.* 1999. 3 (2). P. 104–110.
 11. Дзязько Ю. С., Рождественская Л. М., Пальчик А. В., Беяков В. Н. Подвижность ионов Ni(II) в неорганических ионитах на основе гидроксофосфата циркония. *Теор. эксп. химия*. 2003. 39 (6). С. 368–373.
 12. Дзязько Ю. С., Беяков В. Н., Рождественская Л. М. Особенности кинетики сорбции ионов Ni(II) ионообменными смолами. *Укр. хим. журн.* 2003. 69 (7–8). С. 8–12.
 13. Dzyazko Yu., Rozhdestvenska L., Palchik A., Lapicque F. Ion-exchange properties and mobility of Cu^{2+} ions in zirconium hydrophosphate ion-exchangers. *Separ. Purif. Technol.* 2005. 45 (2). P. 141–146.
 14. Дзязько Ю. С., Рождественская Л. М., Пальчик А. В. Извлечение ионов Ni(II) из разбавленных растворов комбинированным методом ионного обмена и электродиализа. *Журн. прикл. химии*. 2005. 78 (3). С. 418–424.
 15. Дзязько Ю. С., Рождественская Л. М., Беяков В. Н. Электроперенос в системе Ni^{2+} - H^+ в ионообменной органической матрице. *Хим. техн. воды*. 2003. 25 (6). С. 515–524.
 16. Rozhdestvenska L.M., Dzyazko Yu.S., Belyakov V.N. Electrodeionization of a Ni^{2+} -containing solution using highly hydrated zirconium hydrophosphate. *Desalination*. 2006. 198. P. 247–255.
 17. Бортун А. И., Беяков В. Н., Стрелко В. В., Карасева Т. А. Исследование кинетики сорбции катионов щелочных металлов на сферически гранулированном фосфате циркония. *Укр. хим. журн.* 1979. 53 (8). С. 2060–2063.
 18. Митченко Т. Е., Беяков В. Н., Ройтенберг А. М., Постолов Л. Е. Исследование химической стабильности сорбента на основе фосфата титана. *Журн. прикл. химии*. 1986. 59 (7). С. 1337–1340.
 19. Митченко Т. Е., Стрелко В. В., Беяков В. Н., Постолов Л. Е. Извлечение ионов кадмия из сточных вод сорбентом на основе фосфата циркония. *Химия и технология воды*. 1983. 5 (5). С. 53–57.
 20. Ласкорин Б. Н., Голдобина В. А., Копанев А. М. Сорбция ионов цветных металлов и железа неорганическими ионитами на основе фосфата циркония. *Изв. вузов. Цветн. металлургия*. 1973. 16 (11). С. 22–24.
 21. Бортун А. И., Квашенко А. П. Комплексообразование при сорбции ионов Cu , Co , Zn аморфными фосфатами титана и циркония. *Журн. прикл. химии*. 1990. 64(7). С. 1963–1966.
 22. Дзязько Ю. С., Трачевский В. В., Рождественская Л. М., Василюк С. Л., Беяков В. Н. Взаимодействие сорбированных ионов Ni(II) с аморфным гидрофосфатом циркония. *Журн. физ. химии А*. 2013. 87(5). С. 857–862.
 23. Бортун А. И., Малиновский Г. А., Хайнаков С. А., Беяков В. Н. Амфотерные свойства ионитов на основе фосфатов титана и циркония. *Укр. хим. журн.* 1990. 56(1). С. 6–9.
 24. Ярославцев А. Б. Ионный обмен на неорганических сорбентах. *Успехи химии*. 1997. 66(7). С. 641–659.
 25. Parks G.A. The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides, and aqueous hydroxo complex systems. *Chem. Rev.* 1965. 65(2). P. 177–198.
 26. Tamura H. Theorization on ion-exchange equilibria: activity of species in 2-D phases. *J*

- Colloid Interface Sci.* 2004. 279 (1). P. 1–22.
27. Serrano S., O'Day P.A., Vlassopoulos D., García-González^a M.T., Garrido F. A surface complexation and ion exchange model of Pb and Cd competitive sorption on natural soils. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2009. 73(3). P. 543–558.
28. Lund T.J., Koretsky C.M., Landry C.J, Schaller M.S., Das S. Surface complexation modeling of Cu(II) adsorption on mixtures of hydrous ferric oxide and kaolinite. *Geochem. Trans.* 2008. 9. P. 9–19.
29. Дзязько Ю. С., Рождественская Л. М., Василюк С. Л. Подвижность анионов Cr (VI) в фазе амфотерного неорганического ионита. *Химия и технология воды.* 2008. 30(5). С. 498–508.
30. Мальцева Т. В., Яценко Т. В., Куделко Е. О., Беляков В. Н. Влияние введения гидроксидов марганца и гидратированного оксида алюминия на пористую структуру и заряд поверхности оксигидратов Zr (IV), Ti (IV) и Sn (IV). *Журн. прикл. химии.* 2011. 84(5). С. 756–761.
31. Мальцева Т. В., Яценко Т. В., Пальчик О. В., Дзязько Ю. С. Вплив діоксиду марганцю в оксигидратах Zr, Sn, Ti на адсорбцію іонів свинцю, стронцію та радіонуклідів ⁹⁰Sr. *Укр. хім. журн.* 2017. 83(11). С. 26–32.
32. Мальцева Т. В. Анализ возможности применения эффективных сорбционных материалов для переработки жидких отходов на АЭС Украины. *Вода і водоочисні технології. Науково-технічні вісті.* 2015. 17(2). С. 50–61.
33. Kudelko K., Maltseva T., Bieliakov V. Adsorption and mobility of Cu (II), Cd (II), Pb (II) ions adsorbed on (hydr)oxide polymer sorbents $M_xO_y \cdot nH_2O$, M = Zr (IV), Ti (IV), Sn (IV), Mn (IV). *Desalination and Water Treatment.* 2011. 35 (1–3). P. 295–299.
34. Куделко Е. О., Мальцева Т. В., Беляков В. Н. Сорбция ионов Cr (VI) оксигидратами состава $M_xAl_{1-x}O_y \cdot nH_2O$, где M - Zr(IV), Ti(IV), Sn(IV). *Коллоидный журн.* 2012. 74(3). С. 337–342.
35. Куделко Е. О., Мальцева Т. В., Беляков В. Н. Анионообменные свойства оксигидратов состава $M_xAl_{1-x}O_y \cdot nH_2O$, M – Zr, Ti, Sn. *Укр. хім. журн.* 2012. 78(1). С. 6–11.
36. Мальцева Т. В. Вплив введення оксидів марганцю і алюмінію до складу оксигидратів цирконію, титану, стануму на вибірковість і кінетику сорбції кисень-вмісних іонів. *Укр. хім. журн.* 2018. 84(8). С. 84–90.
37. Мальцева Т. В., Куделко Е. О., Беляков В. Н. Адсорбция Cu(II), Cd(II), Pb(II), Cr(VI) двойными гидроксидными на основе оксида Al и оксидов Zr, Sn и Ti. *Журн. физ. химии А.* 2009. 83(13). С. 2336–2339.
38. Куделко Е. О., Мальцева Т. В., Беляков В. Н. Анионообменные свойства оксигидратов состава $M_xAl_{1-x}O_y \cdot nH_2O$, M – Zr, Ti, Sn. *Укр. хім. журн.* 2012. 78(1). С. 6–11.
39. Дзязько Ю. С., Беляков В. Н., Стефаняк Н. В., Василюк С. Л. Анионообменные свойства композиционных керамических мембран, содержащих гидратированный диоксид циркония. *Журн. прикл. химии.* 2006. 79(5). С. 778–782.
40. Яценко Т. В., Мальцева Т. В., Пальчик А. В., Атаманюк В. Ю., Беляков В. Н. Определение удельной поверхности оксигидратов элементов III–IV групп по данным потенциометрического титрования. *Укр. хім. журн.* 2006. 72(7). С. 10–14.
41. Яценко Т. В., Мальцева Т. В., Куделко Е. О. Расчет удельной поверхности пористых оксигидратных адсорбентов из величины емкости двойного электрического слоя. *Журн. прикл. химии.* 85(3). С. 383–387.
42. De Faria A., Trasatti S. The Parsons–Zobel plot for systems of suspended particles: a specific experimental test. *J. Electroanal Chem.* 1998. 448(2). P. 159–162.
43. Стрелко В. В., Беляков В. Н., Бортун А. И., Хайноков С. А. Исследование селективной сорбции сульфат-ионов гидратированным диоксидом циркония. *Журн. физ. химии.* 1980. 64(2). С. 408–412.

44. Dzyazko Y.S., Rozhdestvenskaya L. M., Vasi-lyuk S. L., Belyakov V. N., Kabay N., Yuksel M., Arar O., Yuksel U. Electro-deionization of Cr (VI)-containing solution. Part I: chromi-um transport through granulated inorganic ion-exchanger. *Chem. Eng. Commun.* 2009. 196(1–2). P. 3–21.
45. Атаманюк В. Ю., Мальцева Т. Ю., Бе-ляков В. Н. Извлечение бора из водных растворов с использованием гидратированного ди-оксида циркония. *Химия и технология воды*. 2002. 24(3). С. 238–247.
46. Zhuravlev I., Zakutovsky O., Psareva T., Ka-nibolotsky V., Strelko V., Taffet M., Gallios G. Uranium sorption on amorphous titanium and zirconium phosphates modified by Al^{3+} or Fe^{3+} ions. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2002. 254(1). P. 85–89.
47. Marcano D.C., Kosynkin D.V., Berlin J.M., Sinit-skii A., Sun Z., Slesarev A., Alemany L.B., Lu W., Tour J.M. Improved synthesis of graphene oxide. *ACS Nano*. 2010. 4(8). P. 4806–4814.
48. Danilov M.O., Slobodyanyuk I.A., Ruset-skii I.A., Kolbasov G.Y. Synthesis of reduced graphene oxide obtained from multiwalled carbon nanotubes and its electrocatalytic properties. In: Aliofkhaezrai M., Ali N., Wil-liam I., Milne W.I., Ozkan C.S., Mitura S., Ger-vasoni J.L. (eds). *Graphene science handbook: fabrication methods*. Boca Raton, London, New York: CRS press, 2016. P. 205–226.
49. Danilov M.O., Rusetskii I.A., Slobodyanyuk I.A., Dovbeshko G.I., Kolbasov G.Y., Strubov Y.Y. Synthesis, properties, and application of graphene-based materials obtained from carbon nanotubes and acetylene black. *Ukr. J. Phys.* 2016. 7(1). P. 3–11.
50. Dzyazko Y., Ogenko V. Polysaccharides: an efficient tool for fabrication of carbon nano-matials. In: Inamuddin, Boddula A.R., Altal-hi T. (eds.). *Polysaccharides: Properties and Applications*. Hoboken: Wiley. 2021. P. 337–366.
51. Новикова Е. М., Мальцева Т. В., Бе-ляков В. Н., Собкевич В. А., Шваб Н. А. Природа синергического эффекта на композицион-ных материалах углерод – гидроксид цирко-ния. *Укр. хим. журн.* 1991. 57(9). С. 928–929.
52. Strelko V.V., Kartel N.T., Dukhno I.N., Kuts V.S., Clarkson R.B., Odintsov B.M. Mecha-nism of reductive oxygen adsorption on active carbons with various surface chemistry. *Sur-face Sci.* 2004. 548(1–3). P. 281–290.
53. Dzyazko Yu.S., Ogenko V.M., Volkovich Yu.M., Sosenkin V.E., Maltseva T.V., Yatsen-ko T.V., Kudelko K.O. Composite consisting of hydrated zirconium dioxide and graphene oxide for removal of organic and inorganic components from water. *Him. Fiz. Tehnol. Poverhni*. 2018. 9(4). P. 417–431.
54. Dreyer D.R., Park S., Bielawski C.W., Ruoff R.S. The chemistry of graphene oxide. *Chem. Soc. Rev.* 2010. 39(1). P. 228–240.
55. Volkovich Y.M., Rychagov A.Y., Sosenkin V.E., Efimov O.N., Os'makov M.I. Measuring the specific surface area of carbon nanomate-rials by different methods. *Russ. J. Electrochem.* 2014. 50(11). P. 1099–1101.
56. Dzyazko Yu.S., Ogenko V.M., Shteinberg L.Ya., Bildyukevich A.V., Yatsenko T.V. Composite adsorbents including oxidized graphene: ef-fect of composition on mechanical durability and adsorption of pesticides. *Him. Fiz. Tehnol. Poverhni*. 2019. 10(4). P. 432–445.
57. Volkovich Yu.M., Bagotsky V.S. Experimental methods for investigation of porous materials and powders, In: Volkovich Yu.M., Filippov A.N., Bagotsky V.S. (eds). *Porous materials and powders used in different fields of science and technology*. London: Springer-Verlag, 2014. P. 1–6.
58. Perlova O.V., Dzyazko Yu.S., Palchik O.V., Mar-tovyi I.S. Hydrated titanium dioxide modified with potassium cobalt hexacyanoferrate (II) for sorption of cationic and anionic complex-es of uranium (VI). *Appl. Nanosci.* 2022. 12(3). P. 651–663.
59. Perlova O.V., Dzyazko Y.S., Palchik A.V., Iva-nova I.S., Perlova N.O., Danilov M.O., Ru-setskii I.A., Kolbasov G.Ya., Dzyazko A.G.

- Composites based on zirconium dioxide and zirconium hydrophosphate containing graphene-like additions for removal of U(VI) compounds from water. *Appl. Nanosci.* 2020. 10(12). P. 4591–4602.
60. Myronchuk V., Zmievskii Y., Dzyazko Y., Rozhdestveska L., Zakharov V., Bilyukevich A. Electrodialytic whey demineralization involving polymer-inorganic membranes, anion exchange resin and graphene-containing composite. *Acta Periodica Technologica.* 2019. 50. P. 63–171.
61. Dzyazko Yu.S., Palchik A.V., Ogenko V.M., Shtemberg L.Y., Bogomaz V.I., Protsenko S.A., Khomenko V.G., Makeeva I.S., Chernysh O.V., Dzyazko O.G. Nanoporous biochar for removal of toxic organic compounds from water. *Springer Proc. Phys.* 2019. 222. P. 209–224.
62. Dzyazko Yu.S., Volkovich Yu.M., Chaban M.O. Composites containing inorganic ion exchangers and graphene oxide: hydrophilic–hydrophobic and sorption properties (Review). *Springer Proc Phys.* 2020. 246. P. 93–110.
63. Perlova O.V., Ivanova I.S., Dzyazko Yu.S., Danilov M.O., Rusetskii I.A., Kolbasov G.Ya. Sorption of U(VI) compounds on inorganic composites containing partially unzipped multiwalled carbon nanotubes. *Him. Fiz. Tehnol. Poverhni.* 2021. 12(1). P. 16–31.
64. Perlova O.V., Dzyazko Yu.S., Malinovska A.A., Palchik A.V. Peculiarities of U(VI) sorption on composites containing hydrated titanium dioxide and potassium-cobalt hexacyanoferrate (II). *Him. Fiz. Tehnol. Poverhni.* 2021. 12(4). P. 344–357.
65. Рождественська Л. М., Дзязько Ю. С., Руденко О. С., Железнова Л. І., Беляков В. Н. Нові селективні наноконпозиційні матеріали на основі гідратованого діоксиду цирконію та основного оксонітрату вісмуту. *Доповіді Національної академії наук України.* 2013. (8). С. 135–140.
66. Dzyazko Yu., Rozhdestveskaya L., Zmievskii Yu., Zakharov V., Myronchuk V. Composite inorganic anion exchange membrane for electrodialytic desalination of milky whey. *Mater. Today: Proc.* 2019. 6(2). P. 250–259.
67. Kotvitskyy A.G., Maltseva T.V., Belyakov V.N. Selective removal of Cs⁺ ions by means of electro-deionisation. *Separ. Purif. Technol.* 2005. 41(3). P. 329–334.
68. Fortune business insight. The global lithium market is projected to grow from USD 3.83 billion in 2021 to USD 6.62 billion in 2028 at a CAGR of 8.1% during the 2021–2028 period. <https://www.fortunebusinessinsights.com/lithium-market-104052>
69. Kapusta N.D., Mossaheb N., Etzersdorfer E., Hlavin G., Thau K., Willeit M., Praschak-Rieder N., Sonneck G., Leithner-Dziubas K. Lithium in drinking water and suicide mortality. *Braz. J. Psych.* 2011. 198(5). P. 346–350.
70. World Health Organization. EAEU Technical Regulation On Safety of Packaged Potable Water Including Natural Mineral Water (TR EAEU 044/2017) with 3 annexes. 2017. https://apps.fas.usda.gov/newgainapi/api/report/downloadreportbyfilename?filename=E-AEU%20Technical%20Regulation%20on%20Packaged%20Water_Moscow_Russian%20Federation_10-30-2017.pdf
71. Flexer V., Baspineiro C.F., Galli C.I. Lithium recovery from brines: a vital raw material for green energies with a potential environmental impact in its mining and processing. *Sci. Total Envir.* 2018. 639. P. 1188–1204.
72. Xin H., Kaur S., Kostecki R. Mining lithium from seawater. *Joule.* 2020. 4(7): P. 1357–1358.
73. Xu X., Chen Y., Wan P., Gasem K., Wang K., He T., Adidharma H., Fan M. Extraction of lithium with functionalized lithium ion-sieves. *Progr. Mater. Sci.* 2016. 84. P. 276–313.
74. Salman S., Lottermoser B.G., Alessi D.S. Metal oxide sorbents for the sustainable recovery of lithium from unconventional resources. *Appl. Mater. Today.* 2020. 19. P. 100638.
75. Li L., Deshmane V., Paranthaman M., Bhave R., Moyer B., Harrison S. Lithium recovery from aqueous resources and batteries – a brief review. *Johnson Matthey Technology Review,*

2018. 62(2). P. 161–176.
76. Chaban M.O., Rozhdestvenska L.M., Palchik O.V., Ponomarova L.M., Dzyazko Y.S. Selective to lithium ions nanocomposite sorbents based on TiO_2 containing manganese spinel. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2021. (4). P. 126–133.
77. Chaban M.O., Rozhdestvenska L.M., Palchik A.V., Belyakov V.M. Influence of structural characteristics on sorption properties of lithium-selective composite materials based on TiO_2 and MnO_2 . *Khim. Phiz. Tekhnol. Poverhni*. 2014.5 (3). P. 303–308.
78. Chaban M.A., Palchik A.V., Rozhdestvenska L.M., Vasilyuk S.L., Linkov V.M. Characterization of sorption materials containing oxides of multivalent metals for use in processes of lithium extraction from salt solutions. *Water and Water Purification Technologies. Scientific and Technical News*. 2016. 3(20). P. 8–21.
79. Чабан М. А., Рождественская Л. М., Пальчик А. В., Беляков В. Н. Избирательность новых неорганических ионитов на основе оксидов титана и марганца при сорбции лития из водных сред. *Химия и технология воды*. 2016. 38 (1). С. 14–24.
80. Chaban M.O., Rozhdestvenska L.M., Palchik O.V., Dzyazko Y.S. Structural characteristics and sorption properties of lithium-selective composite materials based on TiO_2 and MnO_2 . *Appl. Nanosci*. 2019. 9(5). P. 1037–1045.
81. Rozhdestvenska L.M., Chaban M.O., Dzyazko Yu.S., Palchik O.V., Dzyazko O.G. Formation of lithium-selective sorbent in nanoreactors of the support based on titanium dioxide. *Appl. Nanosci*. 2021. 12(4). P. 1113–1122.
82. Чабан М. О., Рождественська Л. М., Дзязько Ю. С. Електропембранне вилучення іонів Li^+ з водних розчинів із використанням сорбенту на основі TiO_2 - MnO_2 . *Питання хімії та хімічної технології*. 2019. (2). С. 135–143.
83. Chaban M.O., Rozhdestvenska L.M., Palchik O.V. Sorption removal of Li^+ ions from multicomponent solutions. Regeneration of sorbents and processing of concentrate. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2020. (4). P. 177–186.
84. Belyakova L.A., Kazdobin K.A., Belyakov V.N., Ryabov S.V., Namor A.F.D. Synthesis and properties of supramolecular systems based on silica. *J. Colloid Interface Sci*. 2005. 283(2). P. 488–494.
85. Belyakov V.N., Belyakova L.A., Varvarin A.M., Khora O.V., Vasilyuk S.L., Kazdobin K.A., Maltseva T.V., Kotvitsky A.G., Namor A.F.D. Supramolecular structures on silica surfaces and their adsorptive properties. *J. Colloid Interface Sci*. 2005. 285(1). P. 18–26.
86. Tian B., Hua S., Liu J. Cyclodextrin-based delivery systems for chemotherapeutic anticancer drugs: A review. *Carbohydr. Polym*. 2020. 232. P. 115805.
87. Belyakova L.A., Shvets O.M., Lyashenko D.Y. Formation of the nanostructure on a silica surface as mercury(II) ions adsorption sites. *Inorgan. Chim. Acta*. 2009. 362(7). P. 2222–2230.
88. Strazhesko D.N., Strelko V.V., Belyakov V.N., Rubanik S.C. Mechanism of cation exchange on silica gels. *J. Chromatography A*. 1974. 102. P. 191–195.
89. Коломієць Е. О., Дзязько Ю. С., Мальцева Т. В. Електропровідні та сорбційні властивості композитів на основі іонообмінних матеріалів. *Укр. хім. журн*. 2019. 85(3). P. 81–97.
90. Dzyazko Yu., Volkovich Yu., Perlova O., Ponomaryova L., Perlova N., Kolomiets E. Effect of porosity on ion transport through polymers and polymer-based composites containing inorganic nanoparticles (Review). *Springer Proc. Phys*. 2019. 222. P. 235–253.
91. Dzyazko Y., Omel'chuk A. Porous Ionic Polymers. In: Inamuddin, Ahamed M.I., Boddula R. Porous Polymer Science and Applications. Boca Raton, London, New York: CRC Press, 2022. P. 37–59.
92. Hsu W.Y., Gierke T.D. Ion transport and clustering in Nafion perfluorinated membranes. *J. Membr. Sci*. 1983. 13(3). P. 307–326.

93. Mauritz K.A., Moore R.B. State of Understanding of Nafion, *Chem. Rev.* 2004.104(10). P. 4535–4585.
94. Kononenko N., Nikonenko V., Grande D., Larchet C., Dammak L., Fomenko M., Volfkovich Yu. Porous structure of ion exchange membranes investigated by various technique. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2017. 246. P. 196–216.
95. Дзязько Ю. С., Пономарева Л. Н., Вольфкович Ю. М., Сосенкин В. Е. Кинетика обмена Ni^{2+} на гибридных органо-неорганических ионитах: влияние пористой структуры полимера. *Журн. физ. химии А.* 2012. 86(6). С. 913–919.
96. Дзязько Ю. С., Пономарева Л. Н., Вольфкович Ю. М., Сосенкин В. Е. Электропроводящие свойства гелевого ионита, модифицированного наночастицами гидрофосфата циркония. *Электрохимия.* 2013. 49(3). С. 209–215.
97. Dzyazko Yu.S., Ponomaryova L.N., Volfkovich Yu.M., Sosenkin V.E., Belyakov V.N. Polymer Ion-Exchangers Modified with Zirconium Hydrophosphate for Removal of Cd^{2+} Ions from Diluted Solutions. *Separ. Sci. Technol.* 2013. 48(14). P. 2140–2149.
98. Dzyazko Y.S., Ponomaryova L.N., Rozhdestvenskaya L.M., Vasilyuk S.L., Belyakov V.N. Electrodeionization of low-concentrated multicomponent Ni^{2+} -containing solutions using organic-inorganic ion-exchangers. *Desalination.* 2014. 342. P. 52–60.
99. Dzyazko Yu.S., Ponomaryova L.N., Volfkovich Yu.M., Trachevskii V.V., Palchik A.V. Ion-exchange resin modified with aggregated nanoparticles of zirconium hydrophosphate. Morphology and functional properties. *Micropor Mesopor Mater.* 2014. 198. P. 55–62.
100. Dzyazko Yu., Ponomarova L., Volfkovich Yu., Tsirina V., Sosenkin V., Nikolska N., Belyakov V. Influence of zirconium hydrophosphate nanoparticles on porous structure and sorption capacity of the composites based on ion exchange resin. *Chem. Chem. Technol.* 2016. 19(3). P. 329–335.
101. Ponomarova L., Dzyazko Yu., Volfkovich Yu., Sosenkin V., Scherbakov S. Effect of incorporated inorganic nanoparticles on porous structure and functional properties of strongly and weakly acidic ion exchangers. *Springer Proc. Phys.* 2018. 214. P. 63–77.
102. Dzyazko Y.S., Perlova O.V., Perlova N.A., Volfkovich Yu.M., Sosenkin V.E., Trachevskii V.V., Sazonova V.F., Palchik A.V. Composite cation-exchange resins containing zirconium hydrophosphate for purification of water from U (VI) cations. *Desalination and Water Treatment.* 2017. 69. P. 142–152.
103. Коломієць Є. О., Мальцева Т. В., Дзязько Ю. С. Органо-неорганічні іоніти для вибіркової електродеіонізації розведених водних розчинів. *Питання хімії та хімічної технології.* 2019. (1). С. 18–25.
104. Dzyazko Yu., Kolomyets E., Borysenko Yu., Chmilenko V., Fedina I. Organic-inorganic sorbents containing hydrated zirconium dioxide for removal of chromate anions from diluted solutions. *Mater. Today: Proc.* 2019. 6(2). P. 260–269.
105. Коломієць Є. А., Беяков В. Н., Пальчик А. В., Мальцева Т. В., Железнова Л. И. Адсорбция мышьяка гибридными анионитами на основе оксигидрата титана. *J. Water Chem. Technol.* 2017. 39(2). С. 80–84.
106. Мальцева Т. В., Коломієць Є. А., Василюк С. Л. Гибридные адсорбенты на основе гидратированных оксидов Zr(IV), Ti(IV), Sn(IV) и Fe(III) для удаления мышьяка. *Хімія і технологія води.* 2017. 39(4). С. 214–219.
107. Kolomiyets Ye.O., Kudelko E.O., Maltseva T.V., Vasilyuk S.L., Dzyazko Yu.S. Adsorption of arsenic, chromium, lead, cadmium by adsorbents on the basis of Zr(IV), Ti(IV), Sn(IV), Al(III), Fe(III) oxides. *Water and Water Purification Technologies. Scientific and Technical News.* 2018.22(1). P. 11–19.
108. Kolomiyets Y.O., Belyakov V.N., Palchik A.V., Maltseva T.V. Effect of incorporation of hydrated oxides of Sn (IV), Zr (IV) and Fe (III) in

a matrix of the anion exchanger Dowex SBR-P on the sorption capacity towards the Arsenic (V) anions. *Int. J. Water Wastewater Treat.* 2016. 2(2).

109. Maltseva T.V., Kolomiets E.O., Dzyazko Yu.S., Scherbakov S. <https://link.springer.com/article/10.1007/s13204-018-0689-9#citeasComposite> anion-exchangers modified with nanoparticles of hydrated oxides of multivalent metals. *Appl. Nanosci.* 2019. 9(5). P. 997–1004.
110. Dzyazko Yu., Borysenko Yu., Zmievskii Yu., Zakharov V., Myronchuk V., Kolomiets E. Organic-inorganic ion exchange materials for electromembrane processing of liquid wastes produced dairy industry. *Mater. Today: Proc.* 2022. 50(4). P. 496–501.
111. Perlova O., Dzyazko Yu., Halutska I., Perlova N., Palchik A. Anion exchange resin modified with nanoparticles of hydrated zirconium dioxide for sorption of soluble U(VI) compounds. *Springer Proc. Phys.* 2018. 210. P. 3–15.
112. Perlova N., Dzyazko Y., Perlova O., Palchik A., Sazonova V. Formation of zirconium hydrophosphate nanoparticles and their effect on sorption of uranyl cations. *Nanoscale Res. Lett.* 2017. 12. P. 209.
113. Dzyazko Y.S. Applications of Ion Exchange Resins in Water Softening. In: Inamuddin, Khan M., Mazumder M.A.J., Luqman M. (eds.) *Ion Exchange Resins: Biomedical and Environmental Applications*. Millersville: Materials Research Forum LLC. 2021. P. 142–165.
114. Перлова О. В., Дзязько Ю. С., Іванова І. С., Малиновська О. О., Пальчик О. В. Неорганічні та полімерні модифіковані сорбенти: вилучення урану (VI) з водних розчинів та регенерація. *Питання хімії та хімічної технології*. 2018. (6). С. 125–132.
115. Коломієць Є. О., Дзязько Ю. С. Сорбенти на основі некарбонізованої рослинної сировини. *Укр. хім. журн.* 2022. 88(5). С. 37–68.
116. Dzyazko Yu.S., Rozhdestvenska L.M., Kudelko K.O., Fedina I.V., Ponomaryova L.M., Nikovska G.M., Dzyazko O.G. Hydrated iron oxide

embedded to natural zeolite: effect of nanoparticles and microparticles on sorption properties of composites. *Water, Air and Soil Pollut.* 2022. 233(6). P. 205.

REFERENCES

1. Clearfield A, Stynes J.A. The preparation of crystalline zirconium phosphate and some observation on its ion exchange behaviour. *J Inorg Nucl Chem.* 1964. 26(1): 117–129.
2. Alberti G., Toracca F. Crystalline insoluble salts of polybasic metals. 2. Synthesis of crystalline zirconium and titanium phosphates by direct precipitation. *J. Inorg Nucl Chem.* 1968. 30(5): 317–318.
3. Cheng Yu., Chuah G.K. The synthesis and applications of α -zirconium phosphate. *Chin. Chem. Lett.* 2020. 31(2): 307–310.
4. Yamanaka S., Tanaka M. Formation region and structural model of γ -zirconium phosphate. *J Inorg. Nucl. Chem.* 1979. 41(1): 45–48.
5. Krogh A.M., Norby A.P., Hanson J.C., Hanson J.C., Vogt T. Preparation and characterization of a new 3-dimensional zirconium hydrogen phosphate τ -Zr(HPO₄)₂. Determination of the complete crystal structure combining synchrotron X-ray single-crystal diffraction and neutron powder diffraction. *Inorg. Chem.* 1998. 37(5): 876–881.
6. Clearfield A., Bortun A.I., Bortun L.N., Garcia J.R. Direct hydrothermal synthesis of zirconium phosphate and zirconium arsenate with a novel basic layered structure in alkaline media. *Inorg Chem Commun.* 1998. 1(6): 206–208.
7. Alberti G., Costantino U., Allulli S., Massucci M.A. Crystalline insoluble acid salts of tetravalent metals – XIV. Forward and reverse sodium-potassium ion exchange isotherms on crystalline zirconium phosphate. *J Inorg. Nucl. Chem.* 1973. 35(4): 1339–1346.
8. Rudolf P.R., Clearfield A. Time of flight neutron powder Rietveld refinement of the ZrKH(PO₄)₂ structure. *Inorg. Chem.* 1985. 24(22): 3714–3715.

9. Costantino U., Szirtes L., Kuzmann E., Megyeri J., Lázár K. Exchange of iron ions into layers of α -zirconium phosphate. *Solid State Ionics*. 2001. 141–142: 359–364.
10. Grevillot G., Dzyazko J., Kazdobin K., Belyakov V. The electrochemically controlled sorption of d-metal cations by ion-exchangers based on titanium phosphate. *Solid State Electrochem.* 1999. 3(2): 104–110.
11. Dzyaz'ko Yu.S., Rozhdestvenskaya L.M., Pal'chik A.V., Belyakov V.N. Mobility of Ni(II) ions in inorganic ion exchangers based on zirconium hydroxophosphate. *Theor. Exp. Chem.* 2003. 39(6): 368–373.
12. Dzyaz'ko Yu.S., Belyakov V.N., Rozhdestvenskaya L.M. Character of kinetics of Ni(II) ion sorption on ion-exchange resins. *Ukrainskij Khimicheskij Zhurnal*. 2003. 69(7–8): 8–12.
13. Dzyazko Yu., Rozhdestvenska L., Palchik A., Lapicque F. Ion-exchange properties and mobility of Cu^{2+} ions in zirconium hydrophosphate ion-exchangers. *Separ Purif Technol.* 2005. 45 (2): 141–146.
14. Dzyaz'ko Yu.S., Rozhdestvenskaya L.M., Pal'chik A.V. Recovery of Nickel Ions from Dilute Solutions by Electrodialysis Combined with Ion Exchange. *Russ. J Appl. Chem.* 2005. 78(3): 418–424.
15. Dzyazko Yu.S., Rozhdestvenskaya L.M., Belyakov V.N. Electric transport of Ni^{2+} and H^+ in ion-exchange resins. *Khimiya i Tekhnologiya Vody*. 2003. 25(6): 515–524.
16. Rozhdestvenska L.M., Dzyazko Yu.S., Belyakov V.N. Electrodeionization of a Ni^{2+} -containing solution using highly hydrated zirconium hydrophosphate. *Desalination*. 2006. 198: 247–255.
17. Bortun A.I., Belyakov V.N., Strelko V.V., Karaseva T.A. Investigation into sorption kinetics of alkali metal cations on specifically formed samples of zirconium phosphate. *Soviet J Phys. Chem.* 1979. 53(8): 2060–2063.
18. Mitchenko T.E., Belyakov V.N., Roitenberg A.M., Postolov L.E. Study of the chemical stability of a titanium phosphate based sorbent. *J Appl Chem USSR*/ 1986. 59 (7 pt 1): 1337–1340.
19. Mitchenko T.E., Strelko V.V., Belyakov V.N., Postolov L.E. Removal of cadmium from wastewater by sorbent based on titanium phosphate. *Soviet J Water Chem. Technol.* 1983. 5(5): 53–57.
20. Laskorin B.N., Goldobina V.A., Kopanev A.M. Sorption of ions of bob-ferrous metals and iron with iborganicion-exchangers based on titanium phosphate. *Izvestiya Vuzov. tsvetnaya Metallurgiya*. 1973. 16(11): 22–24.
21. Bortun A.I., Kvashenko A.P. Complex formation during the sorption of Cu^{2+} , Co^{2+} , and Zn^{2+} ions by amorphous titanium and zirconium phosphates. *Zhurnal Prikladnoi Khimii*. 1990. 64(7): 1963–1966.
22. Dzyazko Yu.S., Trachevskii V.V., Rozhdestvenskaya L.M., Vasilyuk S.L., Belyakov V.N. . Interaction of sorbed Ni (II) ions with amorphous zirconium hydrogen phosphate. *Russ. J Phys. Chem. A*. 2013. 87(5): 857–862.
23. Bortun A.I., Malinovskii G.A., Khainakov S.A., Belyakov V.N. Amphoteric properties of ionites based on titanium and zirconium phosphates with a low phosphorus content. *Soviet. Progr. Chem.* 1990. 56(1): 6–9.
24. Yaroslavtsev A.B. Ion exchange on inorganic sorbents. *Russ Chem Rev.* 1997. 66(7): 579–596.
25. Parks G.A. The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides, and aqueous hydroxo complex systems. *Chem. Rev.* 1965. 65(2): 177–198.
26. Tamura H. Theorization on ion-exchange equilibria: activity of species in 2-D phases. *J Colloid Interface Sci.* 2004. 279 (1): 1–22.
27. Serrano S., O'Day P.A, Vlassopoulos D., García-González^a M.T., Garrido F. A surface complexation and ion exchange model of Pb and Cd competitive sorption on natural soils. *Geochim Cosmochim Acta*. 2009. 73(3): 543–558.
28. Lund T.J., Koretsky C.M., Landry C.J., Schaller M.S., Das S. Surface complexation modeling of Cu(II) adsorption on mixtures of hydrous ferric oxide and kaolinite. *Geochem Trans.* 2008.

- 9: 9–19.
29. Dzyaz'ko Yu.S., Rozhdestvenskaya L.M., Vasilyuk S.L. Mobility of Cr(VI) anions in the phase of the amphoteric inorganic ion exchanger. *J Water Chem. Technol.* 2008. 30(5): 281–287.
30. Mal'tseva T.V., Yatsenko T.V., Kudelko E.O., Belyakov V.N. The effect of introduction of manganese hydroxide and hydrated aluminum oxide on the pore structure and surface charge of Zr (IV), Ti (IV), and Sn (IV) oxyhydrates. *Russ. J Appl. Chem.* 2011. 84(5): 756–761.
31. Maltseva T.V., Yatsenko T.V., Palchik O.V., Dzyazko Yu.S. Influence of introduction of manganese dioxide in the Zr(IV), Ti(IV), and Sn(IV) oxyhydrates on the adsorption of lead ions, strontium ions and radionuclides ^{90}Sr . *Ukr. Chem. J.* 2017. 83(11): 26–32.
32. Maltseva T.V. Analysis ability to application of effective sorbent materials for liquid waste treatment on the nuclear plants of Ukraine. *Water and Water Purification Technologies. Scientific and Technological News.* 2015. 17(2): 50–61.
33. Kudelko K., Maltseva T., Bieliakov V. Adsorption and mobility of Cu (II), Cd (II), Pb (II) ions adsorbed on (hydr)oxide polymer sorbents $\text{M}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{M} = \text{Zr (IV), Ti (IV), Sn (IV), Mn (IV)}$. *Desalination and Water Treatment.* 2011. 35 (1–3): 295–299.
34. Kudelko E.O., Maltseva T.V., Belyakov V.N. Sorption of Cr(VI) ions by oxyhydrates of $\text{M}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ composition, where M is Zr (IV), Ti (IV), or Sn (IV). *Colloid J.* 2012. 74(3): 337–342.
35. Kudelko E.O., Maltseva T.V., Belyakov V.N. Anion exchange properties of oxyhydrates of the composition of $\text{M}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{M} = \text{Zr, Ti, Sn}$. *Ukr. Chem. J.* 2012. 78(1): 6–11.
36. Maltseva T.V. Effect of the introduction of manganese and aluminium oxides in the composition of zirconia, titan, tin oxyhydrate on selection and kinetics of sorption of oxygen-containing ions. *Ukr. Chem. J.* 2018. 84(8): 84–90.
37. Maltseva T.V., Kudelko E.O., Belyakov V.N. Adsorption of Cu(II), Cd(II), Pb(II), Cr(VI) by double hydroxides on the basis of Al oxide and Zr, Sn, and Ti oxides. *Russ. J Phys. Chem. A.* 2009. 83(13): 2336–2339.
38. Kudelko E.O., Maltseva T.V., Belyakov V.N. Anion exchange properties of oxyhydrates of the composition of $\text{M}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{M} = \text{Zr, Ti, Sn}$. *Ukr. Chem. J.* 2012. 78(1): 6–11.
39. Dzyaz'ko Y.S., Belyakov V.N., Stefanyak N.V., Vasilyuk S.L. Anion-exchange properties of composite ceramic membranes containing hydrated zirconium dioxide. *Russ. J Appl. Chem.* 2006. 79(5): 769–773.
40. Yatsenko T.V., Maltseva T.V., Palchik A.V., Atamaniuk V.Yu., Belyakov V.N. Determination of specific surface of oxyhydrates of elements III–IV groups by potentiometric titration. *Ukr. Chem. J.* 2006. 72(7): 10–14.
41. Yatsenko T.V., Maltseva T.V., Kudelko E.O. Specific surface area calculation on the basis of electric double layer capacitance for porous oxyhydrate adsorbents. *Russ. J Appl. Chem.* 2012. 85(3): 359–387.
42. De Faria A., Trasatti S. The Parsons–Zobel plot for systems of suspended particles: a specific experimental test/ *J Electroanal. Chem.* 1998. 448(2): 159–162.
43. Strelko V.V., Belyakov V.N., Bortun A.I., Khajnakov S.A. Study of selectivity of sulfate - ion sorption by hydrated zirconium dioxide. *Zhurnal Fizicheskoy Khimii (USSR)*. 1980. 64(2): 408–412.
44. Dzyazko Y.S., Rozhdestvenskaya L.M., Vasilyuk S.L., Belyakov V.N., Kabay N., Yuksel M., Arar O., Yuksel U. Electro-deionization of Cr (VI)-containing solution. Part I: chromium transport through granulated inorganic ion-exchanger. *Chem. Eng. Commun.* 2009. 196(1–2): 3–21.
45. Atamanyuk V.Yu., Mal'tseva T.V., Belyakov V.N. Extraction of boron from aqueous solutions using hydrous zirconia. *Khimiya i Tekhnologiya Vody.* 2002. 24(3): 238–247.
46. Zhuravlev I., Zakutovsky O., Psareva T., Kanibolotsky V., Strelko V., Taffet M., Gallios G.

- Uranium sorption on amorphous titanium and zirconium phosphates modified by Al^{3+} or Fe^{3+} ions. *J Radioanal Nucl. Chem.* **2002**. **254(1)**: 85–89.
47. Marcano D.C., Kosynkin D.V., Berlin J.M., Sinitskii A., Sun Z., Slesarev A., Alemany L.B., Lu W, Tour J.M. Improved synthesis of graphene oxide. *ACS Nano*. 2010. **4(8)**: 4806–4814.
48. Danilov M.O., Slobodyanyuk I.A., Rusetskii I.A., Kolbasov G.Y. Synthesis of reduced graphene oxide obtained from multiwalled carbon nanotubes and its electrocatalytic properties. In: Aliofkhazraei M, Ali N, William I. Milne WI, Ozkan CS, Mitura S, Gervasoni JL. (eds). *Graphene science handbook: fabrication methods*. Boca Raton, London, New York: CRS press, 2016. 205–226.
49. Danilov M.O., Rusetskii I.A., Slobodyanyuk I.A., Dovbeshko G.I., Kolbasov G.Y., Strubov Y.Y. Synthesis, properties, and application of graphene-based materials obtained from carbon nanotubes and acetylene black. *Ukr. J Phys.* 2016. **7(1)**: 3–11.
50. Dzyazko Y., Ogenko V. Polysaccharides: an efficient tool for fabrication of carbon nanomaterials. In: Inamuddin, Boddula AR, Altalhi T. (eds.). *Polysaccharides: Properties and Applications*. Hoboken: Wiley. 2021. 337–366.
51. Novikova E.M., Maltseva T.V., Belyakov V.N., Sobkevich V.A., Shvab N.A. Nature of synergetic effect in compositional materials carbon-zirconium hydroxide. *Ukr. Khim. Zh.* 1991. **57(9)**: 928–929.
52. Strelko V.V., Kartel N.T., Dukhno I.N., Kuts V.S., Clarkson R.B., Odintsov B.M. Mechanism of reductive oxygen adsorption on active carbons with various surface chemistry. *Surface Sci.* 2004. **548(1–3)**: 281–290.
53. Dzyazko Yu.S., Ogenko V.M., Volkovich Yu.M., Sosnenkin V.E., Maltseva T.V., Yatsenko T.V., Kudelko K.O. Composite consisting of hydrated zirconium dioxide and graphene oxide for removal of organic and inorganic components from water. *Him Fiz Tehnol. Poverhni*. 2018. **9(4)**: 417–431.
54. Dreyer D.R., Park S., Bielawski C.W., Ruoff R.S. The chemistry of graphene oxide. *Chem. Soc. Rev.* 2010. **39(1)**: 228–240.
55. Volkovich Yu.M., Rychagov A.Y., Sosnenkin V.E., Efimov O.N., Os'makov M.I. Measuring the specific surface area of carbon nanomaterials by different methods. *Russ J Electrochem.* 2014. **50(11)**: 1099–1101.
56. Dzyazko Yu.S., Ogenko V.M., Shteinberg L.Ya., Bilydukevich A.V., Yatsenko T.V. Composite adsorbents including oxidized graphene: effect of composition on mechanical durability and adsorption of pesticides. *Him Fiz Tehnol. Poverhni*. 2019. **10(4)**: 432–445.
57. Volkovich Yu.M., Bagotsky V.S. Experimental methods for investigation of porous materials and powders, In: Volkovich YuM, Filippov AN, Bagotsky VS. (eds). *Porous materials and powders used in different fields of science and technology*. London: Springer-Verlag, 2014. 1–6.
58. Perlova O.V., Dzyazko Yu.S., Palchik O.V., Martovyi I.S. Hydrated titanium dioxide modified with potassium cobalt hexacyanoferrate (II) for sorption of cationic and anionic complexes of uranium (VI). *Appl Nanosci.* 2022. **12(3)**: 651–663.
59. Perlova O.V., Dzyazko Y.S., Palchik A.V., Ivanova I.S., Perlova N.O., Danilov M.O., Rusetskii I.A., Kolbasov G.Ya., Dzyazko A.G. Composites based on zirconium dioxide and zirconium hydrophosphate containing graphene-like additions for removal of U(VI) compounds from water. *Appl Nanosci.* 2020. **10(12)**: 4591–4602.
60. Myronchuk V., Zmievskii Y., Dzyazko Y., Rozhdestveska L., Zakharov V., Bilydukevich A. Electrodialytic whey demineralization involving polymer-inorganic membranes, anion exchange resin and graphene-containing composite. *Acta Periodica Technologica*. 2019. **50**: 63–171.
61. Dzyazko Yu.S., Palchik A.V., Ogenko V.M., Shtemberg L.Y., Bogomaz V.I., Protsenko S.A., Khomenko V.G., Makeeva I.S., Chernysh O.V.,

- Dzyazko O.G. Nanoporous biochar for removal of toxic organic compounds from water. *Springer Proc. Phys.* 2019. 222: 209–224.
62. Dzyazko Yu.S., Volfkovich Yu.M., Chaban M.O. Composites containing inorganic ion exchangers and graphene oxide: hydrophilic–hydrophobic and sorption properties (Review). *Springer Proc. Phys.* 2020. 246: 93–110.
 63. Perlova O.V., Ivanova I.S., Dzyazko Yu.S., Danilov M.O., Rusetskii I.A., Kolbasov G.Ya. Sorption of U(VI) compounds on inorganic composites containing partially unzipped multiwalled carbon nanotubes. *Him Fiz Tehnol. Poverhni.* 2021. 12(1): 16–31.
 64. Perlova O.V., Dzyazko Yu.S., Malinovska A.A., Palchik A.V. Peculiarities of U(VI) sorption on composites containing hydrated titanium dioxide and potassium-cobalt hexafluoroantimonate (II). *Him. Fiz. Tehnol. Poverhni.* 2021. 12(4): 344–357.
 65. Rozhdestvenska L.M., Dzyazko Yu.S., Rudenko O.S., Zheleznova L.I., Belyakov V.N. New selective nanocomposite materials based on hydrated zirconium dioxide and basic bismuth oxonitrate. *Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine.* 2013. (8): 135–140.
 66. Dzyazko Yu., Rozhdestveskaya L., Zmievskii Yu., Zakharov V., Myronchuk V. Composite inorganic anion exchange membrane for electrodialytic desalination of milky whey. *Mater Today: Proc.* 2019. 6(2): 250–259.
 67. Kotvitsky A.G., Maltseva T.V., Belyakov V.N. Selective removal of Cs⁺ ions by means of electro-deionisation. *Separ Purif Technol.* 2005. 41(3): 329–334.
 68. Fortune business insight. The global lithium market is projected to grow from USD 3.83 billion in 2021 to USD 6.62 billion in 2028 at a CAGR of 8.1% during the 2021–2028 period. <https://www.fortunebusinessinsights.com/lithium-market-104052>
 69. Kapusta N.D., Mossaheb N., Etzersdorfer E., Hlavin G., Thau K., Willeit M., Praschak-Rieder N., Sonneck G., Leithner-Dziubas K. Lithium in drinking water and suicide mortality. *Braz J Psych.* 2011. 198(5): 346–350.
 70. World Health Organization. EAEU Technical Regulation On Safety of Packaged Potable Water Including Natural Mineral Water (TR EAEU 044/2017) with 3 annexes. 2017. https://apps.fas.usda.gov/newgainapi/api/report/downloadreportbyfilename?filename=E-AEU%20Technical%20Regulation%20on%20Packaged%20Water_Moscow_Russian%20Federation_10-30-2017.pdf
 71. Flexer V., Baspineiro C.F., Galli C.I. Lithium recovery from brines: a vital raw material for green energies with a potential environmental impact in its mining and processing. *Sci Total Envir.* 2018. 639:1188–1204.
 72. Xin H., Kaur S., Kostecki R. Mining lithium from seawater. *Joule.* 2020. 4(7):1357–1358.
 73. Xu X., Chen Y., Wan P., Gasem K., Wang K., He T., Adidharma H., Fan M. Extraction of lithium with functionalized lithium ion-sieves. *Progr Mater Sci.* 2016. 84: 276–313.
 74. Salman S., Lottermoser B.G., Alessi D.S. Metal oxide sorbents for the sustainable recovery of lithium from unconventional resources. *Appl Mater Today.* 2020. 19:100638.
 75. Li L., Deshmane V., Paranthaman M., Bhav R., Moyer B., Harrison S. Lithium recovery from aqueous resources and batteries – a brief review. *Johnson Matthey Technology Review.* 2018. 62(2): 161–176.
 76. Chaban M.O., Rozhdestvenska L.M., Palchik O.V., Ponomarova L.M., Dzyazko Y.S. Selective to lithium ions nanocomposite sorbents based on TiO₂ containing manganese spinel. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii.* 2021. (4): 126–133.
 77. Chaban M.O., Rozhdestvenska L.M., Palchik A.V., Belyakov V.M. Influence of structural characteristics on sorption properties of lithium-selective composite materials based on TiO₂ and MnO₂. *Khim. Fiz. Tekhnol. Poverhni.* 2014. 5 (3): 303–308.
 78. Chaban M.A., Palchik A.V., Rozhdestvenska L.M., Vasilyuk S.L., Linkov V.M. Characterization of sorption materials containing oxides of

- multivalent metals for use in processes of lithium extraction from salt solutions. *Water and Water Purification Technologies. Scientific and Technical News*. 2016. 3(20): 8–21.
79. Chaban M.A., Rozhdestvenska L.M., Palchik A.V., Belyakov V.N. Selectivity of new inorganic ion-exchangers based on oxides of titanium and manganese at sorption of lithium from aqueous media. *J Water Chem. Technol*. 2016. 38 (1): 14–24.
80. Chaban M.O., Rozhdestvenska L.M., Palchik O.V., Dzyazko Y.S. Structural characteristics and sorption properties of lithium-selective composite materials based on TiO_2 and MnO_2 . *Appl Nanosci*. 2019. 9(5): 1037–1045.
81. Rozhdestvenska L.M., Chaban M.O., Dzyazko Yu.S., Palchik O.V., Dzyazko O.G. Formation of lithium-selective sorbent in nanoreactors of the support based on titanium dioxide. *Appl-Nanosci*. 2021. 12(4): 1113–1122.
82. Chaban M.O., Rozhdestvenska L.M., Dzyazko Y.S. Electromembrane recovery of Li^+ ions from aqueous solutions using a sorbent based on TiO_2 MnO_2 . *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2019. (2): 135–143.
83. Chaban M.O., Rozhdestvenska L.M., Palchik O.V. Sorption removal of Li^+ ions from multicomponent solutions. Regeneration of sorbents and processing of concentrate. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2020. (4): 177–186.
84. Belyakova L.A., Kazdobin K.A., Belyakov V.N., Ryabov S.V., Namor AFD. Synthesis and properties of supramolecular systems based on silica. *J Colloid Interface Sci*. 2005. 283(2): 488–494.
85. Belyakov V.N., Belyakova L.A., Varvarin A.M., Khora O.V., Vasilyuk S.L., Kazdobin K.A., Maltseva T.V., Kotvitsky A.G., Namor AFD. Supramolecular structures on silica surfaces and their adsorptive properties. *J Colloid Interface Sci*. 2005. 285(1): 18–26.
86. Tian B., Hua S., Liu J. Cyclodextrin-based delivery systems for chemotherapeutic anticancer drugs: A review. *Carbohydr. Polym*. 2020. 232: 115805.
87. Belyakova L.A., Shvets O.M., Lyashenko D.Y. Formation of the nanostructure on a silica surface as mercury(II) ions adsorption sites. *Inorganic Chim Acta*. 2009. 362(7): 2222–2230.
88. Strazhesko D.N., Strelko V.V., Belyakov V.N., Rubanik S.C. Mechanism of cationexchange on silica gels. *J Chromatography A*. 1974. 102: 191–195.
89. Kolomiyets E.O., Dzyazko Yu.S., Maltseva T.V. Electrical conductivity and sorption properties of the composites based on ion exchange polymers. *Ukr. Chem. J*. 2019. 85(3): 81–97.
90. Dzyazko Yu., Volkovich Yu., Perlova O., Ponomaryova L., Perlova N., Kolomiets E. Effect of porosity on ion transport through polymers and polymer-based composites containing inorganic nanoparticles (Review). *Springer Proc. Phys*. 2019. 222: 235–253.
91. Dzyazko Y., Omel'chuk A. Porous Ionic Polymers. In: Inamuddin, Ahamed MI, Boddula R. Porous Polymer Science and Applications. Boca Raton, London, New York: CRC Press, 2022. 37–59.
92. Hsu W.Y., Gierke T.D. Ion transport and clustering in Nafion perfluorinated membranes. *J Membr Sci*. 1983. 13(3): 307–326.
93. Mauritz K.A., Moore R.B. State of Understanding of Nafion. *Chem. Rev*. 2004. 104(10): 4535–4585.
94. Kononenko N., Nikonenko V., Grande D., Larchet C., Dammak L., Fomenko M., Volkovich Yu. Porous structure of ion exchange membranes investigated by various technique. *Adv Colloid Interface Sci*. 2017. 246:196–216.
95. Dzyazko Yu.S., Ponomareva L.N., Volkovich Yu.M., Sosenkin V.E. Effect of the porous structure of polymer on the kinetics of Ni^{2+} exchange on hybrid inorganic-organic ionites. *Russ. J Phys. Chem. A*. 2012. 86(6): 913–919.
96. Dzyazko Yu.S., Ponomareva L.N., Volkovich Yu.M., Sosenkin V.E., Belyakov V.N. Conducting properties of a gel ionite modified with zirconium hydrophosphate nanoparticles. *Rus. J Electrochem*. 2013. 49(3): 209–215.

97. Dzyazko Yu.S., Ponomaryova L.N., Volkovich Yu.M., Sosenkin V.E., Belyakov V.N. Polymer Ion-Exchangers Modified with Zirconium Hydrophosphate for Removal of Cd^{2+} Ions from Diluted Solutions. *Separ Sci Technol.* 2013. 48(14): 2140–2149.
98. Dzyazko Y.S., Ponomaryova L.N., Rozhdestvenskaya L.M., Vasilyuk S.L., Belyakov V.N. Electrodeionization of low-concentrated multicomponent Ni^{2+} -containing solutions using organic-inorganic ion-exchangers. *Desalination.* 2014. 342: 52–60.
99. Dzyazko Yu.S., Ponomaryova L.N., Volkovich Yu.M., Trachevskii V.V., Palchik A.V. Ion-exchange resin modified with aggregated nanoparticles of zirconium hydrophosphate. Morphology and functional properties. *Micropor. Mesopor. Mater.* 2014. 198: 55–62.
100. Dzyazko Yu., Ponomarova L., Volkovich Yu., Tsirina V., Sosenkin V., Nikolska N., Belyakov V. Influence of zirconium hydrophosphate nanoparticles on porous structure and sorption capacity of the composites based on ion exchange resin. *Chem. Technol.* 2016. 19(3): 329–335.
101. Ponomarova L., Dzyazko Yu., Volkovich Yu., Sosenkin V., Scherbakov S. Effect of incorporated inorganic nanoparticles on porous structure and functional properties of strongly and weakly acidic ion exchangers. *Springer Proc. Phys.* 2018. 214: 63–77.
102. Dzyazko Y.S., Perlova O.V., Perlova N.A., Volkovich Yu.M., Sosenkin V.E., Trachevskii V.V., Sazonova V.F., Palchik A.V. Composite cation-exchange resins containing zirconium hydrophosphate for purification of water from U (VI) cations. *Desalination and Water Treatment.* 2017. 69: 142–152.
103. Kolomiets E.O., Maltseva T.V., Dzyazko Yu.S. Organic-inorganic ion-exchangers for selective electrodeionization of diluted aqueous solutions. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii.* 2019. (1): 18–25.
104. Dzyazko Yu., Kolomyets E., Borysenko Yu., Chmilenko V., Fedina I. Organic-inorganic sorbents containing hydrated zirconium dioxide for removal of chromate anions from diluted solutions. *Mater Today: Proc.* 2019. 6(2): 260–269.
105. Kolomiyets Ye.O., Belyakov V.N., Palchik A.V., Maltseva T.V., Zheleznova L.I. Adsorption of arsenic by hybrid anion-exchanger based on titanium oxyhydrate. *J Water Chem. Technol.* 2017. 39(2): 80–84.
106. Mal'tseva T.V., Kolomiets E.A., Vasilyuk S.L. Hybrid adsorbents based on hydrated oxides of Zr(IV), Ti(IV), Sn(IV), and Fe(III) for arsenic removal. *J Water Chem. Technol.* 2017. 39(4): 214–219.
107. Kolomiyets Ye.O., Kudelko E.O., Maltseva T.V., Vasilyuk S.L., Dzyazko Yu.S. Adsorption of arsenic, chromium, lead, cadmium by adsorbents on the basis of Zr(IV), Ti(IV), Sn(IV), Al(III), Fe(III) oxides. *Water and Water Purification Technologies. Scientific and Technical News.* 2018. 22(1): 11–19.
108. Kolomiyets Y.O., Belyakov V.N., Palchik A.V., Maltseva T.V. Effect of incorporation of hydrated oxides of Sn (IV), Zr (IV) and Fe (III) in a matrix of the anion exchanger Dowex SBR-P on the sorption capacity towards the Arsenic (V) anions. *Int J Water Wastewater Treat.* 2016. 2(2).
109. Maltseva T.V., Kolomiets E.O., Dzyazko Yu.S., Scherbakov S. [https://link.springer.com/article/10.1007/s13204-018-0689-9#citeasComposite anion-exchangers modified with nanoparticles of hydrated oxides of multivalent metals](https://link.springer.com/article/10.1007/s13204-018-0689-9#citeasComposite%20anion-exchangers%20modified%20with%20nanoparticles%20of%20hydrated%20oxides%20of%20multivalent%20metals). *Appl Nanosci.* 2019. 9(5): 997–1004.
110. Dzyazko Yu., Borysenko Yu., Zmievskii Yu., Zakharov V., Myronchuk V., Kolomiets E. Organic-inorganic ion exchange materials for electromembrane processing of liquid wastes produced dairy industry. *Mater Today: Proc.* 2022. 50(4): 496–501.
111. Perlova O., Dzyazko Yu., Halutska I., Perlova N., Palchik A. Anion exchange resin modified with nanoparticles of hydrated zirconium dioxide for sorption of soluble U(VI) compounds. *Springer Proc Phys.* 2018. 210: 3–15.

112. Perlova N., Dzyazko Y., Perlova O., Palchik A., Sazonova V. Formation of zirconium hydrophosphate nanoparticles and their effect on sorption of uranyl cations. *Nanoscale Res Let.* 2017. 12: 209.
113. Dzyazko Y.S. Applications of Ion Exchange Resins in Water Softening. In: by Inamuddin, Khan M, Mazumder MAJ, Luqman M. (eds.) *Ion Exchange Resins: Biomedical and Environmental Applications*. Millersville: Materials Research Forum LLC. 2021: 142–165.
114. Perlova O.V., Dzyazko Yu.S., Ivanova I.S., Malinovska O.O., Palchik A.V. Inorganic and polymer modified sorbents: removal of uranium (VI) from aqueous solutions and regeneration. *Voprosy Khimiii Khimicheskoi Tekhnologii*. 2018. (6): 125–132.
115. Kolomiets Y., Dzyazko Yu. Sorbents based on non-carbonized vegetable raw materials. *Ukr. Chem. J.* 2022. 88(5): 37–68.
116. Dzyazko Yu.S., Rozhdestvenska L.M., Kudelko K.O., Fedina I.V., Ponomaryova L.M., Nikovska G.M., Dzyazko O.G. Hydrated iron oxide embedded to natural zeolite: effect of nanoparticles and microparticles on sorption properties of composites. *Water, Air and Soil Pollut.* 2022. 233(6): 205.

Стаття надійшла 06.01.2023.

IMPREGNATED FIBROUS CHEMISORBENTS FOR THE COLORIMETRIC DETECTION OF AMMONIA

**T. S. Bienkovska^{1,2}, R. E. Khoma^{1,2*}, O. S. Vatrak²,
R. M. Dlubovskii¹, S. V. Vodzinskii^{1,2}, V. V. Menchuk²**

¹*Physico-Chemical Institute of Environment and Human Protection,
3 Preobrazhenskaya str., 65082 Odessa, Ukraine*

²*Odessa I.I. Mechnikov National University,
2 Dvoryanskaya str., 65082 Odessa, Ukraine*

**e-mail: rek@onu.edu.ua*

The paper presents research results on the colorimetric behavior of impregnated fibrous chemisorbents (IFCS) of basic gases with visual identification of the dynamic absorption capacity “response” moment (IFCS-I) during the absorption of ammonia. Chemisorbents were obtained by impregnation of fibrous carriers with polybasic hydroxyl acid aqueous solutions with adding acid-base indicators (Ind). IFCS-I based on oxyethylenediphosphonic (IFCS-OEDPA-I), citric (IFCS-CA-I), and malic (IFCS-MA-I) acids were used. Azolithine (Az), lakmoid (LA), methyl orange (MO), methyl red (MR), Tropeolin OOO (TrOOO), Congo red (CoR), bromocresol green (BCG), broxylenol blue (BXB), bromophenol blue (BPB), bromophenol red (BPR), thymol blue (TB), xylene orange (XO), and phenol red (PR) were used as acid-base indicators. The specificity of the changes in the colorimetric functions of IFCS-I during the absorption of NH_3 by them was revealed. It was found that the color of the initial IFCS-I samples significantly depended not only on the structure of Ind, but also on the nature of the polybasic hydroxy acid being part of them. The colors of the samples based only on OEDPA (Ind = CoR, BCG, BPB), CA (Ind = CoR, TrOOO, BCG, BPB, BPR, XO) and some MA (TrOOO, BCG) are similar to the colors of aqueous solutions of Brönsted acids. The difference in the colors of the other samples from the colors of strong acid aqueous solutions with the same Ind is apparently due to specific interactions between hydroxy acid anions and neutral dye forms. During “response” to NH_3 only some IFCS-I samples based on OEDPA (Ind: MO, TrOOO, Az and BPR), CA (Ind: CoR, MR, MO, TrOOO, BXB, BPR, TB, PR) and MA (Ind: LA, MR, MO, Az, BXB, XO, TB, PR) are discolored in contrast to the behavior of SO_2 indicator chemisorbents.

Key words: colorimetry, fibrous chemisorbents, ammonia, acid-base indicators.

INTRODUCTION. The service life of any gas filter cartridge (GFC) that cleans polluted air is limited and strongly depends on the operating conditions. Until recently [1], the reaction of the olfactory organ to the appearance of the smell of gas in the space within the mask was widely used for the timely replacement of filters. The above reaction depends on various factors: the composition of the gas mixture, concentration, individual susceptibility of the user, state of health, working conditions, and how quickly the concentration of gases increases, whether the respirator user is familiar with their smell [2, 3]. Different people have a different threshold for perceiving the smell of the same compound. If the gas concentration increases gradually (as the sorbent in the filter is saturated), the sensitivity of the olfactory organ may decrease. Getting used to the smell during long work, colds, concentrating on work – all this makes replacing the filter "by smell" unreliable [4]. In the US, the employer is required to replace the filters on schedule (by calculating [4] or measuring the service life for known working conditions).

A number of authors [1–7] suggest equipping the GFC with an **End of Service Life Indicator (ESLI)**, which would warn the respirator user about the need to replace the GFC; **ESLIs** are passive and active.

For the production of GFC, with which light respirators are equipped, the PCIEHP (Odesa) developed impregnated fibrous chemisorbents of basic gases with visual indication of the moment of dynamic absorption capacity "response" (IFCS-I) [8, 9], obtained by impregnating fibrous carriers with aqueous solutions of polybasic hydroxy acids, to which acid-base indicators (**Ind**) were added. The dynamic absorption capacity "response" of such chemisorbents during the absorption of the basic gas (ammonia) can be visually determined by the change in the

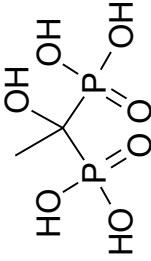
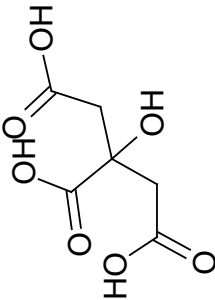
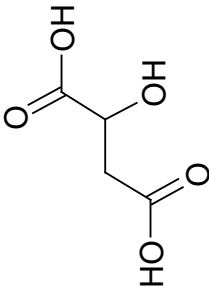
color of the GFC on the side facing the face during the breakthrough of the sorbate.

However, the use of the above-mentioned passive ESLIs has a number of disadvantages described in [6]. To date, there is no theoretical basis for the development of indicator chemisorbents for basic gases, in particular ammonia. Previously, we [6, 10, 11] used digital colorimetry in aqueous solutions and on IFCS-I surfaces to quantitatively characterize the behavior of indicator chemisorbents for acid gases. Therefore, the purpose of this work is to establish the features of the colorimetric behavior of IFCS-I during "response" by NH_3 , which will become a theoretical basis for the development of active ESLIs. In view of this, the paper presents data on the colorimetric evaluation of IFCS-Is developed by us earlier based on oxyethylenediphosphonic acid (IFCS-OEDPA-I) [8] and citric acid (IFCS-CA-I) [9], as well as of a new IFCS-MA-I based on malic acid (MA).

EXPERIMENT AND DISCUSSION OF THE RESULTS. We used for research chemically pure OEDPA, CA та MA (the characteristics of which are given in table 1) without pre-purification, as well as the following Inds, the characteristics of which are given in table 2. As a fibrous carrier (FC) we used non-woven needle-punched filter cloth based on mylar fiber with a thickness of 4.0 mm and a surface density of 470 g/m².

IFCS-I. 30 ml of an aqueous solution containing 0.03 mol/l hydroxy acid was placed in a volumetric flask (100 ml) (OEDPA, CA or MA), 0.04 g of Ind was dissolved according to recommendations [12] and brought to the mark with distilled water. The FC was impregnated with obtained solutions at the rate of 8 ml of solution per FC with a diameter of 58 mm until complete absorption. The samples were dried in air at a temperature of 20–25 °C.

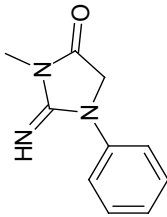
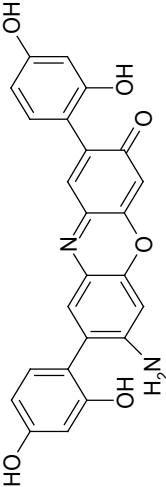
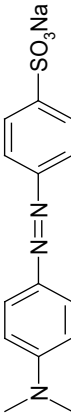
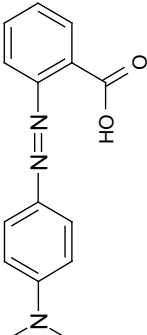
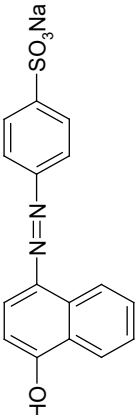
Table 1.
Physicochemical and toxicological characteristics of polybasic acids.

Acid	M, g/mol	pK _a	T _{melt} , °C	T _{boil} , °C	P _{sv} , Pa (20°C)	lgP _{ow}	LD ₅₀ , mmol/kg	LC ₅₀ , mmol/(m ³ ·h)	References
 Oxyethylnediphosphonic acid (OEDPA)	206.03	1.35	198	579	NA ^{***}	-3.80	11.65	NA ^{***}	[14-16]
		2.87							
		7.03							
		11.30							
 Citric acid (CA)	192.12	3.13	156	310	2.3·10 ⁻⁶	-1.64	15.62	0.94	[14]
		4.76							
		6.39							
 Malic acid (MA)	134.09	3.51	130	>225	4.4·10 ⁻⁶	-1.26	26.10	2.43	[14]
		5.03							

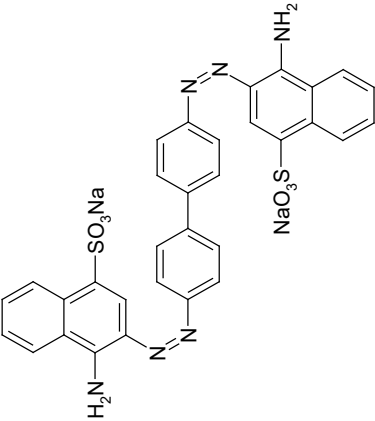
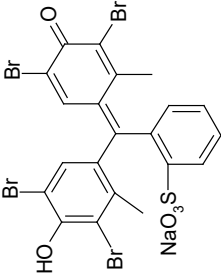
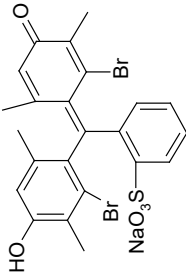
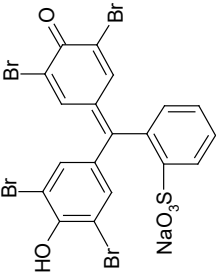
*rats, orally; ** rats, by inhalation; ***NA – not available.

Table 2.

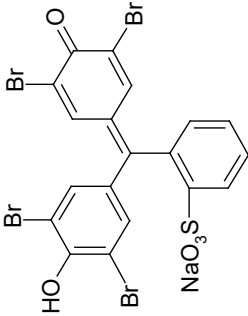
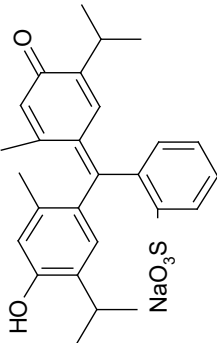
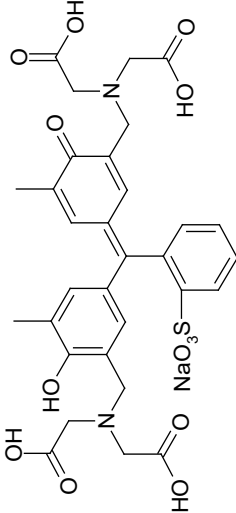
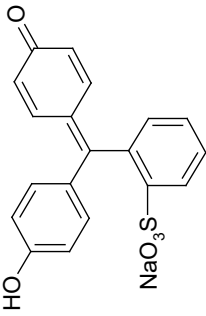
Characteristics of acid-base indicators

Name	Abbreviation	Structural formula	pK _a	Color transition pH range [17]	Color change in aqueous solutions [17]
<i>I</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>
Azolitmine	AZ		6.40 [18]	4.5-8.3	
Azine dye					
Lacmoid	LA		5.31 [17]	4.4-6.4	
Azo dyes					
Methyl Orange	MO		3.46 3.76 [17]	3.1-4.4	Red-orange- yellow
Methyl Red	MR		2.30 4.95 [17]	4.4-6.2	Red-yellow
Tropaeolin OOO	TrOOO		-0.70 (4'-SO ₃ H) 2.00 (-N=N-) 8.50 (2-OH) [19]	7.4-8.6 10.2-11.8	amber – orange orange – red

Continuation of table 2.

1	2	3	4	5	6
					
Congo Red	CoR		3.00 4.10 [20]	3.0-5.2	blue-red-violet
Triphenylmethane dyes					
					
Bromocresol green	BCG		0.3 (=OH ⁺) 4.6 (4-OH) [21]	3.8-5.4	yellow – blue -green
					
Bromoxylene blue	BXB		-1.5 (=OH ⁺) [19] 6.80 (4-OH) [22]	6.0-7.6	yellow – blue
					
Bromophenol blue	BPB		0.30 (=OH ⁺) 4.00 (4-OH) [21]	3.0-4.6	yellow – blue- violet

Continuation of table 2.

1	2	3	4	5	6
Bromophenol red	BPR		0.50 (=OH ⁺) 6.50 (4-OH) [21]	5.2-6.8	yellow – red
Thymol blue	TB		1.65 (=OH ⁺) 8.90 (4-OH) [17]	8.0-9.6	yellow – blue
Xylenol orange	XO		-1.10 (=OH ⁺) 6.40 (4-OH) [21]	6.4-10.4	yellow – orange- red
Phenol red	PR		1.20 (=OH ⁺) 8.40 (4-OH) [21]	6.8-8.4	yellow – red

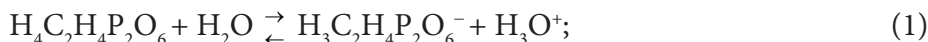
The research was conducted under dynamic conditions using a special gas-dynamic installation described in [13]. The concentration of NH_3 in the gas-air mixture (GAM) was determined using a Kolion 1B gas analyzer (with calibration for ammonia). The IFCS-I tests were carried out under the conditions of real use of respirators: concentration of NH_3 in the GAM – 300 mg/m^3 (15 MPC); relative humidity of the GAM – 90÷95%; GAM flow rate 2.0 cm/s . The breakthrough corresponded to the moment of appearance of NH_3 in the purified GAM behind the material layer at the level of 1–3 mg/m^3 (MPC = 20 mg/m^3).

The color characteristics of IFCS-I samples (initial samples and those that "response" to NH_3) were evaluated by the method of chemical colorimetry, similarly to [6]. The following colorimetric functions were used: R , G , B characteristics; X , Y , Z (color coordinates in the system CIEXYZ); L , A , B (color coordinates in the equal-contrast system CIELAB),

color saturation (S), color tone (T), full color difference (ΔE_{76}), yellowness (G); the relative whiteness of samples (W) and the intensity of the yellow shade (K_y). As analytical signals of the "response" of IFCS-I samples, effective absorption in red (A_R), green (A_G) and blue (A_B) colors, as well as the values of total absorption (A_T), color ratio (C_R) and vector the length in RGB color space (A_v), calculated according to [6, 23], were used.

The color and colorimetric RGB characteristics for initial IFCS-I samples and those that "responded" to NH_3 are given in tables 3 and 4.

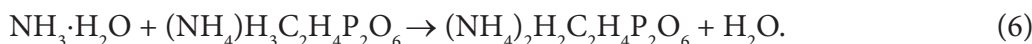
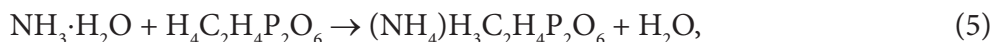
According to the obtained data (Tables 3, 4), the color of the original IFCS-I samples depends significantly not only on the structure of Ind, but also on the nature of the polybasic hydroxy acid being part of them. The presence of hydroxy acids (OEDPA, CA or MA) in the original IFCS-I samples causes an acidic environment on their surface:



which determines their color. However, the color of the samples based only on OEDPA (Ind = CoR, BCG, BPB), CA (Ind = CoR, TrOOO, BCG, BPB, BPR, XO) and some MAs (TrOOO, BCG) is similar to the color of aqueous solutions of Brønsted acids (tables 3, 4). The difference in the color of the rest of the samples from the color of aqueous solutions of strong acids with the same Ind is obviously

caused by specific interactions between hydroxy acid anions and neutral forms of dyes.

IFCS-OEDPA-I. Obviously, the chemisorption of ammonia by IFCS-OEDPA-I samples occurs only in the presence of "free" water, as in [24]. At the same time, as a result of acid-base interaction, mono- and disubstituted ammonium salts of OEDPA are formed:



The color of most of the "responded" IFCS-OEDPA-I samples (Ind = Az, MR, TROOO, BCG, BXB, TB, XO and PR), as i IFCS-CA-I (Ind = Az, MR, BXB, TB, XO and PR), is different from the same properties of aqueous alkali solutions (tables 3, 4).

The change in the color of IFCS-OEDPA-I samples with triphenylmethane dyes during "response" to ammonia is caused by Brønsted interactions of various forms of the above Inds with the anions and ammonium cations formed during this process. This is indicated by correlations between the colorimetric functions K_{y0} , Z_r and ΔL ($\Delta L = L_r - L_0$) with acid-base characteristics of Ind:

$$K_{y0} = 171,67 - 23,378 \cdot \text{pH}_1; \quad R^2 = 0,9828 \text{ (except BPB and XO),} \quad (7)$$

$$Z_r = -103,89 + 15,536 \cdot \text{pH}_2; \quad R^2 = 0,9360 \text{ (except BKG and XO),} \quad (8)$$

$$\Delta L = 33,839 - 4,4516 \cdot \text{pK}_a; \quad R^2 = 0,9025 \text{ (except BPR and XO).} \quad (9)$$

For initial IFCS-OEDPA-I samples with azo dyes, the colorimetric characteristics R_0 , G_0 and L_0 simbatically change with the pH values of the lower boundary (pH_1) of the Ind color transition:

$$R_0 = 298,48 - 20,165 \cdot \text{pH}_1; \quad R^2 = 0,9615 \text{ (except CoR),} \quad (10)$$

$$G_0 = 157,71 - 8,252 \cdot \text{pH}_1; \quad R^2 = 0,8892 \text{ (except CoR),} \quad (11)$$

$$L_0 = 80,259 - 4,5119 \cdot \text{pH}_1; \quad R^2 = 0,9987 \text{ (except CoR).} \quad (12)$$

Table 3.

Color of IFCS-I samples.

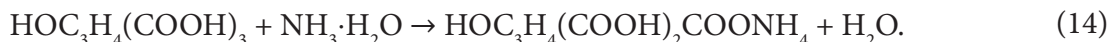
Ind \ Acid	Initial sample			"Responded" sample		
	OEDPA	CA	MA	OEDPA	CA	MA
Az						
LA						
MO						
MR						
TrOOO						
CoR						
BCG						
BXB						
BPB						
BPR						
TB						
XO						
PR						

Table 4.
Colorimetric functions R , G , B of initial IFCS-I samples and those that “responded” to NH_3 .

Initial sample											Sample that “responded” to NH ₃										
Am	OEDPA	CA	OEDPA	CA	OEDPA	CA	OEDPA	CA	OEDPA	CA	OEDPA	CA	OEDPA	CA	OEDPA	CA	OEDPA	CA	OEDPA	CA	
Ind	R ₀		G ₀		B ₀		R _t		G _t		B _t		R _t		G _t		B _t		G _t		B _t
Az	195	213	88	100	130	123	199	155	100	102	124	131	167	-	-	157	-	-	-	-	
LA	79	105	61	73	79	95	65	78	65	77	82	94	63	-	116	100	-	135	-	135	
MO	231	152	138	95	147	107	246	210	196	150	138	88	117	228	198	118	183	191	-	191	
MR	220	178	114	81	99	95	230	203	74	103	61	99	129	-	-	27	-	-	-	-	
TrOOO	146	202	99	72	106	62	185	207	110	97	96	74	196	-	-	156	-	-	-	-	
CoR	61	74	91	101	130	128	113	155	63	86	76	104	167	240	212	7	214	179	-	179	
BCG	252	254	209	180	106	81	238	65	161	150	81	176	88	229	-	7	187	-	-	-	
BXB	224	253	210	189	182	110	251	252	148	204	48	108	108	232	209	99	191	172	-	172	
BPB	254	254	159	201	63	107	69	79	113	143	101	184	3	227	199	15	192	167	-	167	
BPR	245	250	29	90	54	54	251	212	81	113	23	72	152	239	-	183	166	-	-	-	
TB	202	217	184	149	213	176	217	229	201	215	165	160	113	214	-	117	197	-	-	-	
XO	254	253	60	145	42	69	252	191	151	119	56	93	161	207	178	106	76	110	-	110	
PR	244	250	132	108	168	98	249	253	153	166	143	90	214	209	-	195	169	-	-	169	

This indicates the Brønsted interaction of OEDPA with the above dyes.

Obviously, during the chemisorption of NH_3 by IFCS-OEDPA-I samples based on azo indicators, specific non-Brønsted (due to the formation of hydrogen bonds) interactions make a significant contribution to the change in the color of their surface. This is indicated by the absence of correlations between the colorimetric functions of the "responded" samples with the acid-base characteristics of the azo indicators.



At the same time, both the value of the colorimetric characteristic y_r and relative whiteness (W_r) of the "responded" samples, as well as the absolute change of the colorimetric function A and color tone (T) during the "response" of the specified samples to NH_3 ($\Delta A = A_r - A_0$; $\Delta T = T_r - T_0$) also correlate with $\text{Ind } pK_a$:

$$y_r = 0,1507 + 0,028 \cdot pK_{a(4\text{-OH})}; \quad R^2 = 0,9848 \text{ (except BPB)}, \quad (15)$$

$$W_r = 48,544 + 0,5453 \cdot pK_{a(4\text{-OH})}; \quad R^2 = 0,9525 \text{ (except BPB)}, \quad (16)$$

$$\Delta A = 80,452 - 9,3847 \cdot pK_{a(4\text{-OH})}; \quad R^2 = 0,9289, \quad (17)$$

$$\Delta T = -3,1207 + 0,4639 \cdot pK_{a(4\text{-OH})}; \quad R^2 = 0,8958 \text{ (except BCG)}. \quad (18)$$

The colorimetric characteristics of initial IFCS-CA-I samples with azo dyes correlate with the pH values of the lower boundary (pH_1) of Ind color transition:

$$G_0 = -15,538 + 24,477 \cdot \text{pH}_1; \quad R^2 = 0,9916 \text{ (except CoR)}, \quad (19)$$

IFCS-CA-I. The coincidence of the color of the initial IFCS-CA-I samples with triphenylmethane dyes described above is accompanied by the following. The intensity of the yellow shade simbatically change with $\text{Ind } pK_a$:

$$K_{y0} = 4,2525 + 11,166 \cdot pK_{a(4\text{-OH})}; \quad R^2 = 0,9694 \text{ (except BCG)}. \quad (13)$$

Taking into account the data in [25, 26], the chemisorption of ammonia by the specified samples (it also occurs in the presence of "free" water) stops at the stage of formation of ammonium dihydrocitrate:

$$S_0 = -1721,6 + 759,01 \cdot \text{pH}_1; \quad R^2 = 0,9922, \quad (20)$$

$$K_{y0} = 15,834 - 8,8852 \cdot \text{pH}_1; \quad R^2 = 0,9999 \text{ (except CoR)}, \quad (21)$$

$$T_0 = 1,8334 - 0,1206 \cdot \text{pH}_1; \quad R^2 = 0,9944 \text{ (except CoR)}. \quad (22)$$

After the "responded" of the specified samples to NH_3 , their colorimetric characteristics correlate with the pH values of the upper boundary (pH_2) of Ind color transition:

$$G_r = 53,408 + 9,5405 \cdot \text{pH}_2; \quad R^2 = 0,9763 \text{ (except CoR)}, \quad (23)$$

$$x_r = 0,3699 + 0,0149 \cdot \text{pH}_2; \quad R^2 = 0,9812 \text{ (except CoR)}, \quad (24)$$

$$Z_r = 21,229 - 1,3188 \cdot \text{pH}_2; \quad R^2 = 0,7274, \quad (25)$$

$$\Delta S = 3071,2 - 465,78 \cdot \text{pH}_2; \quad R^2 = 0,9113. \quad (26)$$

An interrelation between the values of the colorimetric function Z is also observed for initial and "responded" IFCS-CA-I samples with azo dyes:

$$Z_r = 3,7427 + 0,8592 \cdot Z_o;$$

$$R^2 = 0,9947 \text{ (except BXB та BCG), } (27)$$

This testifies to the significant contribution of Brønsted interactions to the change in the



The values of the colorimetric characteristics x_r , y_r and relative whiteness W_r of “responded” samples IFCS-MA-I with triphenylmethane dyes simabatically change with the pH values of the Ind color transition boundaries:

$$x_r = -73,91 + 13,12 \cdot \text{pH}_2;$$

$$R^2 = 0,8367 \text{ (except BKG, XO), } (29)$$

$$y_r = -62,583 + 11,306 \cdot \text{pH}_2;$$

$$R^2 = 0,8784 \text{ (except BKG, XO), } (30)$$

$$W_r = 2,9346 + 6,6488 \cdot \text{pH}_2;$$

$$R^2 = 0,8551 \text{ (except BPR, BXB). } (31)$$

In the case of azo indicators, the following correlations are observed:

$$x_0 = 0,1274 + 0,0642 \cdot \text{pH}_1;$$

$$R^2 = 0,9225 \text{ (except MO), } (32)$$

$$z_0 = 0,6031 - 0,0726 \cdot \text{pH}_1;$$

$$R^2 = 0,9528 \text{ (except MO), } (33)$$

$$b_r = -54,407 + 12,481 \cdot \text{pH}_1;$$

$$R^2 = 0,9212 \text{ (except MO), } (34)$$

$$K_{g0} = -70,837 + 20,174 \cdot \text{pH}_1;$$

$$R^2 = 0,9601 \text{ (except MO), } (35)$$

$$A_G = -0,3895 + 0,0534 \cdot \text{pH}_1;$$

$$R^2 = 0,942 \text{ (except CR), } (36)$$

$$\Delta S = 3065,7 - 469,92 \cdot \text{pH}_2;$$

$$R^2 = 0,9067, \quad (37)$$

$$\Delta E = 126,48 - 18,319 \cdot \text{pH}_2;$$

$$R^2 = 0,9884 \text{ (except TROOO). } (38)$$

In addition, the following correlations are observed between the colorimetric characteristics of IFCS-OEDPA-I and IFCS-CA-I samples:

surface color of the samples IFCS-CA-I during the chemisorption of ammonia by them.

IFCS-MA-I. Ammonia chemisorption by IFCS-MA-I samples is caused by the formation of ammonium hydromalate:

$$R_{\text{OEDPA}} = -26,404 + 1,0711 \cdot R_{\text{CA}};$$

$$R^2 = 0,9826, \quad (39)$$

$$X_{\text{OEDPA}} = -4,3135 + 1,051 \cdot X_{\text{CA}};$$

$$R^2 = 0,9047 \text{ (except MP and MO). } (40)$$

On the basis of colorimetric data processing, it was established that during the “response” to ammonia of IFCS-I samples with triphenylmethane dyes based on hydroxycarboxylic acids (CA and MA), effective absorption in red (AR), green (AG) colors and vector length in the RGB (Av) color space are related as follows:

$$A_{R(\text{MA})} = -0,0265 + 0,9738 \cdot A_{R(\text{CA})};$$

$$R^2 = 0,9846 \text{ (except BPR); } (41)$$

$$A_{G(\text{MA})} = -0,0098 + 1,0975 \cdot A_{G(\text{CA})};$$

$$R^2 = 0,9667 \text{ (except XO); } (42)$$

$$A_{v(\text{MA})} = 2,6625 + 0,8914 \cdot A_{v(\text{CA})};$$

$$R^2 = 0,9679 \text{ (except BPR). } (43)$$

For IFCS-OEDPA-I and IFCS-MA-I samples with azo dyes, the following dependencies are observed:

$$\Delta E_{76(\text{MA})} = -35,819 + 2,1256 \cdot \Delta E_{76(\text{OEDPA})};$$

$$R^2 = 0,9758; \quad (44)$$

$$A_{v(\text{MA})} = -90,85 + 4,4172 \cdot A_{v(\text{OEDPA})};$$

$$R^2 = 0,9650. \quad (45)$$

CONCLUSIONS. During “response” to NH_3 , only some IFCS-I samples (table 3, 4) based on OEDPA (Ind: MO, TrOOO, Az and BPR), CA (Ind: CoR, MR, MO, TrOOO, BPR, BXB, TB, PR) and MA (Ind: LA, MR, MO, Az, BXB, XO, TB, PR) are decolorized, in contrast to the

behavior of SO_2 indicator chemisorbents [6]. As an analytical signal of the "response" IFCS-I samples to NH_3 , we chose the value of total absorption, similarly to [6], the absolute value of which for IFCS -OEDPA-I and IFCS-CA-I decreases in the series of indicators:

$\text{XO} < \text{MO} < \text{TrOOO} < \text{BPR} < \text{PR} < \text{LA} < \text{TB} < \text{CoR} < \text{BCG} < \text{MR} < \text{BPB} < \text{BXB};$
 $\text{MO} < \text{TrOOO} < \text{MR} < \text{CoR} < \text{PR} < \text{BPR} < \text{TB} < \text{BXB} < \text{XO} < \text{Az} < \text{LA} < \text{BCG} < \text{BPB};$
 $\text{PR} < \text{LA} < \text{TB} < \text{TrOOO} < \text{BXB} < \text{MR} < \text{AZ} < \text{XO} < \text{MO} < \text{BPR} < \text{BPB} < \text{BXG} < \text{CoR}.$

Thus, the specificity of the change in the colorimetric functions of impregnated fibrous

indicator chemisorbents during the absorption of NH_3 by them was revealed. The change in the color of IFCS-I samples is caused by both the Brønsted mechanism and specific interactions (due to the formation of hydrogen bonds).



ACKNOWLEDGEMENT. The work was carried out within the framework of the state budget topic "Theoretical principles of the creation of highly effective sorption and filtering materials and respirators based on them", state registration number: 0122U000864.

ІМПРЕГНОВАНІ ВОЛОКНИСТІ ХЕМОСОРБЕНТИ ДЛЯ КОЛЬОРОМЕТРИЧНОГО ДЕТЕКТУВАННЯ АМІАКУ

**Т. С. Беньковська^{1,2}, Р. Є. Хома^{1,2},
О. С. Ватраль², Р. М. Длубовський¹,
С. В. Водзінський^{1,2}, В. В. Менчук²**

¹Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища і людини МОН України та НАН України,

вул. Преображенська 3, Одеса 65082, Україна;
e-mail: eskvar@ukr.net

²Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,

вул. Дворянська, 2, Одеса 65082, Україна;
email: rek@onu.edu.ua

У роботі наведено результати досліджень особливостей колориметричної поведінки імпрегнованих волокнистих хемосорбентів (IFCS) основних газів із візуальною ідентифікацією моменту «спрацьовування» ди-

намірної поглинальної ємності (IFCS-I) при поглинанні аміаку. Хемосорбенти одержано шляхом просочування волокнистих носіїв водними розчинами багатоосновних гідроксикислот, до складу яких додавали кислотнo-основні індикатори (Ind). Як об'єкти досліджень використовували IFCS-I на основі оксиетилендифосфонової (IFCS-OEDPA-I), лимонної (IFCS-CA-I) та яблучної (IFCS-MA-I) кислот. Як кислотнo-основні індикатори було використано наступні: азолітмін (Az), лакмоїд (LA), метиловий оранжевий (MO), метиловий червоний (MR), тропеолін ООО (TrOOO), конго червоний (CoR), бромкрезоловий зелений (BCG), бромксиленоловий синій (BXB), бромфеноловий синій (BPB), бромфеноловий червоний (BPR), тимоловий синій (TB), ксиленоловий оранжевий (XO) та феноловий червоний (PR). Виявлено специфіку зміни колориметричних функцій IFCS-I під час поглинання ними NH_3 .

Встановлено що забарвлення вихідних зразків IFCS-I суттєво залежить не лише

від будови Ind, а й від природи багато-основної гідроксикислоти, що входить до їхнього складу. Забарвлення зразків на основі лише OEDPA (Ind = CoR, BCG, BPB), CA (Ind = CoR, TrOOO, BCG, BPB, BPR, XO) та деяких MA (TrOOO, BCG) подібне до забарвлення водних розчинів бренстедівських кислот. Відмінність забарвлення решти зразків від забарвлення водних розчинів сильних кислот з одними й тими ж Ind, вочевидь, спричинена специфічними взаємодіями між аніонами гідроксикислот і нейтральними формами барвників. Під час «спрацювання» по NH_3 відбувається знебарвлення лише деяких зразків IFCS-I на основі OEDPA (Ind: MO, TrOOO, Az та BPR), CA (Ind: CoR, MR, MO, TrOOO, BXB, BPR, TB, PR) та MA (Ind: LA, MR, MO, Az, BXB, XO, TB, PR), на відміну від поведінки індикаторних хемосорбентів SO_2 .

Ключові слова: кольориметрія, волокнисті хемосорбенти, аміак, кислотно-основні індикатори.

REFERENCES

1. Bollinger N.J. NIOSH Respirator Selection Logic. Cincinnati: OH: DHHS, NIOSH, 2004. 39 p.
2. Favas G. End of Service Life Indicator (ESLI) for Respirator Cartridges. Part I: Literature Review. Fishermans Bend, DSTO, 2005. 45 p.
3. Kaptsov V.A., Chirkin A.V. Proper use of gas masks as prevention of occupational diseases. *Hyg. Sanitation*. 2013. (3): 42–45.
4. Kaptsov V.A., Chirkin A.V. Requirements to respiratory protection for workers (World practices reviewed). *Health Risk Analysis*. 2020. (4): 188–195. doi: 10.21668/health.risk/2020.4.21 (in Russian).
5. Checky M., Frankel K., Goddard D., Johnson E., Thomas J.C., Zelinsky M., Javner C. Evaluation of a passive optical based end of service life indicator (ESLI) for organic vapor respirator cartridges. *J. Occup. Environ. Hyg.* 2016. 13(2): 112–120. doi: 10.1080/15459624.2015.1091956.
6. Khoma R.E., Ennan A.A.-A., Bienkovska T.S., Dlubovskii R.M., Vodzinskii S.V., Mykhailova T.V. The impregnated fibrous chemisorbents for colorimetric detection of the sulfur dioxide. *Ukr. Chem. J.* 2022. 87(1): 35–48. doi: 10.33609/2708-129X.88.01.2022.35-48.
7. Moon S.M., Lee S., Min H., Park S., Yoon S., Choi J.H., Yoon S.M., Jung B., Im T., Jeong C.-s., Kim B., Lee C.Y. Design and Integration of a Gas Sensor Module that Indicates the End of Service Life of a Gas Mask Canister. *Adv. Mater.* 2022. 7(3): 202100711. doi: 10.1002/admt.202100711.
8. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Dlubovskii R.M., Abramova N.M. Composition for impregnating filter material. Patent UA 102156, IPC B01D 39/00, no u201413732, 26.12.2014 (in Ukrainian).
9. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Zakharenko Yu.S., Abramova N.M. Composition for impregnating filter material. Patent UA 133560, IPC B01D 39/00, no u201811398, 10.04.2019 (in Ukrainian).
10. Khoma R.E., Ennan A.A.-A., Bienkovska T.S., Bugova E.Yu., Osadchiy L.T., Menchuk E.M. $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ – Tropeolin OOO – H_2O system acid-basic properties in the presence of HCl , HClO_4 , H_2SO_4 and $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. *Visn. Odes. nac. univ., Him.* 2021. 26(4): 26–38. doi: 10.18524/2304-0947.2021.4(80).248292.
11. Khoma R.E., Bienkovska T.S., Bugova E.Yu., Osadchiy L.T., Vodzinskii S.V., Toporov S.V. SO_2 – Am (KOH) – Tropeolin OOO – H_2O (Am – ethanolamines, morpholine) systems acid-base properties *Visn. Odes. nac. univ.,*

- Him.* 2022. **27**(3): 43–52.
doi: 10.18524/2304-0947.2022.3(83).268625.
12. Lur'e Ju.Ju. Handbook of Analytical Chemistry. Moscow, Himija, 1989. 448 (*in Russian*).
 13. Ennan A.A., Dlubovskiy R.M., Abramova N.N., Khoma R.E. Chemisorption of Sulfur Dioxide by Polyethylenepolyamine Impregnated Fibrous Materials. 2. The Study of Water Vapor Influence on Preadsorbtion SO₂ Chemisorption by Fibrous Materials. *Visn. Odes. nac. univ., Him.* 2014. **19**(3): 20–30.
doi: 10.18524/2304-0947.2014.3(51).40356 (*in Russian*).
 14. National Library of Medicine. Available at <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>
 15. Center for Disease Contol and Prevention. Available at <https://www.cdc.gov/>
 16. Purich D. The Inhibitor Index: A Desk Reference on Enzyme Inhibitors, Receptor Antagonists, Drugs, Toxins, Poisons, Biologics, and Therapeutic Leads. 1st Ed. CRC Press, 2017: 1948 p.
 17. Sabnis R.W. Handbook of acid-base indicators. Boca Raton: CRC Press, 2008. 416 p.
 18. Zevackiy U.E., Samoylov D.V., Ruzanov D.O. Assessment of application field of photoemissive method for determination of pK_a values for organic compounds. *Bull. Saint Petersburg State Inst. Technol.* 2010. (9): 54–59 (*in Russian*).
 19. Aragoni M.C., Arca M., Crisponi G., Nurchi V.M., Silvagni R. Characterization of the ionization and spectral properties of sulfonephthalein indicators. Correlation with substituent effects and structural features. Part II. *Talanta.* 1995. **42**(8): 1157–1163.
doi: 10.1016/0039-9140(95)01559-t
 20. Naseem K., Farooqi Z.H., Begum R., Irfan A. Removal of congo red dye from aqueous medium by its catalytic reduction using sodium borohydride in the presence of various inorganic nano-catalysts: A review. *J. Clean Prod.* 2018. **187**: 296–307.
doi: 10.1016/j.jclepro.2018.03.209.
 21. Snigur D.V. The use of tristimulus colorimetry functions in the study of the acid-base equilibria in solutions of organic compounds. Thesis of Ph.D dissertation, 25.00.02. Uzhgorod, 2017. 140 p. (*in Ukrainian*).
 22. Shokrollahi A., Gohari M., Ebrahimi F. Determination of Acidity Constants of p-Rosolic acid and Bromoxyleneol Blue by Solution Scanometric Method. *Analyt. Bionalyt. Chem. Res.* 2018. **5**(1): 67–79.
doi: 10.22036/ABCR.2017.89026.1153
 23. Schults E.V., Monogarova O.V., Oskolok K.V. Digital colorimetry: analytical possibilities and prospects of use. *Moscow Univ. Chem. Bull.* 2019. **74**(2): 55–62 (*in Russian*).
 24. Ennan A.A.-A., Dlubovskii R.M., Khoma R.E. Water role in the gases chemisorption processes by sorption-active materials. *Visn. Odes. nac. univ., Him.* 2021. **26**(3): 6–28.
doi: 10.18524/2304-0947.2021.3(79).240717 (*in Ukrainian*).
 25. Ennan A. A.-A., Khoma R.E., Dlubovskii R.M., Zukhareenko Yu.S., Benkovska T.S., Knysh I.M. Mono- and bifunctional impregnated fiber chemisorbents for respiratory purpose. *Visn. Odes. nac. univ., Him.* 2022. **27**(1): 6–36.
doi:10.18524/2304-0947.2021.4(80).248297 (*in Ukrainian*).
 26. Khoma R.E., Abramova N.N., Kiro S.A., Knysh I.M. Respiratory organs protection from the ammonia action. *Visn. Odes. nac. univ., Him.* 2022. **27**(2): 93–107.
doi: 10.18524/2304-0947.2022.2(82).264892

Стаття надійшла 11.01.2023.

ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ LiFePO_4 , ВІДНОВЛЕНОГО ПІСЛЯ ДЕГРАДАЦІЇ АКУМУЛЯТОРА

І. Щербатюк¹, А. Базієвський¹, Д. Панченко¹, М. Горобець¹, К. Вавілон^{1,2}, В. Зінін², С. Дубіневич², Г. Потапенко^{1,3}, О. Потапенко¹, О. Голуб⁴, С. Кириллов^{1}*

¹ Міжвідомче відділення електрохімічної енергетики НАН України, бульв. Акад. Вернадського, 38 А, Київ 03142, Україна

² ТОВ "МаксАз", просп. Берестейський, 68/1, оф. 62, Київ 03113, Україна

³ Факультет металургії матеріалів та хімії, Науково-технічний університет Цзянсі, бульв. Хонці, 86, Ганьчжоу, Цзянсі, КНР

⁴ Факультет природничих наук, Києво-Могилянська академія, вул. Григорія Сковороди, 2, Київ 04655, Україна

*email: kir@i.kiev.ua

Завдяки здатності LiFePO_4 (LFP) заряджатися великими струмами LFP-батареї широко використовуються в побутовій техніці, електромобілях, тому переробка відпрацьованих LFP-батарей стає гострою потребою. По-перше, до їхнього складу входять токсичні компоненти електроліту, які не можуть бути захороненні на звалищах побутових відходів; по-друге, вартість літію, який входить до складу батареї, на протязі останніх років постійно зростає, а тому його повернення в обіг є вигідним і доцільним. Для досягнення цієї мети велика увага приділяється гідрометалургійній обробці, заснованій на хімічному вилученні Li_2CO_3 та FePO_4 під час регенерації електродного матеріалу. Тут ми повідомляємо про переробку використаних LFP-батарей методами мокрої хімії. Головним завданням роботи було спрощення процесу регенерації LiFePO_4 шляхом вилуговування розчином цитратної кислоти завдяки виключенню стадії окремого виділення Li_2CO_3 та FePO_4 , тобто без селективного розділення компонентів фільтратів. Джерелом відпрацьованого LiFePO_4 була промислова літій залізофосфатна батарея, що вийшла з ладу внаслідок внутрішнього короткого замикання. Встановлено, що використовуючи цитратну кислоту у співвідношенні $\text{H}_3\text{Cit}:\text{LiFePO}_4=0,5:1$, можна ефективно та швидко відділяти електродний матеріал від алюмінієвого струмознімача. Подальший піроліз та термообробка цитратного розчину дозволяє отримати композитний матеріал LiFePO_4/C високої чистоти без сторонніх домішок, за винятком аморфного вуглецю, який утворюється при піролізі цитратів заліза (II) і літію та термічному розкладі в'язучого матеріалу в інертній атмосфері. Питома ємність відновленого запропонованим способом композитного матеріалу LiFePO_4/C (145 мА·год/г) мало відрізняється від ємностей комерційних аналогів. Це, на нашу думку, свідчить про перспективність пропонованого в цій роботі методу регенерації літій-залізо фосфату.

Ключові слова: літій-іонні акумулятори, відновлення, літій-залізо-фосфат, цитратна кислота.

ВСТУП: Оскільки літій-іонні акумулятори (ЛІА) на сьогодні є незамінними у багатьох галузях господарства – від споживачької електроніки до систем енергонакопичення та транспорту, то відпрацьовані ЛІА потребують ефективної та безпечної утилізації [1, 2]. По-перше, вони містять токсичні компоненти, які не можна захоплювати на звалищах побутових відходів; по-друге, – електродні матеріали, які використовують у ЛІА, складаються з оксидів металів, що мають високу вартість, а тому їхнє повернення в обіг є вигідним і доцільним.

У роботах, що стосуються утилізації відпрацьованих ЛІА, для видобутку металів або їхніх оксидів пропонують два підходи – пірометалургійний та гідрометалургійний (див., напр., [1, 2]). Кожний з них має свої недоліки та переваги. Так, пірометалургійні процеси потребують значних затрат енергії, а гідрометалургійні вимагають великих витрат води.

Серед катодних матеріалів комерційних ЛІА значну увагу привертає літій-залізо-фосфат (LiFePO_4 , LFP) [3]. Так, ЛІА з катодами, що містять LFP, здатні швидко заряджатися великим струмом і знаходять використання в електромобілях Chevrolet [4]. Менша реакційна здатність LFP порівняно з іншими катодними матеріалами спричиняє певні відмінності у підходах до регенерації відпрацьованих ЛІА з катодами, що містять LFP [5, 6].

Це особливо помітно на прикладі гідрометалургійних процесів вилуговування катодних матеріалів кислотами. Зазвичай цю операцію проводять за допомогою сильних кислот. При цьому утворюються токсичні гази, які становлять загрозу для людини та

навколишнього середовища. Використання органічних кислот дозволило б позбутися цього недоліку і мало б переваги завдяки здешевленню процесу, безпечності цих кислот для довкілля та їхньої здатності до біодеградації. Першим прикладом застосування органічної (цитратної) кислоти для вилуговування катодних мас ЛІА на основі LiCoO_2 була робота [7], надалі праці в цьому напрямку набули значного поширення [1, 2]. Що ж до LFP, то таких досліджень проведено небагато. Так, його вилуговування розчином цитратної кислоти з додаванням пероксиду водню вивчено в роботі [8], а лимонним соком – у роботі [9]. В обох публікаціях відпрацьований LiFePO_4 розчиняли у розчинах, що містили цитратну кислоту, з яких потім окремо виділяли Li_2CO_3 та FePO_4 , одержані солі змішували і з суміші отримували регенований LiFePO_4 .

Метою нашої роботи було спрощення процесу регенерації LiFePO_4 шляхом вилуговування розчином цитратної кислоти завдяки вилученню стадії окремого виділення Li_2CO_3 та FePO_4 .

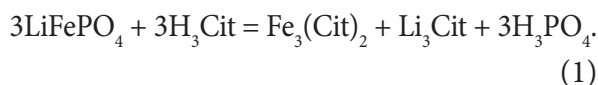
ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ: Джерелом відпрацьованого LiFePO_4 в наших дослідженнях виступала літій-залізо-фосфатна батарея HWE200A, LF54174200 3.2V 200Ah (Китай) [10]. Батарея вийшла з ладу внаслідок внутрішнього короткого замикання, напруга на клемі акумулятора складала 0 В, тобто LFP знаходився у перерозрядженому стані. Після механічного розбирання корпусу акумулятора було знайдено, що електроди (катод і анод) у деяких місцях прогоріли і сплавилися між собою (рис. 1).



Рис. 1. Зовнішній вигляд батареї HWE200A
Fig. 1. External view of the HWE200A battery.

Після зняття корпусу батареї катод, анод і сепаратор механічно відокремлювалися один від одного. Катод, який являв собою електродну масу на основі LiFePO_4 , нанесену з обох сторін на алюмінієву фольгу, нарізали на рівні частини площею $\sim 25 \text{ cm}^2$ та занурювали у розчин цитратної кислоти (H_3Cit). Для приготування 2 М розчину ви-

користували моногідрат цитратної кислоти марки “ч”. У скляну ємність додавали $\sim 12 \text{ г}$ нарізаних шматків електродів та заливали розчином кислоти. Співвідношення H_3Cit до LiFePO_4 складало 0,5:1. Електроди витримували у розчині протягом 30 хв при перемішуванні за температури 50°C . Упродовж цього часу розчин цитратної кислоти забарвлювався у зелений колір, що свідчить про утворення цитратів заліза (II) [13], згідно реакції:



У процесі розчинення відбувається відокремлення електродної маси від алюмінієвої фольги, яка механічно видаляється з розчину цитратів. Після цього розчин із залишками катодної маси ставили на випарювання у сушильну шафу. Температура випаровування складала $60\text{--}70^\circ\text{C}$. Після випаровування води отриману масу перетирали в ступці та піддавали піролізу в атмосфері аргону за температури 400°C протягом 4 годин. Швидкість нагріву та охолодження пічки складала $5^\circ\text{C}/\text{хв}$. У процесі піролізу відбувалося остаточне видалення вологи та розкладання цитратів літію та заліза. Втрата маси при піролізі складала 58%. Остаточне формування структури LiFePO_4 відбувалося за температури 700°C в атмосфері аргону протягом 24 годин. Отриманий композитний матеріал LiFePO_4/C після охолодження подрібнювали в ступці та просіювали через сито з розміром комірки 40 мкм .

Фазовий склад, морфологію та розміри частинок композиту LiFePO_4/C аналізували методами рентгенівської дифракції («ДРОН-4-07», «ЛОМО», РФ, Со-Ка-випромінювання) та скануючої електронної

мікроскопії та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDS) (JSM-6700F, JEOL, Японія).

Катодний матеріал для електрохімічних досліджень із відновленого композиту складався на 90% – із LiFePO_4/C , на 5% – з ацетиленової сажі та на 5% – із полі(вінілідендифториду). Приготування катодної суспензії відбувалося шляхом перемішу-

вання на змішувачі IKA RW 20 упродовж 50 хв. Отриману суспензію наносили на алюмінієву фольгу. Усереднену характеристику отриманих електродів наведено у табл. 1. Пористість електрода визначали за відношенням кристалографічної густини LiFePO_4 до вимірюваної густини електродного матеріалу.

Таблиця 1

Table 1.

Усереднені параметри електродів

Averaged electrode parameters.

Маса електрода, г	Маса LiFePO_4/C , г	Товщина електрода, мкм	Пористість електрода, %
0,0177±0,0001	0,01215±0,0001	55±0,5	50,8±0,5

Електрохімічні дослідження проводили в елементах габариту 2016. Складання елементів відбувалося в сухому боксі. Як протиелектрод використовували металічний літій, електролітом слугував 1М розчин LiPF_6 у суміші етиленкарбонату та етилметилкарбонату (1:1) (Aldrich), а сепаратором – Celgard 2500. Гальваностатичні дослідження проводили за допомогою гальваностату G 410-4 Mtech (Україна).

Дифрактограма LiFePO_4/C добре відповідає довідниковим даним JCPDS № 81-1173 (рис. 2, а). У зразках немає явних домішок і піків вихідної сировини, що свідчить про належну чистоту отриманого матеріа-

лу. Оскільки домішки вуглецю є незначними і знаходяться у аморфному стані, вони не відображаються на рентгенограмі. Відповідно до розрахунків за формулою Шерера, розмір кристалів матеріалу становить 65 нм. Параметри елементарної комірки та її об'єм наведено в таблиці 2. Отримані значення добре збігаються з наведеними в роботі [3].

Як свідчать дані скануючої електронної мікроскопії (рис. 2, б), зразок являє собою агломеровані частинки завбільшки 170–650 нм. Це означає, що кожна з них складається з 3–10 кристалітів.

Таблиця 2

Table 2.

Параметри кристалеві гратки LiFePO_4 Parameters of the crystal lattice of LiFePO_4 .

Зразок	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Об'єм комірки (Å) ³
LiFePO_4	10.3103	6.4195	4.5689	302.4012

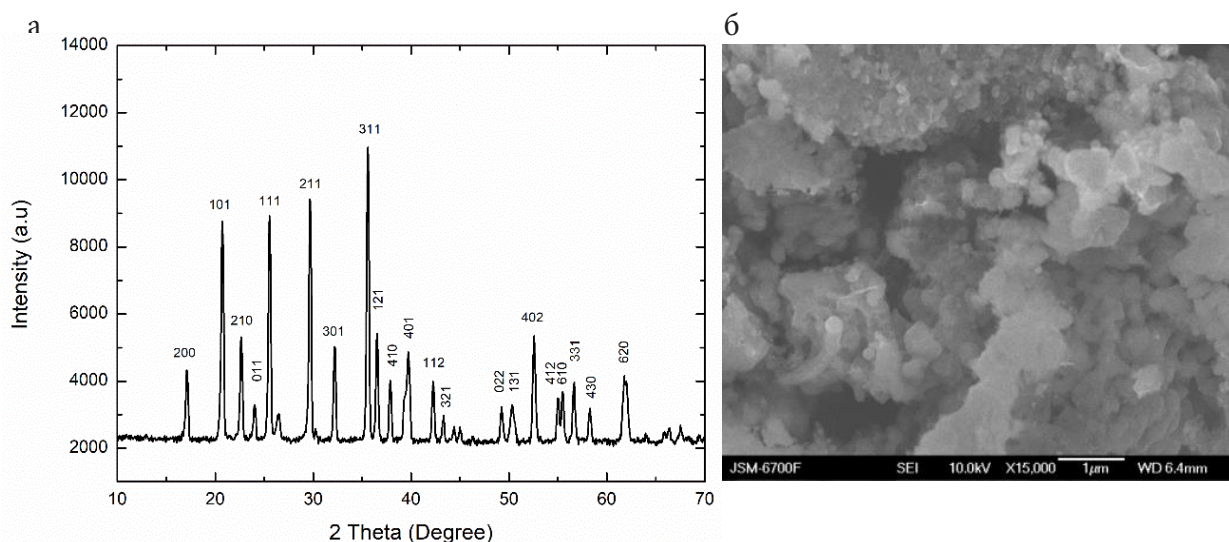
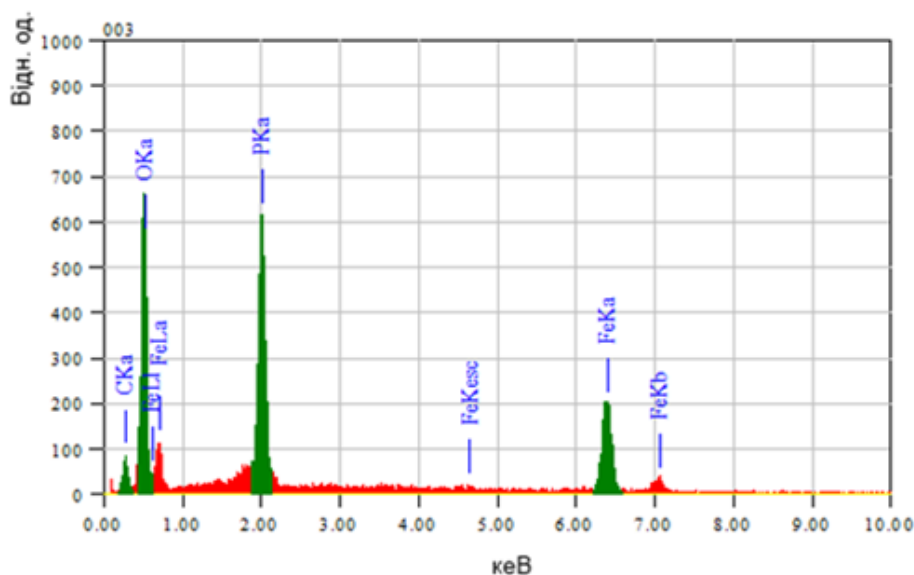


Рис. 2. Дифрактограма (а) та мікрофотографія (б) відновленого LiFePO₄/C
Fig. 2. XRD pattern (a) and microphotograph (b) of the recovered LiFePO₄/C.

Результати кількісного елементного аналізу зразка LiFePO₄/C за методом EDS наведено на рис. 3. Співвідношення атомних відсотків заліза, фосфору і кисню відповідає утворенню сполуки LiFePO₄ (Ка-випромінювання літію, $Z = 3$, має надто низьку енергію для детектування, тому методом EDS не визначається). Аналіз масової частки елементів показує сумарний вміст вуглецевих продуктів, утворених після піролізу і термооброблення відновленого композиту LiFePO₄/C на рівні 9.3%. Отримане значення збігається зі вмістом вуглецевих продуктів, визначеним при розчиненні LiFePO₄ у концентрованій азотній кислоті з подальшим фільтруванням нерозчинних продуктів, які складаються з «баластного» вуглецю (який, своєю чергою, утворений з продуктів піролізу цитратів літію, заліза (II) та полімерного в'язучого матеріалу в інертній атмосфері, а також ацетиленової сажі, яка входила до складу катодного матеріалу, що піддавався відновленню).

Залежності питомої ємності від густини струму наведено на рис. 4. Відомо, що питома ємність LiFePO₄ складає 170 мА·год/г [3]. У нашому випадку за струму 0.1 С вона сягає значень 145 мА·год/г. При збільшенні густини заряд/розрядного струму питома ємність зразка знижується і за струму 2 С становить 95 мА·год/г. Стабільність циклування відновленого композиту і кулонівську ефективність представлено на рис. 5. На 1-му циклі питома ємність композитного матеріалу LiFePO₄/C дорівнює 139 мА·год/г із кулонівською ефективністю 95.4%. За подальшого циклування кулонівська ефективність збільшується і становить 99.0±0.1%. Слід зазначити, що питома ємність відновленого запропонованим способом композитного матеріалу LiFePO₄/C (145 мА·год/г) мало відрізняється від ємностей комерційних аналогів [11, 12]). Це, на нашу думку, свідчить про перспективність запропонованого в цій роботі методу регенерації літій-залізо-фосфату.



Елемент	Ка, кеВ	Масова частка, %	Похибка, %	Атомна частка, %
C	0,277	9,29	0,25	17,86
O	0,525	37,58	0,24	54,21
P	2,013	18,06	0,19	13,45
Fe	6,398	35,06	0,86	14,49
Загалом		100,00		100,00

Рис. 3. Рентгенівський спектр та дані аналізу елементного складу зразка LiFePO_4/C методом EDS

Fig. 3. X-ray spectrum and EDS elemental analysis data of the LiFePO_4/C sample.

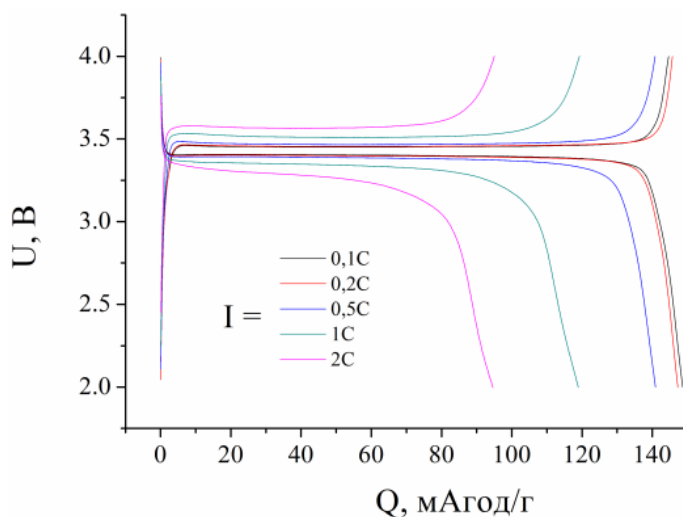


Рис. 4. Залежність питомої ємності відновленого композиту LiFePO_4/C від густини струму

Fig. 4. Dependence of specific capacity of the recovered LiFePO_4/C composite on current density.

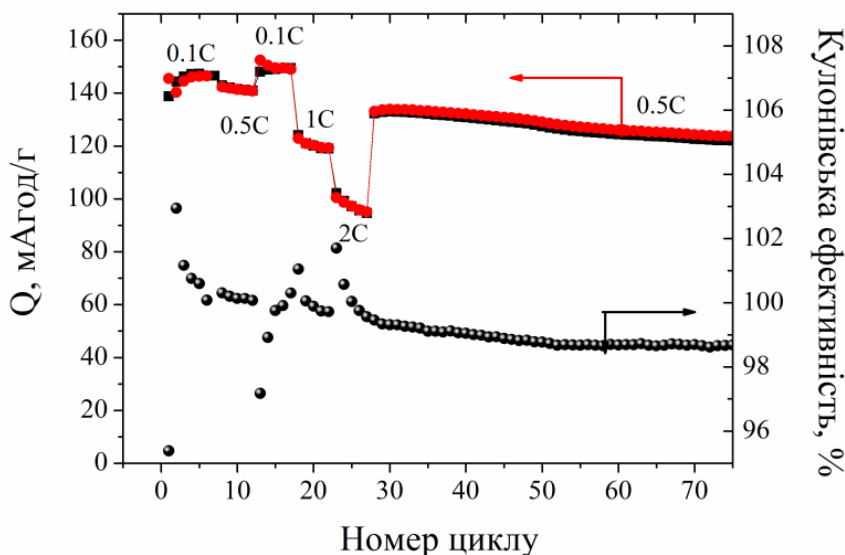


Рис. 5. Зміна питомої ємності та кулонівської ефективності при циклуванні відновленого композиту LiFePO_4/C

Fig. 5. Changes in specific capacity and coulombic efficiency during upon of the recovered LiFePO_4/C composite.

ВИСНОВКИ: Проведено відновлення катодного матеріалу LiFePO_4/C із комерційного джерела струму за допомогою розчину цитратної кислоти без додаткового розділення компонентів. Встановлено, що використовуючи цитратну кислоту у співвідношенні $\text{H}_3\text{Cit}:\text{LiFePO}_4=0,5:1$, можна ефективно та швидко відділяти електродний матеріал від алюмінієвого струмознімача. Подальший піроліз та термооброблення цитратного розчину дозволяє отримати композитний матеріал LiFePO_4/C високої чистоти без сторонніх домішок, за винятком аморфного вуглецю, який утворюється при піролізі цитратів заліза (II) і літію та термічному розкладанні в'язучого матері-

алу в інертній атмосфері. Питома ємність відновленого запропонованим способом композитного матеріалу LiFePO_4/C досягає значення ($145 \text{ mA}\cdot\text{год}/\text{г}$) та мало відрізняється від ємності комерційних аналогів. Це, на нашу думку, свідчить про перспективність запропонованого в цій роботі методу регенерації літій-залізо-фосфату.



Роботу виконано за фінансової підтримки НАН України в межах держбюджетної теми: «Розроблення методу відновлення активних матеріалів після деградації літій-іонних акумуляторів». Державний реєстраційний номер – 0123U101087.

ELECTROCHEMICAL CHARACTERISTICS OF LiFePO_4 , RECOVERED AFTER BATTERY DEGRADATION

**I. Shcherbatiuk¹, A. Bazievskiy¹,
D. Panchenko¹, M. Gorobetz¹, K. Vavilon^{1,2},
V. Zinin², S. Dubinevich², H. Potapenko^{1,3},
O. Potapenko¹, O. Golub⁴, S. Kirillov^{1*}**

¹ Joint Department of electrochemical Energy Systems, NAS of Ukraine,

38 A Akad. Vernadsky Ave., 03142 Kyiv, Ukraine

² MaxAh LLC, of. 62, 68/1 Beresteyskyi Ave., 03113 Kyiv, Ukraine

³ School of Materials Metallurgy and Chemistry, Jiangxi University of Science and Technology, 86 Hongqi Ave., Ganzhou, Jiangxi, P.R. China

⁴ Department of Natural Sciences, Kyiv-Mohyla Academy, 2 Skovorody St., 04655 Kyiv, Ukraine

*email: kir@i.kiev.ua

Due to the ability of LiFePO_4 (LFP) to be charged with large currents, LFP batteries are widely used in household appliances and electric vehicles, so the recycling of spent LFP batteries becomes an urgent need. First, they contain toxic components of electrolyte that cannot be buried in landfills; secondly, the cost of lithium which contains in the electrode material continuously increases, and therefore its return to circulation is profitable and expedient. To achieve this goal, much attention is paid to hydrometallurgical processing based on the chemical extraction of Li_2CO_3 and FePO_4 during the regeneration of the electrode material. Here we report on the wet chemistry recycling of used LFP batteries. The main task of the work was to simplify the LiFePO_4 regeneration process by leaching with a solution of

citric acid due to the elimination of the stage of isolation of Li_2CO_3 and FePO_4 , i.e. without selective separation of the filtrate components. The source of spent LiFePO_4 was an industrial lithium iron phosphate battery failed due to an internal short circuit. It was found that using citric acid in the ratio $\text{H}_3\text{Cit}:\text{LiFePO}_4=0.5:1$, it is possible to efficiently and quickly separate the electrode material from the aluminum current collector. Further pyrolysis and heat treatment of the citrate solution makes it possible to obtain a high-purity LiFePO_4/C composite material without extraneous impurities, except for amorphous carbon, which is formed during the pyrolysis of iron (II) and lithium citrates and the thermal decomposition of the binding material in an inert atmosphere. The specific capacity of the LiFePO_4/C composite material recovered by the proposed method (145 mA·h/g) insignificantly differs from that of commercial analogues. This, in our opinion, indicates good prospects of the lithium-iron phosphate regeneration method proposed in this paper.

Key words: lithium-ion batteries, recovery, lithium iron phosphate, citric acid.

ЛІТЕРАТУРА

1. Larouche F., Tedjar F., Amouzegar K., Hou-lachi G., Bouchard P., Demopoulos G.P., Zaghbi K. Progress and status of hydrometallurgical and direct recycling of Li-ion batteries and beyond. *Materials* 2020. 13. P. 801. <https://dx.doi.org/10.3390/ma13030801>
2. Fan E., Li L., Wang Z., Lin J., Huang Y., Yao Y., Chen R., Wu F. Sustainable recycling technology for Li-ion batteries and beyond:

- Challenges and future prospects. *Chem. Rev.* 2020. 120. P. 7020–7063.
<https://dx.doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00535>
3. Padhi A.K., Nanjundaswamy K.S., Goode-nough J.B. Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries. *J. Electrochem. Soc.* 1997. 144. P. 1188–1194. <https://doi.org/10.1149/1.1837571>
 4. Kirillov S.A. Electrode materials and electrolytes for high-rate electrochemical energy systems: a review. *Theor. Exp. Chem.* 2019. 55. P. 73–95.
<https://dx.doi.org/10.1007/s11237-019-09598-2>
 5. Wang M., Liu K., Dutta S., Alessi D.S., Rinklebe J., Ok Y.S., Tsang D.C.W. Recycling of lithium iron phosphate batteries: Status, technologies, challenges, and prospects. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2022. 163/112515.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112515>
 6. Fatima N., Solangi N., Safdar F., Kumar J. A short overview of recycling and treatment of spent LiFePO_4 battery. *North Amer. Acad. Res.* 2022. 5. P. 76–87.
<https://doi.org/10.5281/zenodo.6970023>
 7. Li L., Ge J., Wu F., Chen R., Chen S., Wu B. Recovery of cobalt and lithium from spent lithium ion batteries using organic citric acid as leachant. *J. Hazard. Mat.* 2010. 176. P. 288–293.
<https://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.11.026>
 8. Li L., Bian Y., Zhang X., Yao Y., Xue Q., Fan E., Wua F., Chen R. A green and effective room-temperature recycling process of LiFePO_4 cathode materials for lithium-ion batteries. *Waste Management* 2019. 85. P. 437–444.
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.01.012>
 9. Kumar J., Shen X., Li B., Liu H., Zhao J. Selective recovery of Li and FePO_4 from spent LiFePO_4 cathode scraps by organic acids and the properties of the regenerated LiFePO_4 . *Waste Management* 2020. 113. P. 32–40.
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.05.046>
 10. <https://howellenergy.en.made-in-china.com/product/vOjnfzCVLDkq/China-3-2V-200ah-Prismatic-Deep-Cycle-LiFePO4-Rechargeable-Solar-Batteries.html>
 11. <https://www.nanoshel.com/product/lithium-iron-phosphate-powder>
 12. <https://www.msесupplies.com/products/lithium-iron-phosphate-lifepo4-powder-500g?variant=7127289092>
 13. [https://en.wikipedia.org/wiki/Iron\(II\)_citrate](https://en.wikipedia.org/wiki/Iron(II)_citrate)

REFERENCES

1. Larouche F., Tedjar F., Amouzegar K., Hou-lachi G., Bouchard P., Demopoulos G.P., Zaghib K. Progress and status of hydrometallurgical and direct recycling of Li-ion batteries and beyond. *Materials*. 2020. 13: 801.
doi:10.3390/ma13030801
2. Fan E., Li L., Wang Z., Lin J., Huang Y., Yao Y., Chen R., Wu F. Sustainable recycling technology for Li-ion batteries and beyond: Challenges and future prospects. *Chem. Rev.* 2020. 120: 7020–7063.
doi:10.1021/acs.chemrev.9b00535
3. Padhi A.K., Nanjundaswamy K.S., Good-enough J.B. Phospho olivines as positive electrode materials for rechargeable lithium batteries. *J. Electrochem. Soc.* 1997. 144: 1188–1194. doi:10.1149/1.1837571
4. Kirillov S.A. Electrode materials and electrolytes for high-rate electrochemical energy

- systems: a review. *Theor. Exp. Chem.* 2019. **55**: 73–95. doi:10.1007/s11237-019-09598-2
5. Wang M., Liu K., Dutta S., Alessi D.S., Rin-
klebe J., Ok Y.S., Tsang D.C.W. Recycling
of lithium iron phosphate batteries: Status,
technologies, challenges, and prospects. *Re-
new. Sustain. Energy Rev.* 2022. **163**: 112515.
doi:10.1016/j.rser.2022.112515
 6. Fatima N., Solangi N., Safdar F., Kumar J. A
short overview of recycling and treatment of
spent LiFePO_4 battery. *North Amer. Acad.
Res.* 2022. **5**: 76–87.
doi:10.5281/zenodo.6970023
 7. Li L., Ge J., Wu F., Chen R., Chen S., Wu B.
Recovery of cobalt and lithium from spent
lithium ion batteries using organic citric
acid as leachant. *J. Hazard. Mat.* 2010. **176**:
288–293 doi:10.1016/j.jhazmat.2009.11.026
 8. Li L., Bian Y., Zhang X., Yao Y., Xue Q.,
Fan E., Wua F., Chen R. A green and effec-
tive room-temperature recycling process of
 LiFePO_4 cathode materials for lithium-ion
batteries. *Waste Management.* 2019. **85**:
437–444.
doi:10.1016/j.wasman.2019.01.012
 9. Kumar J., Shen X., Li B., Liu H., Zhao J.
Selective recovery of Li and FePO_4 from
spent LiFePO_4 cathode scraps by organic
acids and the properties of the regenerated
 LiFePO_4 . *Waste Management.* 2020. **113**:
32–40.
doi:10.1016/j.wasman.2020.05.046
 10. [https://howellenergy.en.made-in-china.
com/product/vOjnfzCVlDkq/China-3-2V-
200ah-Prismatic-Deep-Cycle-LiFePO4-Re-
chargeable-Solar-Batteries.html](https://howellenergy.en.made-in-china.com/product/vOjnfzCVlDkq/China-3-2V-200ah-Prismatic-Deep-Cycle-LiFePO4-Rechargeable-Solar-Batteries.html)
 11. [https://www.nanoshel.com/product/lithi-
um-iron-phosphate-powder](https://www.nanoshel.com/product/lithium-iron-phosphate-powder)
 12. [https://www.mseshop.com/products/
lithium-iron-phosphate-lifepo4-powder-
500 g?variant=7127289092](https://www.mseshop.com/products/lithium-iron-phosphate-lifepo4-powder-500-g?variant=7127289092)
 13. [https://en.wikipedia.org/wiki/Iron\(II\)_cit-
rate.](https://en.wikipedia.org/wiki/Iron(II)_citrate)

Стаття надійшла 27.12. 2022.

Зміст

Белан Б., Дзевенко М., Степень-Дамм Ю., Гладішевський Р. КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА НОВОГО ГЕРМАНІДУ $\text{Pr}_3\text{Co}_2\text{Ge}_{7.36}$	11, 3
Бережницька О. С., Горбенко А. Е., Rogovcov O. O., Смола С. С., Федоров Я. В., Чигиринець О. Е., Трунова О. К. КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ Gd^{3+} та Dy^{3+} З ДЕЯКИМИ β -ДИКЕТОНАМИ	6, 97
Бережницька О. С., Семенів В. І., Сікорська К. А., Каменська Т. А., Хрокало Л. А., Трунова О. К. СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ НОВИХ НАНОСИСТЕМ АРГЕНТУМУ	2, 95
Бережницька О. С., Снігур М. Д., Чигиринець О. Е., Rogovcov O. O. ЗЕЛЕНИЙ СИНТЕЗ НАНОЧАСТИНОК СРІБЛА ТА ЇХНІ СПЕКТРАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ	9, 41
Беньковська Т. С., Хома Р. Є., Ватраль О. С., Длубовський Р. М., Водзінський С. В., Менчук В. В. ІМПРЕГНОВАНІ ВОЛОКНИСТІ ХЕМОСОРБЕНТИ ДЛЯ КОЛЬОРОМЕТРИЧНОГО ДЕТЕКТУВАННЯ АМІАКУ	12, 175
Бойчук О. В. ПРИРОДА ТА УМОВИ ФОРМУВАННЯ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ В ПРИРОДНИХ ТА ШТУЧНИХ ШАРУВАТИХ АЛЮМОСИЛКАТАХ.	10, 70
Діамант В. А. НОВІ НЕВОДНІ ЕЛЕКТРОЛІТИ НА ОСНОВІ КОРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК БОРУ.	3, 41
Діамант В. А. СУЧАСНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ І ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЕЛЕКТРОЛІТІВ У ЛІТІЙ-ЙОННИХ АКУМУЛЯТОРАХ ТА ГІБРИДНИХ СУПЕРКОНДЕНСАТОРАХ	6, 82
Еннан А. А.-А., Длубовський Р. М., Хома Р. Є. НЕТКАНІ ІОНООБМІННІ ВОЛОКНИСТІ МАТЕРІАЛИ В САНІТАРНОМУ ОЧИЩЕННІ ПОВІТРЯ.	7, 3
Іваха Н. Б., Бережницька О. С., Rogovcov O. O., Русакова Н. В., Трунова О. К. МОНО- ТА ЗМІШАНОЛІГАНДНІ КОМПЛЕКСИ Yb(III) З НОВИМИ β -ДИКЕТОНАМИ	2, 65
Козін В. Х., Близнюк А. В. ПОВЕДІНКА НІОБІУ У ВОДНОМУ РОЗЧИНІ ФТОРИСТОВОДНЕВОЇ КИСЛОТИ	8, 116
Колбасов Г. Я., Кублановський В. С., Берсірова О. Л., Сахненко М. Д., Ведь М. В., Кунтий О. І., Решетняк О. В., Посудієвський О. Ю. ЕЛЕКТРОХІМІЯ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ І СИСТЕМ (ЕФМС)	3, 61

- Кордубан О. М., Огенко В. М., Кришук Т. В.
ПРОБЛЕМИ РОЗВИТКУ МЕТОДУ РЕНТГЕНІВСЬКОЇ ФОТОЕЛЕКТРОННОЇ
СПЕКТРОСКОПІЇ В УКРАЇНІ 1, 41
- Корнієнко О. А., Биков О. І., Самелюк А. В., Андрієвська О. Р.
БУДОВА ІЗОТЕРМІЧНОГО ПЕРЕРІЗУ ДІАГРАМИ СТАНУ СИСТЕМИ
 $\text{ZrO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Gd}_2\text{O}_3$ ЗА ТЕМПЕРАТУРИ 1500 °С. 1, 23
- Кублановський В. С., Берсірова О. Л.
ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ МЕТАЛІВ І СПЛАВІВ ІЗ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ. ОГЛЯД
НАПРАЦЮВАНЬ СПІВРОБІТНИКІВ ІЗНХ ІМ. В. І. ВЕРНАДСЬКОГО НАНУ 7, 32
- Литвин В. А., Галаган Р. Л., Щепак Д. А.
БІМЕТАЛ-КАРБОНОВІ НАНОКОМПОЗИТИ CuCo@C НА ОСНОВІ
СИНТЕТИЧНИХ ГУМІНОВИХ КИСЛОТ 4, 117
- Мальцева Т. В., Дзязько Ю. С.
РОЗРОБЛЕННЯ СОРБЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ ШИРОКОГО ФУНКЦІОНАЛЬНОГО
ПРИЗНАЧЕННЯ В ІНСТИТУТІ ЗАГАЛЬНОЇ ТА НЕОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ
ІМ. В. І. ВЕРНАДСЬКОГО НАН УКРАЇНИ. 12, 139
- Мамедов І. Г., Шихалієва І. М., Мамедова Ю. В.
ЕЛЕКТРОХРОМНІ ВЛАСТИВОСТІ ВОЛЬФРАМАТІВ ВІСМУТУ ТА НІКЕЛЮ 1, 51
- Мирна Т. А., Яремчук Г. Г., Біліна Д. В.
МЕЗОФАЗО- ТА СКЛОУТВОРЕННЯ В БІНАРНИХ СИСТЕМАХ АЛКАНОАТІВ
ЦЕЗІЮ ТА БАРІЮ. 7, 25
- Мищенко А. М., Трунова О. К., Макотрик Т. О.
ТЕРМОДЕСТРУКЦІЯ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК La(III)
ІЗ АЛІФАТИЧНИМИ β -КЕТОЕСТЕРАМИ. 8, 99
- Москаєва О. Г., Мошаренкова О. В., Шеховцов С. В., Мчедлов-Петросян М. О.
ПРОТОЛІТИЧНА РІВНОВАГА ТЕТРА- І ПЕНТАНІТРОФЛУОРЕСЦЕЇВ
У БІНАРНОМУ РОЗЧИННИКУ АЦЕТОНІТРИЛ – ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИД
(МАСОВЕ СПІВВІДНОШЕННЯ 96 : 4). 5, 25
- Нагорний А. А., Волошановська Ю. В., Омельчук А. О.
ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ ТВЕРДИХ ФТОРИДНИХ ФАЗ СКЛАДУ $\text{Ba}_x\text{Pb}_{0.86-x}\text{Sn}_{1.14}\text{F}_4$ 11, 39
- Нагочі Дайсуке
АНАЛІЗ ОСОБЛИВОСТЕЙ КРИСТАЛІЧНОЇ СТРУКТУРИ ДЛЯ БЕЗХЕЛАТНИХ
КОНФОРМАЦІЙ ЕТИЛЕНДІАМІНОЦТОВОЇ КИСЛОТИ ТА ЇЇ СОЛЕЙ
З ЛУЖНИМИ ТА ЛУЖНОЗЕМЕЛЬНИМИ МЕТАЛАМИ 10, 55
- Новоселова І. А., Кулешов С. В., Омельчук А. О., Биков В. М., Фесенко О. М.
ОСОБЛИВОСТІ ЕЛЕКТРОВІДНОВЛЕННЯ Li_2CO_3 В ЕКВІМОЛЯРНОМУ
РОЗПЛАВІ ХЛОРИДІВ НАТРІЮ ТА КАЛІЮ 6, 70
- Омельчук А.
ЯК ІЗОЛЮВАТИ РАДІОНУКЛІДИ? ПРО ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ОЧИЩЕННЯ
ТЕХНОЛОГІЧНОГО ОБЛАДНАННЯ ВІД РАДІОНУКЛІДНОГО
ЗАБРУДНЕННЯ — РОЗРОБКУ ХІМІКІВ АКАДЕМІЇ 4, 111

- Омельчук А. О., Скриптур І. М., Грицай Л. В., Савчук Р. М., Босенко О. В., Захарченко М. Ф.
 ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В СИСТЕМІ $\text{NaCl-CaCl}_2\text{-CaO}$ 2, 77
- Пантелеймонов Р. А., Бойчук О. В., Першина К. Д., Огенко В. М.
 ВПЛИВ УМОВ СИНТЕЗУ ТА КОНЦЕНТРАЦІЇ ГРАФЕНУ НА ЕЛЕКТРИЧНІ
 ПАРАМЕТРИ СИСТЕМИ ГРАФЕН — ГРАФІТ 8, 127
- Першина К. Д., Перинська Н. І.
 ЄВРОПЕЙСЬКА ФЕДЕРАЦІЯ АКАДЕМІЙ ПРИРОДНИЧИХ
 ТА ГУМАНІТАРНИХ НАУК (ALLEA). 4, 137
- Першина К. Д., Рак А. В., Гайдай О. Г., Бойчук О. В.
 ОСОБЛИВОСТІ НАКОПИЧЕННЯ ІОНІВ МЕТАЛІВ У НАМУЛАХ
 БІОЕНЕРГЕТИЧНОГО КОМПЛЕКСУ 10, 104
- Плетенець Є. С., Зінько Л. С.
 ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ БІОСЕНСОРІ КОНТРОЛЮ ВМІСТУ СВИНЦЮ
 В НАВКОЛИШНЬОМУ СЕРЕДОВИЩІ. ОГЛЯД 11, 55
- Плутенко Т. О., В'юнов О. І., Федорчук О. П., Янчевський О. З., Білоус А. Г.
 ВПЛИВ СИНТЕЗУ НА ДІЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5-x}\text{Na}_x\text{TiO}_3$ 5, 15
- Повідайчик М. В., Шалімов О. О., Онисько М. Ю., Онисько П. П.
 СИНТЕЗ СОЛЕЙ N-АЛІЛТРИХЛОРОАЦЕТАМІДИНІЙ ГЕКСАГАЛОГЕНОТЕЛУРАТУ . . 9, 34
- Погоренко Ю. В., Нагорний А. А., Омельчук А. О.
 ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ $\text{Pb}_{0,86-x}\text{Sm}_x\text{Sn}_{1,14}\text{F}_{4+x}$ 1, 13
- Рождественська Л. М., Куделко К. О., Коломієць Є. О., Дзязько Ю. С., Огенко В. М.
 МЕМБРАНИ, ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНІ 1d-, 2d- ТА 3d-ВУГЛЕЦЕВИМИ МАТЕРІАЛАМИ . 4, 79
- Симонов А. Л., Діамант В. А.
 ТЕХНОЛОГІЯ РЕЦИКЛІЗАЦІЇ АКТИВНИХ МАТЕРІАЛІВ ЦИНК-МАРГАНЦЕВИХ
 ДЖЕРЕЛ СТРУМУ 4, 128
- Сметанін М. В., Токарева С. В., Варениченко С. А., Фарат О. К., Марков В. І.
 ПРОГНОЗУВАННЯ *IN SILICO* БІОЛОГІЧНОЇ АКТИВНОСТІ ТА МОЛЕКУЛЯРНИЙ
 ДОКІНГ ПОХІДНИХ ГІДРОАКРИДИНІВ (ХІНОЛІНІВ) 5, 38
- Смілик В. О., Фоманюк С. С., Колбасов Г. Я., Русецький І. А., Данілов М. О.
 ЕЛЕКТРОХРОМНІ ВЛАСТИВОСТІ ВОЛЬФРАМАТІВ ВІСМУТУ ТА НІКЕЛЮ 1, 3
- Сухарев С. М., Бугина Л. М., Паллаг О. В., Сухарева О. Ю., Дробнич В. Г., Бойко Н. В.
 СКРИНІНГ ВМІСТУ ДЕЯКИХ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ У ГУМУСОВОМУ ГРУНТОВОМУ
 ГОРИЗОНТІ ЗАКАРПАТСЬКОЇ ОБЛАСТІ 2, 107
- Торчинюк П. В., В'юнов О. І., Юхимчук В. О., Грещук О. М., Вакаров С. В., Білоус А. Г.
 ПРОЦЕСИ ФАЗОУТВОРЕННЯ ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНИХ ПЕРОВСКІТІВ
 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ПРИ ВИКОРИСТАННІ РОЗЧИННИКА ДМФА 8, 63
- Трунова О. К.
 РОЛЬ ХЕЛАТНИХ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК БІОГЕННИХ МЕТАЛІВ
 У ЖИТТЄДІЯЛЬНОСТІ РОСЛИН 12, 91

- Трунова О. К., Васін О. В., Артамонова Г. В., Глушаков В. Г., Русакова М. Ю.
 СИНТЕЗ ТА КОМПЛЕКСОУТВОРЮЮЧІ ВЛАСТИВОСТІ ТІОВІСНИХ
 КОМПЛЕКСОНІВ: S,S'-ЕТИЛЕНДИТІОДИАЛАНІНУ ТА
 S,S'-КАРБОКСИ-ЕТИЛЕНДИТІОДИАЛАНІНУ 11, 11
- Трунова О. К., Міщенко А. М., Макотрик Т. О.
 СИНТЕЗ ТА СПЕКТРАЛЬНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГЕТЕРОМЕТАЛІЧНИХ КОМПЛЕКСІВ
 Pr(III) ІЗ Zn(II), Co(II) НА ОСНОВІ ЕТИЛЕНДІАМІНТЕТРАОЦТОВОЇ
 ТА ЕТИЛЕНДІАМІНДІАНТАРНОЇ КИСЛОТИ. 3, 3
- Трунова О. К., Русакова М. Ю., Артамонова Г. В., Макотрик Т. О.
 СИНТЕЗ ТА БІОЛОГІЧНА АКТИВНІСТЬ КОМПЛЕКСІВ 3d-МЕТАЛІВ
 ІЗ БІС(ФОСФОНОМЕТИЛ)АМІНОЯНТАРНОЮ КИСЛОТОЮ 9, 3
- Фарафонов В. С., Лебідь О. В., Мчедлов-Петросян М. О.
 КОНТИНУАЛЬНО-ЕЛЕКТРОСТАТИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ЙОННИХ МІЦЕЛ
 ІЗ ВИКОРИСТАННЯМ АТОМІСТИЧНИХ МОДЕЛЕЙ 6, 55
- Федоренко А. А., Першина К. Д., Федоренко А. М.
 УТВОРЕННЯ ПОДВІЙНОГО ЕЛЕКТРИЧНОГО ШАРУ В КИСЛИХ ТА
 НЕЙТРАЛЬНИХ ВОДНИХ РОЗЧИНАХ НА 3-5 d^m МЕТАЛАХ 2, 87
- Черній В. Я., Третьякова І. М., Томачинська Л. А., Герасимчук Ю. С., Черній С. В., Пехньо В. І.
 ПОЗАПЛОЩИННО КООРДИНОВАНІ ФТАЛОЦІАНІНАТИ ЦИРКОНІЮ(IV)
 І ГАФНІЮ(IV) 8, 82
- Черній В. Я., Третьякова І. М., Федосова Н. М., Денисенко І. М., Довбій Я. М., Ковальська В. Б.,
 Черній С. В., Пехньо В. І., Старухін А. С.
 СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ ХАЛКОНІВ НА ОСНОВІ ДЕГІДРАЦЕТОВОЇ КИСЛОТИ . 5, 3
- Чорба О. Й., Філеп М. Й., Погодін А. І., Малаховська Т. О., Сабов М. Ю.
 ВИРОЩУВАННЯ МОНОКРИСТАЛІВ ТА УТОЧНЕННЯ КРИСТАЛІЧНОЇ
 СТРУКТУРИ Cu₃SbSe₃ 9, 25
- Штейнберг Л. Я.
 ВПЛИВ ЗАМІСНИКІВ НА ШВИДКІСТЬ РЕАКЦІЇ ОРТОЗАМІЩЕНИХ БЕНЗОЙНИХ
 КИСЛОТ З АНІЛІНОМ, ЩО КАТАЛІЗУЄТЬСЯ ПОЛІБУТОКСИТИТАНАТАМИ. 3, 18
- Штейнберг Л. Я.
 КАТАЛІТИЧНИЙ МЕТОД СИНТЕЗУ АНІЛІДУ 3-ОКСИ-2-НАФТОЙНОЇ КИСЛОТИ . 10, 91
- Щербатюк І., Базієвський А., Панченко Д., Горобець М., Вавілон К., Зінін В., Дубіневич С.,
 Потапенко Г., Потапенко О., Голуб О., Кириллов С.
 ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ LiFePO₄, ВІДНОВЛЕНОГО ПІСЛЯ
 ДЕГРАДАЦІЇ АКУМУЛЯТОРА 12, 189
- Янчевський О. З., В'юнов О. І., Плутенко Т. О.
 МЕТОД ОТРИМАННЯ CaCu₃Ti₄O₁₂ ІЗ КАРБОНАТНОГО ПРЕКУРСОРА 7, 47