

УДК 543.54:543.422:546

ПРИМЕНЕНИЕ КРЕМНЕЗЕМА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНИДИНОМ И 8-ОКСИХИНОЛИН-5-СУЛЬФОКИСЛОТОЙ, ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ И СОРБЦИОННО-АТОМНО-ЭМИССИОННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

***В.Н. Лосев*, С.Л. Дидух*, Е.В. Буйко*, С.И. Метелица*,
А.К. Трофимчук*****

** Научно-исследовательский инженерный центр «Кристалл», Сибирский федеральный университет
660041, Красноярск, пр. Свободный, 79
vesol@online.ru*

*** Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко,
Украина, Киев, ул. Владимирская, 64*

Поступила в редакцию 9 февраля 2009 г.

Рассмотрены особенности концентрирования ионов металлов кремнеземом, модифицированным полигексаметиленгуанидином и 8-оксихинолин-5-сульфокислотой (**SiO₂-ПГМГ-Oxin**), и оксихинолинов металлов кремнеземом, модифицированным полигексаметиленгуанидином (**SiO₂-ПГМГ**). В статическом режиме количественное (более 99 %) извлечение Cu(II), Zn(II), Co(II), Ni(II), Cd(II), Fe(III) и Al(III) с помощью SiO₂-ПГМГ-Oxin достигается из растворов с pH 4-7, Mn(II) - pH 5,5-7,0. При pH 5 в динамическом режиме достигается групповое концентрирование ионов металлов SiO₂-ПГМГ-Oxin или их оксихинолинов SiO₂-ПГМГ. Сорбированные элементы десорбируют 1 М растворами HCl или HNO₃ и определяют атомно-эмиссионным методом. Разработанная методика сорбционно-атомно-эмиссионного определения использована при определении содержания металлов в природных водах.

Ключевые слова: сорбционное концентрирование, модифицированный кремнезем, ионы металлов, атомно-эмиссионное определение

Лосев Владимир Николаевич, директор, заведующий лабораторией прикладной химии Государственного учреждения «Научно-исследовательский инженерный центр «Кристалл», заместитель директора по научной работе центра коллективного пользования приборами Сибирского федерального университета, доктор химических наук.

Область научных интересов: сорбционное концентрирование элементов, сорбционно-спектроскопические методы определения элементов.

Автор 180 научных работ.

Дидух Светлана Леонидовна, аспирант Сибирского федерального университета.

Область научных интересов: сорбционное концентрирование элементов сорбентами на основе неорганических оксидов, атомно-эмиссионный метод определения элементов.

Автор 8 научных работ.

Буйко Елена Васильевна, научный сотрудник Государственного учреждения «Научно-исследовательский инженерный центр «Кристалл», научный сотрудник центра коллективного пользования приборами Сибирского федерального университета.

Область научных интересов: атомно-спектроскопические методы определения элементов, химия окружающей среды, экология.

Автор 32 научных работ.

Метелица Сергей Игоревич, аспирант Сибирского федерального университета.

Область научных интересов: способы получения сорбентов на основе неорганических оксидов, сорбционное концентрирование элементов.

Автор 10 научных работ.

Трофимчук Анатолий Константинович, профессор кафедры неорганической химии Киевского национального университета им. Тараса Шевченко, доктор химических наук.

Область научных интересов: синтез сорбентов на основе оксидов кремния с заданными физико-химическими свойствами.

Автор 300 научных работ.

Для определения низких содержаний элементов и их отделения от матричных компонентов природных вод используется метод сорбционного концентрирования элементов сорбентами различной природы и последующее определение молекулярно-спектроскопическими методами непосредственно в фазе сорбента или атомно-спектроскопическими методами после десорбции определяемых элементов [1]. Сорбционный метод позволяет выделить микрокомпоненты из больших объемов растворов сложного состава на небольшой массе сорбента и снизить относительный предел обнаружения элементов. Для группового определения содержания экологически важных ионов металлов в природных водах целесообразно использование многоэлементных методов, в частности, метода атомно-эмиссионной (с индуктивно связанной плазмой) спектроскопии.

Использование методик сорбционно-спектроскопического определения элементов во многом определяется доступностью сорбентов, их себестоимостью и простотой получения. Особого внимания заслуживают способы получения сорбентов, основанные на нековалентной иммобилизации реагентами поверхности кремнезёмов. Применение кремнезёмов в качестве основы обусловлено их широкой распространенностью, доступностью и возможностью получения с различными геометрическими параметрами [2].

В настоящее время существует два основных способа нековалентной иммобилизации кремнезёма органическими реагентами: «золь-гель» метод и импрегнирование поверхности кремнезёма органическими реагентами [1]. Первый способ заключается во введении в раствор в процессе полимеризации алкоксидов кремния соответствующих аналитических реагентов и характеризуется длительностью процедуры получения сорбента и трудностями контроля процесса гелеобразования. Фиксация молекул реагента в трехмерной сетке геля приводит к ухудшению кинетики сорбции элементов. В основе второго способа лежит обработка кремнезёмов водными или водно-органическими растворами реагентов, что приводит к недостаточно прочному их закреплению на поверхности кремнезёмов. При использовании обоих методов сложно осуществить эффективное закрепление на

поверхности кремнезёмов реагентов, имеющих в своем составе отрицательно заряженные сульфогруппы, из-за их отталкивания от депротонированных гидроксильных групп поверхности. Для закрепления сульфопроизводных органических реагентов предложено [3] создание на поверхности кремнезёма органического слоя, имеющего эффективный положительный заряд, путем предварительной обработки поверхности кремнезёма полигексаметиленгуанидином (ПГМГ). Достаточно прочное закрепление ПГМГ на поверхности силикагеля осуществляется за счет образования многоцентровых водородных связей между аминогруппами ПГМГ и гидроксильными группами поверхности. Закрепление органического реагента осуществляется за счет электростатического взаимодействия отрицательно заряженных сульфогрупп органического реагента с протонированными аминогруппами ПГМГ, не участвующими в образовании водородных связей с поверхностными гидроксильными группами. Такой подход позволяет закрепить на поверхности кремнезёма любой органический реагент, имеющий в своем составе сульфогруппы.

Для группового выделения элементов из природных вод достаточно хорошо зарекомендовали себя сорбенты с функциональными группами 8-оксихинолина, ковалентно закрепленными на поверхности полимерных матриц [4, 5] и кремнезёмов [6]. Нековалентное закрепление 8-оксихинолина осуществлено на поверхности кремнезёмов, химически модифицированных предельными углеводородами C_{16} [7].

Цель настоящей работы – исследование возможностей применения кремнезёма, модифицированного полигексаметиленгуанидином и 8-оксихинолин-5-сульфокислотой, для концентрирования и сорбционно-атомно-эмиссионного (с индуктивно связанной плазмой) определения ионов металлов в природных водах.

Экспериментальная часть

Реагенты. Использовали стандартные растворы Cu(II), Zn(II), Mn(II), Co(II), Ni(II), Cd(II), Pb(II), Fe(III), Al(III), Ca(II) и Mg(II) (1 мг/мл) в 0,1 М HCl фирмы Perkin-Elmer. Растворы с меньшими

концентрациями металлов готовили разбавлением исходных растворами кислот соответствующих концентраций.

В работе использовали HCl и HNO₃ квалификации «ос.ч», дополнительно очищенные перегонкой, деионизованную воду. 0,01 % раствор 8-оксихинолин-5-сульфокислоты (Oxin) готовили растворением точной навески коммерческого препарата фирмы Aldrich.

В качестве основы для синтеза сорбента использовали кремнезем Силохром С-80 (фракция 0,1-0,2 мм, удельная поверхность - 80 м²/г, средний диаметр пор 50 нм).

Синтез сорбента в статическом режиме. Способ осуществляется следующим образом: к 10 г кремнезема добавляют 100 мл 1 % водного раствора полигексаметиленгуанидина, перемешивают в течение 5 мин. Кремнезем отделяют от раствора декантацией, промывают дистиллированной водой и сушат на воздухе. Затем к обработанному полигексаметиленгуанидином кремнезему (SiO₂-ПГМГ) добавляют 100 мл 0,01 % водного раствора 8-оксихинолин-5-сульфокислоты и перемешивают в течение 5 мин. Полученный сорбент SiO₂-ПГМГ-Oxin отделяют от раствора декантацией, промывают деионизованной водой и сушат на воздухе. Количество закрепленной на поверхности кремнезема 8-оксихинолин-5-сульфокислоты определяют фотометрическим методом на длине волны 250 нм по разности ее концентраций в водном растворе до и после сорбции.

Методика проведения эксперимента.

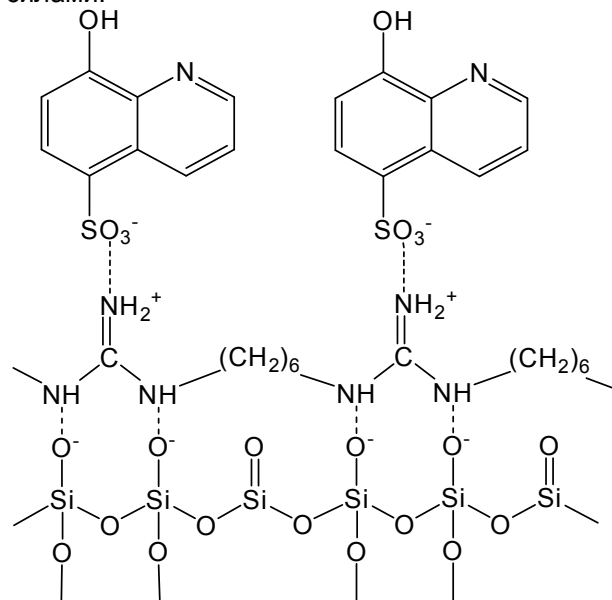
Исследование распределения ионов металлов проводили в статическом режиме. Для этого в пробирку с притертой пробкой емкостью 20 мл вводили раствор соответствующего иона металла, NaOH или HCl для создания необходимой кислотности, добавляли деионизованную воду до 10 мл. Вносили 0,2 г сорбента SiO₂-ПГМГ-Oxin, сосуд плотно закрывали пробкой и интенсивно перемешивали в течение 1-10 мин.

Концентрирование ионов металлов или их комплексов с Oxin в динамическом режиме проводили пропусканием 50-200 мл раствора при помощи перистальтического насоса со скоростью 1-2 мл/мин через концентрирующий патрон ДИАПАК (диаметр 5 мм, высота 3 см), содержащий 0,3 г сорбента SiO₂-ПГМГ-Oxin или 0,3 г сорбента SiO₂-ПГМГ. Сорбированные металлы элюировали в динамическом режиме 5 мл 1 М HNO₃.

Аппаратура. Концентрацию металлов в растворах до и после сорбции определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС) на приборе Optima 5300DV фирмы Perkin-Elmer (США).

Результаты и их обсуждение

В процессе последовательного модифицирования кремнезема полигексаметиленгуанидином и 8-оксихинолин-5-сульфокислотой на его поверхности образуется супрамолекулярный ансамбль соединений, связанных между собой межмолекулярными силами:



Полигексаметиленгуанидин закрепляется на поверхности кремнезема посредством образования водородных связей между его аминогруппами и гидроксильными группами поверхности. В этом случае поверхность кремнезема может рассматриваться как макромолекула (надмолекула) с большим количеством гидроксогрупп [8]. В силу многоцентровости связей закрепление ПГМГ отличается достаточно высокой устойчивостью. Закрепленный на поверхности силикагеля ПГМГ не элюируется в достаточно широком диапазоне кислотности: от 2 М HCl до pH 9. Закрепление органического реагента осуществляется за счет электростатического взаимодействия сульфогруппы реагента с протонированными аминогруппами ПГМГ, не участвующими в образовании водородных связей с поверхностными гидроксильными группами. Максимальное извлечение Oxin достигается в диапазоне pH 2-8. Уменьшение или увеличение pH приводит к десорбции реагента в раствор. При pH < 1 достигается количественная десорбция Oxin с поверхности SiO₂-ПГМГ, но ПГМГ при этих условиях остается на поверхности силикагеля.

Изотермы сорбции Oxin на свежеприготовленном SiO₂-ПГМГ (рис. 1, кривая 1) и после десорбции реагента с его поверхности 0,1 М HNO₃ (кривая 2) практически идентичны. Эти данные подтверждает прочное закрепление ПГМГ на поверхности кремнезема и позволяет проводить многократное модифицирование SiO₂-ПГМГ 8-оксихинолин-5-сульфокислотой, что

может использоваться в сорбционно-атомно-спектроскопических методах, включающих динамическое концентрирование элементов, элюирование и их последующее определение в десорбирующем растворе.

Низкая степень извлечения Охп при $\text{pH} < 2$, вероятно, связана с разрушением молекулярного ансамбля за счет протонизации сульфогруппы, входящей в состав органического реагента, а при $\text{pH} > 9$ - с депротонизацией аминогрупп ПГМГ.

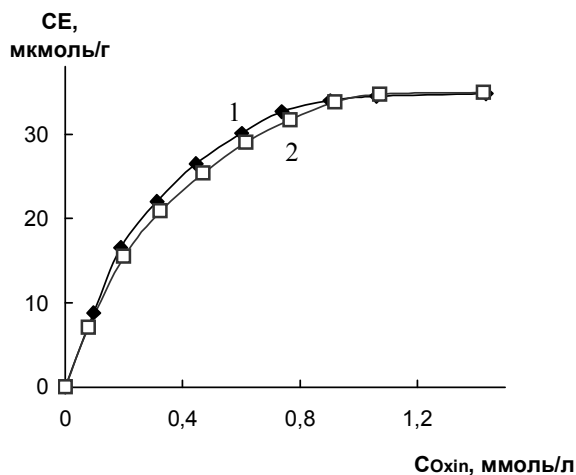


Рис. 1. Изотермы сорбции 8-оксихинолин-5-сульфокислоты кремнеземом, модифицированным полигексаметиленгуанидином: на свежеприготовленном SiO_2 -ПГМГ (1), после десорбции Охп с поверхности SiO_2 -ПГМГ (2)

Сорбция и десорбция ионов металлов в статическом режиме. Время установления

сорбционного равновесия при извлечении ионов металлов SiO_2 -ПГМГ-Охп из водных растворов в статическом режиме не зависит от природы металла и не превышает 5 мин. Количественное ($\geq 99\%$) извлечение Cu(II) , Zn(II) , Co(II) , Ni(II) , Cd(II) , Fe(III) и Al(III) достигается из растворов с pH 4-7, Mn(II) - pH 5,5-7,0. (рис. 2). Максимальная степень извлечения свинца(II) достигается при pH 4-5 и не превышает 85 %. Щелочные металлы не извлекаются в исследованном диапазоне pH , а заметное извлечение Ca(II) и Mg(II) наблюдается при $\text{pH} > 6,5$. При pH 4-5 достигается количественное отделение цветных и тяжелых металлов от щелочных и щелочно-земельных элементов. Приведенные закономерности сорбции металлов в зависимости от pH среды хорошо согласуются с константами устойчивости металлов с 8-оксихинолин-5-сульфокислотой в воде [9].

При использовании сорбентов в сорбционно-атомно-эмиссионном методе анализа основное значение имеет возможность количественной десорбции элементов. Отсутствие сорбции ионов металлов из растворов с $\text{pH} < 1$ (рис. 2) позволяет использовать в качестве десорбирующих разбавленные (0,1-1 М) растворы минеральных кислот. Степень десорбции элементов в статическом режиме зависит от природы кислоты (табл. 1), достигая максимального значения при десорбции элементов 1 М HCl . При использовании сорбции и десорбции элементов в статическом режиме проблематично достижение высоких значений коэффициентов концентрирования. При использовании 50 мл исходного и 5 мл десорбирующего раствора (необходимого для ИСП-АЭС определения) коэффициент концентрирования равен 10.

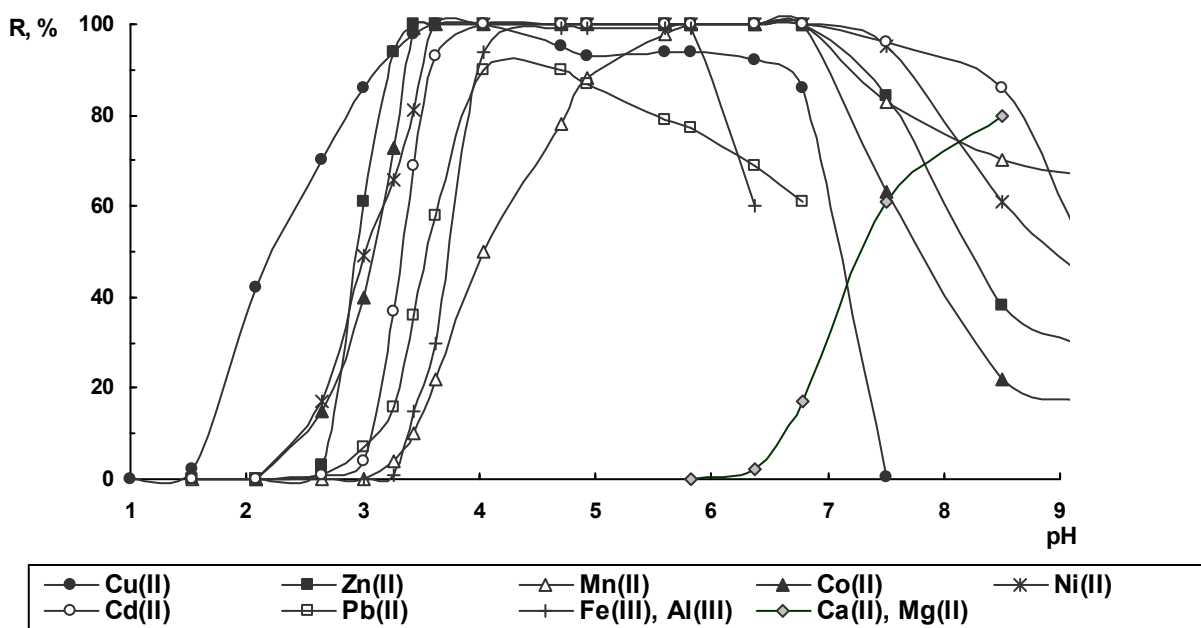


Рис. 2. Зависимость степени извлечения Cu(II) , Zn(II) , Mn(II) , Co(II) , Ni(II) , Cd(II) , Pb(II) , Fe(III) , Al(III) , Ca(II) и Mg(II) сорбентом SiO_2 -ПГМГ-Охп от pH (0,1 г сорбента, $V = 20$ мл, $C_{\text{Me}} = 0,025$ мкг/мл, время контакта фаз – 5 мин)

Таблица 1

Степень извлечения ионов металлов SiO_2 -ПГМГ-Oxin и степень их десорбции в статическом режиме (0,1 г сорбента, $V = 20$ мл, $C_{\text{Me}} = 0,025$ мг/мл, pH 5)

Элемент	Степень сорбции, %	Степень десорбции, %	
		1 М HNO_3	1 М HCl
Cu(II)	99,9	90	99,9
Zn(II)	99,9	99,9	99,9
Mn(II)	72	70	99,9
Co(II)	98	75	99,9
Ni(II)	95	84	99,9
Cd(II)	99,9	88	99,9
Pb(II)	85	78	72
Fe(III)	99,9	99,9	99,9
Al(III)	99,9	99,9	99,9

Сорбция и десорбция ионов металлов и их комплексов с 8-оксихинолин-5-сульфокислотой в динамическом режиме. Использование динамического варианта сорбционного концентрирования позволяет достигать высоких значений коэффициентов концентрирования элементов.

В динамическом варианте сорбционного концентрирования элементов используются два основных подхода. Первый заключается в пропускании растворов, содержащих ионы металлов, через слой модифицированного в статическом или динамическом режиме кремнезема. Второй подход предусматривает введение модифицирующего реагента в раствор с последующей сорбцией комплексов металлов.

При прохождении раствора со скоростью 1 мл/мин через концентрирующий патрон, заполненный 0,3 г SiO_2 -ПГМГ-Oxin, происходит постепенное продвижение реагента к нижнему краю патрона. Несмотря на постепенное элюирование реагента, в этих условиях достигается количественное извлечение ионов металлов из 50 мл раствора. Это объясняется более прочным удерживанием на поверхности SiO_2 -ПГМГ оксихинолинатов металлов, имеющих более высокий, чем у реагента, отрицательный заряд, например $[\text{Ni}(\text{Oxin-SO}_3)_3]^{4-}$ и $[\text{Cu}(\text{Oxin-SO}_3)_2]^{2-}$. Этим эффектом обеспечиваются высокие степени извлечения элементов в статическом режиме. Продвижение реагента ограничивает объем пропускаемого через патрон раствора, а скорость продвижения реагента зависит от концентрации солевого фона раствора, возрастая с его увеличением. При высоких значениях солевого фона, более 10 г/л (по NaCl), происходит быстрое элюирование реагента из-за конкурирующего взаимодействия хлорид-ионов с протонированными аминогруппами ПГМГ и катионов натрия с сульфогруппой реагента.

Для минимизации влияния элюирования реагента при прохождении раствора проводили

модифицирование сорбента SiO_2 -ПГМГ 8-оксихинолин-5-сульфокислотой в динамическом режиме. Для этого через концентрирующий патрон, содержащий 0,3 г сорбента SiO_2 -ПГМГ, пропускали 10 мл раствора, содержащего 10 мкмоль Oxin, при этом реагент концентрировался в верхнем слое сорбента. При прохождении анализируемого раствора наблюдалось более медленное продвижение реагента к краю патрона по сравнению с использованием предварительно модифицированного сорбента, что обеспечивало большую степень извлечения ионов металлов из 100 мл низко минерализованных вод (с солевым фоном, не превышающем 2 г/л) SiO_2 -ПГМГ-Oxin (табл. 2). Причиной слабого взаимодействия Oxin с протонированными аминогруппами ПГМГ, является наличие в его структуре только одной сульфогруппы. Такие реагенты менее прочно связываются с аминогруппами ПГМГ, по сравнению с реагентами, содержащими две сульфогруппы [10].

Высокая скорость комплексообразования ионов металлов с Oxin в водных растворах, высокие константы устойчивости комплексов металлов с 8-оксихин-5-сульфокислотой при pH 4-7, прочное закрепление оксихинолинатов металлов на поверхности кремнезема, модифицированного ПГМГ, позволили реализовать прием их сорбционного концентрирования в динамическом режиме с использованием SiO_2 -ПГМГ. Количественное извлечение оксихинолинатов металлов позволяет проводить концентрирование из больших объемов воды в присутствии щелочных и щелочно-земельных элементов до их концентрации 10 г/л (табл. 2).

В динамическом режиме степень десорбции металлов не зависит от природы кислоты и достигает максимального значения при использовании 1 М растворов HCl или HNO_3 . В дальнейшем в качестве десорбирующего раствора использовали 1 М HNO_3 . Вместе с оксихинолинатами металлов десорбируется и реагент, однако, его низкая концентрация в десорбирующем растворе не оказывает влияния на интенсивность эмиссионных линий элементов. *Определение ионов металлов в природных водах.* При определении элементов в природных водах использовали второй прием - сорбцию оксихинолинатов металлов, позволяющий достигать их количественного выделения из растворов с относительно высоким солевым фоном.

К 200 мл отфильтрованной природной воды добавляли азотную кислоту до pH 1 для разрушения органических соединений элементов, кипятили в течение 30 мин, периодически добавляя по 2-5 капель H_2O_2 . Растворы охлаждали, добавляли NaOH до pH 5 и 10 мл раствора, содержащего 10 мкмоль Oxin.

Таблица 2

Степень извлечения (R , %) ионов металлов и степень их десорбции (D , %) 1 М HNO_3 в динамическом режиме (сорбция: 0,3 г сорбента, $V = 100$ мл, $C_{\text{Me}} = 0,025$ мкг/мл, pH 5; десорбция: 5 мл 1 М HCl ; скорость потока раствора – 1 мл/мин)

Элемент	Сорбция в отсутствии Ca(II) и Mg(II)				Сорбция в присутствии 30 мг/л Ca(II) и 3 мг/л Mg(II)			
	На SiO_2 -ПГМГ, модифицированном Oxip в динамическом режиме		Сорбция оксихинолинов металлов		На SiO_2 -ПГМГ, модифицированном Oxip в динамическом режиме SiO_2 -ПГМГ		Сорбция оксихинолинов металлов	
	R , %	D , %	R , %	D , %	R , %	D , %	R , %	D , %
Cu(II)	99,9	99,9	96	99,9	99	99,9	99	99,9
Zn(II)	99,9	99,9	96	99,9	99	99,9	96	94
Mn(II)	96	99,9	90	99,9	18	99,9	97	99,9
Co(II)	97	73	98	74	87	68	98	95
Ni(II)	77	99	95	99,9	30	99	98	99,9
Cd(II)	99	99,9	99	96	17	99,9	99	95
Pb(II)	97	90	97	94	98	99,9	94	93
Fe(III)	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9
Al(III)	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9

Затем анализируемый раствор пропускали со скоростью 1 мл/мин через концентрирующий патрон, содержащий 0,3 г сорбента SiO_2 -ПГМГ. Десорбцию осуществляли пропусканием через патрон 5 мл 1 М HNO_3 . При этих условиях коэффициент концентрирования равен 40. Содержание металлов в десорбирующем растворе определяли методом ИСП-АЭС. Результаты определения металлов в водопроводной и природных водах, а также эмиссионные линии элементов, на которых проводили определение, приведены в табл. 3. Правильность полученных результатов подтверждена методом «введено-найденно».

Простота получения сорбента из доступных реагентов и хорошая воспроизводимость результатов анализа позволяют использовать комбинированную методику сорбционно-атомно-эмиссионного определения экологически важных металлов в низко минерализованных природных водах. Использование сорбентов позволяет проводить концентрирование металлов в полевых условиях и транспортировать в стационарную химическую лабораторию небольшую массу сорбентов, вместо значительных объемов воды.

Таблица 3

Результаты определения металлов в природных водах методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (сорбция: 0,3 г сорбента, $V = 200$ мл, pH 5; десорбция: 5 мл 1 М HNO_3 ; скорость потока раствора – 1 мл/мин)

Элемент	Длина волны, нм	Найдено: $\bar{x} \pm t_p S / \sqrt{n}$, мг/л		
		Водопроводная вода (Красноярск)	Река Камо (Эвенкия)	Скважинная вода
Cu(II)	327,393	<0,001	$0,0020 \pm 0,0006$	$0,014 \pm 0,007$
Zn(II)	206,200	$0,012 \pm 0,002$	$0,0033 \pm 0,0008$	$0,0040 \pm 0,0003$
Mn(II)	257,610	$0,0015 \pm 0,0001$	$0,023 \pm 0,002$	$0,13 \pm 0,01$
Co(II)	228,616	$0,0013 \pm 0,0002$	<0,001	<0,001
Ni(II)	231,604	$0,0032 \pm 0,0004$	<0,001	$0,41 \pm 0,02$
Fe(III)	228,802	$0,018 \pm 0,001$	$0,13 \pm 0,02$	$0,65 \pm 0,03$
Al(III)	220,353	<0,001	<0,001	<0,001
Pb(II)	238,204	<0,001	<0,001	<0,001
Cd(II)	396,153	<0,0001	<0,0001	<0,0001

Литература

1. Золотов Ю.А., Цизин Г.И., Дмитриенко С.Г., Моросанова Е.И. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов из растворов. Применение в неорганическом анализе. М.: Наука, 2007. 320 с.
2. Айлер Р. Химия кремнезема / Пер. с англ. [под ред. Пряшникова]. М.: Мир, 1982. Т. 1, 2. 1127 с.
3. Trofimchuk A.K., Maglyovana T.V., Leshchenko V.N. Development of the analytic form of reagents on the basis of silica gel impregnated with polyhexamethylenguanidine chloride // Polish. J. Chem. 2008. V. 82. P. 453.
4. Dierssen H., Balzer W., Landing W.M. Simplified synthesis of an 8-hydroxyquinoline chelating resin and a study of trace metal profiles from Jellyfish Lake, Palau // Marine chemistry. 2001. V. 73. P. 173-192.
5. Landing W.M., Haraldsson C., Paxeus N. Vinyl polymer agglomerate based transition metal cation chelating ion-exchange resin containing the 8-hydroxyquinoline functional group // Anal. chem. 1986. V. 58. P. 3031-3035.
6. Холин Ю.В., Зайцев В.Н. Комплексы на поверхности химически модифицированных кремнезёмов. Харьков: Фолио, 1997. 135 с.
7. Семенова Н.В., Моросанова Е.И., Плетнев И.В., Золотов Ю.А. Сорбционные патроны, нековалентно модифицированные 8-оксихинолином, для выделения, концентрирования и атомно-абсорбционного определения кадмия и свинца // Журн. аналит. химии. 1994. Т. 49, № 5. С. 477-480.
8. Химия привитых поверхностных соединений / [Под ред. Г.В. Лисичкина]. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2003. 592 с.
9. Инцеди Я. Применение комплексов в аналитической химии. М.: Мир, 1979. 376 с.
10. Лосев В.Н., Трофимчук А.К. Супрамолекулярные сорбенты на основе дисперсных неорганических оксидов с фиксированными полигексаметиленгуанидином и комплексообразующими реагентами в неорганическом анализе. / VIII научная конференция «Аналитика Сибири и Дальнего востока». Томск. 2008. Материалы конференции. С. 4.

APPLICATION OF SILICA MODIFIED WITH POLYHEXAMETHYLENE GUANIDINE AND 8-OXYQUINOLINE-5-SULFUR ACID FOR CONCENTRATION AND SORPTION-ATOMIC EMISSION DETERMINATION OF METALS IN NATURAL WATERS

V.N. Losev*, S.L. Didukh*, E.V. Buyko*, S.I. Metelitsa*, A.K. Trofimchuk**

**Research Engineering Centre "Kristall", Siberian Federal University
660041 Krasnoyarsk, Svobodnyy av., 7
vesol@online.ru*

*** T.G. Shevchenko Kiev National University
01033, Ukraine, Kiev, Vladimirska st., 64.*

Peculiarities of metal ions collection by silica, modified with polyhexamethylene guanidine and 8-oxyquinoline-5-sulfo-acid (SiO₂-PHMG-Oxin), and metals' oxyquinolinates by silica, modified with polyhexamethylene guanidine (SiO₂-PHMG), are considered. Quantitative (≥99%) extraction of Cu(II), Zn(II), Co(II), Ni(II), Cd(II), Fe(III), Al(III) by SiO₂-PHMG-Oxin from the solutions with pH 4-7, Mn(II) - pH 5,5-7,0 was observed at batch equilibrium conditions. Under pH 5 group collection of metal ions by SiO₂-PHMG-Oxin or their oxyquinolinates by SiO₂-PHMG was archived at flow-injection conditions. Sorbed elements were desorbed by 1M solutions of HCl or HNO₃ and determined by atomic emission method. Developed technique of sorption-atomic-emission determination was used for determination of metals content in natural waters.

Key words: sorption collection, modified silica, metal ions, atomic-emission determination