

На правах рукописи



Мухина Александра Николаевна

**КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ С
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ
ОКСИДОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ СУЛЬФОПРОИЗВОДНЫМИ
ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ**

02.00.02 – аналитическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Томск - 2015

Работа выполнена на кафедре физической и неорганической химии федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Сибирский федеральный университет»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Лосев Владимир Николаевич

Официальные оппоненты: Темерев Сергей Васильевич
доктор химических наук, доцент,
ФГБОУ ВПО «Алтайский государственный
университет», кафедра аналитической химии,
профессор

Скворцова Лидия Николаевна
кандидат химических наук, доцент,
ФГАОУ ВО «Национальный
исследовательский Томский государственный
университет», кафедра аналитической химии,
доцент

Ведущая организация: Институт химии и химической технологии
СО РАН (г. Красноярск)

Защита состоится «9» марта 2016 г. в 14 ч 30 мин
на заседании диссертационного совета Д 212.269.04 при федеральном
государственном автономном образовательном учреждении высшего образования
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по
адресу: 634050 г. Томск, пр. Ленина, 30, 2 корпус, МХА

С диссертацией можно ознакомиться в Научно-технической библиотеке ФГАОУ
ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»
по адресу: г. Томск, ул. Белинского, 55 и на сайте:
<http://portal.tpu.ru/council/911/worklist>.

Автореферат разослан «28» декабря 2015 г.

Ученый секретарь диссертационного совета



Гиндуллина Т. М.

Актуальность работы. Контроль за содержанием ионов металлов в природных водах является актуальной задачей. Для определения содержаний ионов металлов в водах на уровне предельно допустимых концентраций широко используется комбинирование сорбционного концентрирования с последующим спектроскопическим определением. Такое комбинирование методов позволяет снизить относительные пределы обнаружения элементов, повысить селективность и точность определения. Среди множества сорбентов различной природы широкое применение получили сорбенты на основе неорганических оксидов. Неорганические оксиды характеризуются высокой механической прочностью, относительно высокой химической устойчивостью, а их структурные характеристики могут варьироваться в широких диапазонах.

Сорбционные и аналитические характеристики сорбентов, в первую очередь, зависят от природы функциональных групп. В отличие от химического, нековалентное закрепление органических реагентов на поверхности неорганических оксидов позволяет сохранить их комплексообразующие и хромофорные свойства. Однако широкий класс сульфопроизводных органических реагентов практически невозможно закрепить непосредственно на поверхности неорганических оксидов из-за взаимного отталкивания поверхностных гидроксильных групп и депротонированных сульфогрупп реагентов. Для устойчивого закрепления сульфопроизводных органических реагентов необходимым условием является предварительное модифицирование поверхности неорганических оксидов полимерными аминами. Данный подход позволяет эффективно закреплять на поверхности сульфопроизводные органических реагентов, обладающих селективными или специфическими свойствами по отношению к выделяемому элементу, или закрепить реагенты способные к взаимодействию с широким кругом ионов металлов. В первом случае возможно создание высокоселективных сорбентов для сорбционно-фотометрического или тест-определения ионов металлов, во втором случае реализуется возможность создания сорбентов для группового выделения и последующего определения металлов с использованием многоэлементного атомно-эмиссионного метода.

Цель работы – изучение закономерностей сорбционного концентрирования ионов металлов сорбентами на основе неорганических оксидов, последовательно модифицированных полигексаметиленгуанидином и сульфопроизводными органических реагентов, и разработка с их использованием высокочувствительных и селективных методик сорбционно-спектроскопического и тест-определения элементов.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- определение оптимальных условий и устойчивости закрепления органических реагентов на поверхности неорганических оксидов, модифицированных полигексаметиленгуанидином;
- изучение закономерностей сорбционного концентрирования ионов металлов в статическом и динамическом режимах сорбентами на основе неорганических оксидов, последовательно модифицированных полигексаметиленгуанидином и

сульфопроизводными органических реагентов, состава и спектроскопических характеристик поверхностных комплексов металлов;

- разработка методик сорбционно-атомно-эмиссионного с индуктивно связанной плазмой, сорбционно-фотометрического и тест-определения металлов в природных водах и почвенных вытяжках.

Научная новизна. Предложены сорбенты на основе неорганических оксидов, последовательно модифицированных полигексаметиленгуанидином и 4,5-дигидроксibenзол-1,3-дисульфокислотой, 2-нитрозо-1-нафтол-4-сульфокислотой, 1-нитрозо-2-нафтол-3,6-дисульфокислотой, 2-нитрозо-1-нафтол-3,6-дисульфокислотой, 3,4-диоксиантрахинон-2-сульфокислотой, 3-(2-пиридил)-5,6-дифенил-1,2,4-триазин-4',4''-дисульфокислотой, 3-(2-пиридил)-5,6-ди(2-фурил)-1,2,4-триазин-5',5''-дисульфокислотой.

Установлены оптимальные условия закрепления и факторы, влияющие на устойчивость закрепления сульфопроизводных органических реагентов на аминированной поверхности неорганических оксидов. Показано, что устойчивость закрепления органического реагента возрастает с увеличением размера его молекулы и количества сульфогрупп в его составе.

Определены оптимальные условия концентрирования Co(II), Al(III), Fe(III), Fe(II), Cu(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II), Mn(II), Cr(III) из индивидуальных и групповых растворов синтезированными сорбентами: интервал pH максимальной сорбции, оптимальное время контакта фаз, сорбционная емкость сорбентов по отношению к выделяемым элементам, коэффициенты распределения.

На основании исследования закономерностей сорбционного концентрирования и спектроскопических характеристик поверхностных комплексов металлов предложены механизмы взаимодействия ионов металлов с функциональными группами сорбентов, составы поверхностных комплексов и степень окисления элемента.

Определены факторы, влияющие на сорбционные и аналитические характеристики сорбентов: природа неорганического оксида, природа и поверхностная концентрация реагента, природа и степень окисления элемента.

Предложена возможность многократного использования неорганического оксида модифицированного полигексаметиленгуанидином в режиме сорбция-десорбция реагентов.

Разработаны высокочувствительные методики сорбционно-фотометрического и тест-определения металлов. Новизна разработанных методик подтверждена 3 патентами РФ.

Практическая значимость. Предложены сорбенты на основе неорганических оксидов, последовательно модифицированных полигексаметиленгуанидом и сульфопроизводными органических реагентов, для концентрирования и определения широкого круга ионов металлов.

Сформулированы рекомендации по практическому использованию сорбентов на основе неорганических оксидов, модифицированных полигексаметиленгуанидом и сульфопроизводными органических реагентов, в сорбционно-фотометрическом, сорбционно-атомно-эмиссионном и тест-методах анализа.

Разработаны высокочувствительные методики сорбционно-фотометрического и тест-определения Fe, Co, Cu, Ni и методики группового сорбционно-атомно-эмиссионного с индуктивно связанной плазмой определения ионов металлов. Предложены подходы и системы для внутригруппового разделения ионов металлов.

Апробация работы и публикации. Основные результаты диссертационной работы представлены на II Международной Казахстанско-Российской конференции по химии и химической технологии (Караганда, 2012); XIII Всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2012); IX Научной конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока» (Красноярск, 2012); IX Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика-2014» (Светлогорск, 2014); IV Научно-практической конференции «Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды» (Чебоксары, 2014); Международной научной конференции «Полифункциональные химические материалы и технологии» (Томск, 2015).

Диссертационная работа выполнялась в рамках НИР № ГХ – 2, государственного задания (№ гос. регистрации 114102050056) Минобрнауки РФ по проекту № 1931 «Разработка способов химического и нековалентного закрепления наноразмерных органических структур на поверхности твердых тел с целью создания новых сорбционных материалов с заданными физико-химическими и аналитическими свойствами, твердотельных чувствительных элементов и тест-систем».

Основное содержание диссертации опубликовано в 4 статьях, из них 3 в журналах, входящих в перечень ВАК РФ. Результаты работы доложены на конференциях различного уровня и опубликованы в 6 тезисах докладов.

Защищаемые положения:

- представление о закономерностях закрепления сульфопроизводных органических реагентов на поверхности неорганических оксидов (SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2), модифицированных полигексаметиленгуанидином, и устойчивость слоя органических реагентов в кислых и высокосолевыми растворах;
- результаты исследований закономерностей сорбционного концентрирования Co(II) , Al(III) , Fe(III) , Fe(II) , Cu(II) , Ni(II) , Zn(II) , Cd(II) , Pb(II) , Mn(II) , Cr(III) синтезированными сорбентами в зависимости от природы неорганического оксида, природы и поверхностной концентрации органического реагента, природы и концентрации иона металла, кислотности среды;
- влияние природы неорганического оксида, природы и поверхностной концентрации реагента на метрологические характеристики методик сорбционно-фотометрического и тест-определения металлов;
- методики сорбционно-атомно-эмиссионного с индуктивно связанной плазмой, сорбционно-фотометрического и тест-определения металлов.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, 4 глав экспериментальной части, выводов и списка литературы, включающего 129 литературных источников. Работа изложена на 149 страницах машинописного текста, содержит 53 рисунка, 27 таблиц.

Обзор литературы. В литературном обзоре рассмотрены различные виды сорбентов на органической и неорганической основе и применение нековалентно модифицированных неорганических оксидов для сорбционно-спектроскопического определения ионов металлов.

Экспериментальная часть. Исходные растворы Fe(II), Fe(III), Cu(II), Co(II), Ni(II), Al(III), Cd(II), Zn(II), Pb(II), Cr(III), Mn(II) с концентрацией 1 г/л готовили растворением точных навесок соответствующих солей в 0,1 М растворах HCl и HNO₃.

Для создания различных pH растворов использовали ацетатный, гидрокарбонатный и аммиачный буферные растворы, а также растворы HCl, HNO₃ или NaOH.

Для восстановления Fe(III) до Fe(II) и Cu(II) до Cu(I) в качестве восстановителя использовали раствор солянокислого гидроксилamina.

В качестве основы для синтеза сорбентов использовали неорганические оксиды: SiO₂ (фракция 100 - 200 мкм, удельная поверхность 120 м²/г, диаметр пор 45 нм), Al₂O₃ (фракция 63 - 200 мкм, удельная поверхность 256 м²/г, диаметр пор 8 - 15 нм), ZrO₂ (фракция ≤ 10 мкм, удельная поверхность 14 м²/г), TiO₂ (фракция ≤ 0,6 мкм, удельная поверхность 10 м²/г).

Для модифицирования поверхности неорганических оксидов использовали 10 %-ный водный раствор полигексаметиленгуанидина (ПГМГ) и $1 \cdot 10^{-7}$ – $2 \cdot 10^{-3}$ М водные растворы натриевых солей 4,5-дигидроксibenзол-1,3-дисульфокислоты (**тайрон**), 2-нитрозо-1-нафтол-4-сульфокислоты (нитрозо-Н-соль, **ННС**), 1-нитрозо-2-нафтол-3,6-дисульфокислоты (нитрозо-Р-соль, **НРС**), 2-нитрозо-1-нафтол-3,6-дисульфокислоты (нитрозо-К-соль, **НКС**), 3,4-диоксиантрахинон-2-сульфокислоты (ализарин С, **АС**), 3-(2-пиридил)-5,6-дифенил-1,2,4-триазин-4',4''-дисульфокислоты (ferrozine, **Fz**), 3-(2-пиридил)-5,6-ди(2-фурил)-1,2,4-триазин-5',5''-дисульфокислоты (ferene S, **FS**).

Контроль за распределением ионов металлов осуществляли по анализу водной фазы атомно-эмиссионным методом с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) на спектрометре «Optima 5300» (Perkin Elmer, США). Спектры поглощения растворов органических реагентов регистрировали на спектрофотометре «Cary 100 Scan» (Varian, Австралия). Спектры диффузного отражения (СДО) сорбатов регистрировали на спектрофотокolorиметре «Пульсар» (Химавтоматика, Россия). Спектры приведены в координатах функция Гуревича-Кубелки-Мунка $F(R) = (1-R)^2/2R$ – длина волны, нм, где R – коэффициент диффузного отражения.

Закрепление сульфопроизводных органических реагентов на поверхности неорганических оксидов, модифицированных ПГМГ

Для закрепления на модифицированной поверхности неорганических оксидов (SiO₂-ПГМГ, Al₂O₃-ПГМГ, ZrO₂-ПГМГ, TiO₂-ПГМГ) использовали органические реагенты, имеющие в своем составе разное число сульфогрупп, и обладающие специфическими свойствами к выделяемым ионам металлов или характеризующиеся способностью к взаимодействию с группой элементов.

Диапазон pH количественного извлечения сульфопроизводных органических реагентов зависит от природы неорганического оксида и природы реагента (табл. 1). Время установления сорбционного равновесия не зависит от природы неорганического оксида и природы реагента и не превышает 5 мин.

Таблица 1. Оптимальные условия извлечения органических реагентов неорганическими оксидами, модифицированными ПГМГ

Название реагента	Матрица	pH	СЕ, мкМ/г	t _{сорбции} , мин
тайрон	SiO ₂	2,5-6,0	79	5
нитрозо-Н-соль	SiO ₂	3,0-6,0	86	5
	Al ₂ O ₃	3,0-6,0	70	
	ZrO ₂	3,0-6,0	33	
	TiO ₂	3,5-5,5	15	
нитрозо-Р-соль	SiO ₂	3,0-8,0	42	5
нитрозо-К-соль	SiO ₂	3,0-8,0	42	5
ализарин С	SiO ₂	3,0-6,5	39	5
ferrozine	SiO ₂	2,5-7,5	56	5
	Al ₂ O ₃	2,5-7,0	43	
	ZrO ₂	2,5-7,0	26	
	TiO ₂	3,0-5,5	15	
ferene S	SiO ₂	2,5-7,5	27	5
	Al ₂ O ₃	2,5-7,0	17	
	ZrO ₂	2,5-7,0	11	
	TiO ₂	2,5-5,5	8	

Сорбционная емкость неорганических оксидов, модифицированных ПГМГ, по отношению к органическим реагентам зависит от размера молекулы, количества сульфогрупп и природы и количества других функциональных групп, входящих в его состав. При практически одинаковой площади молекул НРС, НКС и ННС емкость SiO₂-ПГМГ по ННС в два раза больше, чем по НРС или НКС (рис.1, а; табл.1). Такое отличие в сорбционных емкостях по реагентам связано с различной ориентацией молекул относительно поверхности сорбента. Молекулы НРС и НКС, имеющие в своем составе две сульфогруппы, располагаются параллельно поверхности сорбента, а молекула ННС, имеющая в своем составе только одну сульфогруппу, ориентирована перпендикулярно поверхности сорбента. Различие в сорбционной емкости SiO₂-ПГМГ по ferrozine и ferene S при практически идентичной структуре и площади молекул также связано с их различным расположением относительно поверхности сорбента (рис.1, б; табл. 1). Образование дополнительных водородных связей между кислородом фурильного кольца ferene S и аминогруппами ПГМГ приводит к параллельному расположению молекулы относительно поверхности сорбента. Согласно квантово-химическим расчетам площадь, занимаемая закрепленной молекулой ferrozine на поверхности сорбента, составляет 0,668 нм², а молекулой ferene S - 1,023 нм².

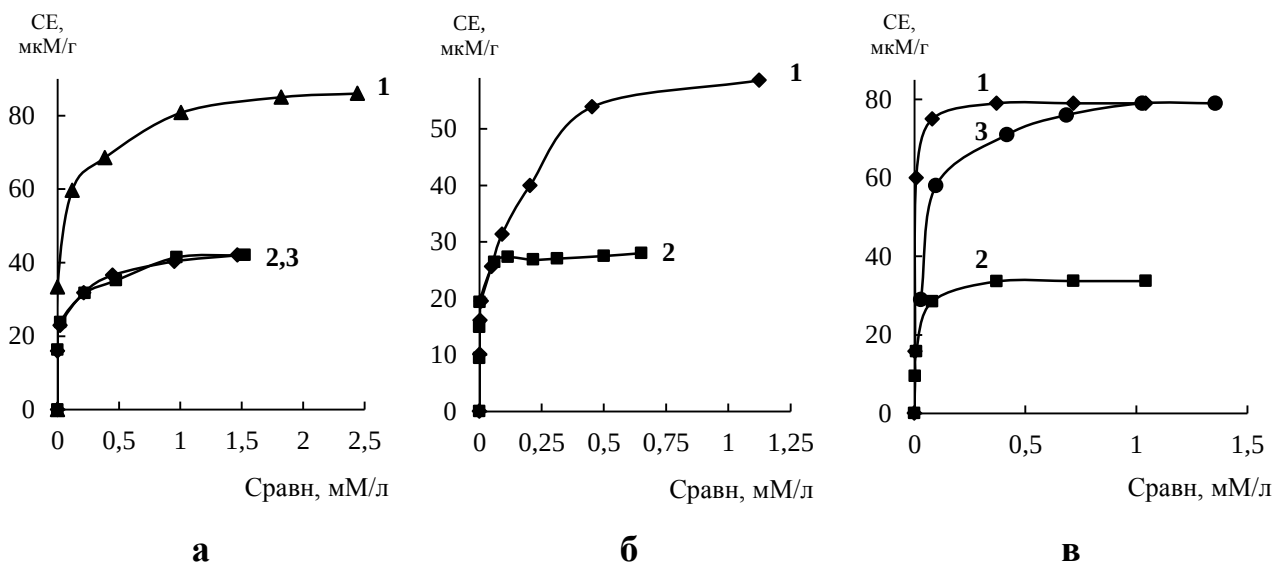


Рис. 1. Изотермы сорбции ННС (1), НРС (2) и НКС (3) (а), ferrozine (1) и ferene S (2) (б), тайрона (в) на SiO₂-ПГМГ ($t_{\text{сорб}} = 5$ мин, а, б: pH 5,5; в: pH 3,0 (1), pH 6,0 (2), сорбция тайрона при pH 6,0, затем при pH 3,0 (3))

Сорбционная емкость SiO₂-ПГМГ по тайрону при pH 3,0 и pH 6,0 составляет 79 мкмоль/г и 33 мкмоль/г соответственно (рис.1, в). При pH 3,0 сорбция тайрона происходит за счет электростатического взаимодействия между сульфогруппами реагента и аминогруппами ПГМГ, закрепленными на поверхности силикагеля. В этом случае молекула тайрона ориентирована перпендикулярно поверхности сорбента. При pH > 5,5 закрепление тайрона происходит как за счет электростатического взаимодействия между сульфогруппами реагента и аминогруппами ПГМГ, так и за счет взаимодействия депротонированной гидроксигруппы реагента с аминогруппами ПГМГ, что приводит к параллельному расположению молекулы тайрона относительно поверхности сорбента, как это показано на рис. 2.

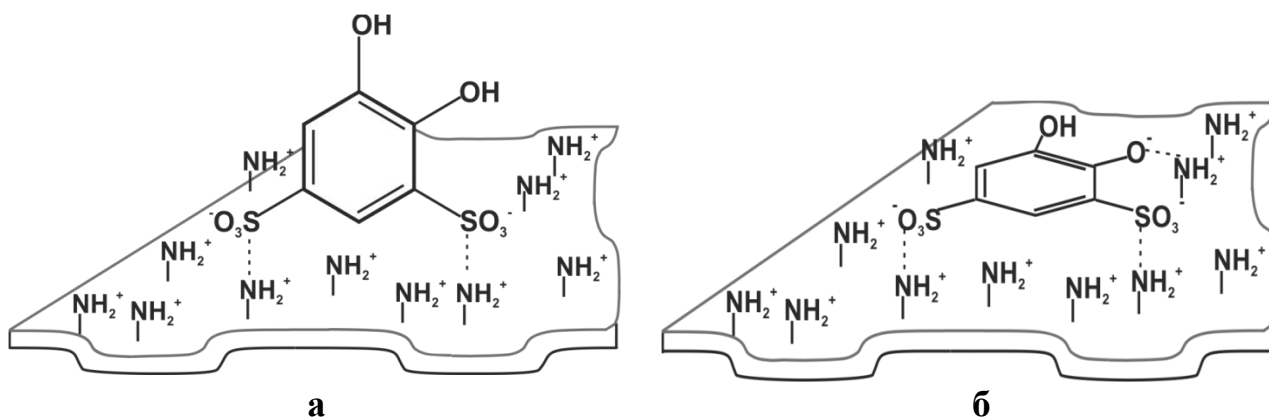


Рис. 2. Схема расположения молекулы тайрона на амминированной поверхности неорганического оксида

Зависимости сорбционной емкости от расположения молекул относительно поверхности соблюдаются и для сорбентов Al_2O_3 -ПГМГ, ZrO_2 -ПГМГ, TiO_2 -ПГМГ.

Сорбционная емкость неорганических оксидов, модифицированных ПГМГ, по реагентам изменяется не столь значительно как изменяется их удельная площадь поверхности. При переходе от SiO_2 к Al_2O_3 удельная площадь поверхности возрастает от 120 до 256 $\text{м}^2/\text{г}$, а размер пор уменьшается с 45 нм до 8 нм, при этом емкость по реагенту уменьшается практически в два раза (рис. 3). Этот эффект может быть связан с тем, что макромолекулы ПГМГ перекрывают узкие поры неорганического оксида, что в свою очередь приводит к уменьшению эффективной поверхности, на которой закрепляются сульфопроизводные реагентов.

Органические реагенты на поверхности неорганических оксидов связаны между собой слабыми межмолекулярными взаимодействиями. Воздействие на сорбент кислых или высоко солевых сред может оказывать существенное воздействие на прочность закрепления ПГМГ на поверхности неорганических оксидов и прочность закрепления реагентов на аминированной поверхности.

Об устойчивом закреплении ПГМГ на поверхности неорганических оксидов до и после обработки растворами кислоты судили по изотермам сорбции ferrozine. Как видно из рис. 4, изотермы сорбции ferrozine на SiO_2 -ПГМГ до и после одно- и двукратной обработки 2 М HCl совпадают, что свидетельствует о прочном закреплении ПГМГ на поверхности SiO_2 .

Об устойчивости закрепления органических реагентов судили по степени их десорбции в результате обработки разбавленными растворами хлороводородной кислоты и хлорида натрия (табл. 2).

Как видно из таблицы, при увеличении концентрации кислоты и хлорида натрия наблюдается увеличение степени десорбции реагентов. Как следует из

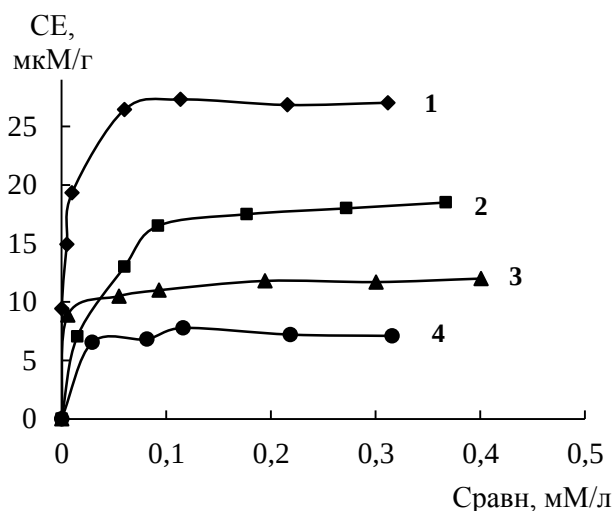


Рис. 3. Изотермы сорбции ferene S неорганическими оксидами: SiO_2 (1), Al_2O_3 (2), ZrO_2 (3) и TiO_2 (4), модифицированными ПГМГ (pH 5,5)

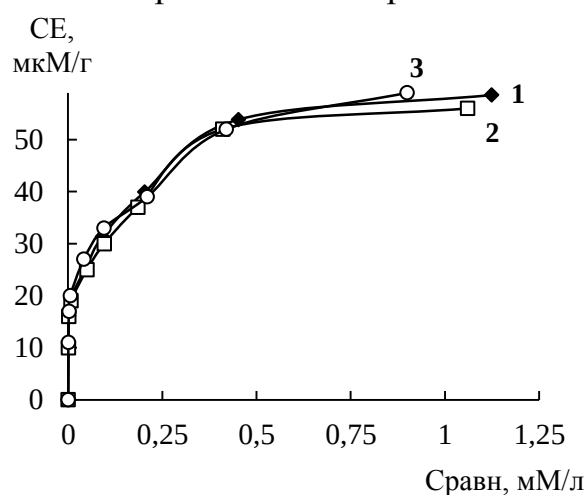


Рис. 4. Изотермы сорбции ferrozine на SiO_2 -ПГМГ: 1 – исходный SiO_2 -ПГМГ; 2 – SiO_2 -ПГМГ после 1-ого цикла сорбция-десорбция; 3 – SiO_2 -ПГМГ после 2-ого цикла сорбция-десорбция (pH 5,5)

приведенных данных, на примере НКС и ННС, при увеличении количества сульфогрупп в молекуле реагента устойчивость их закрепления возрастает.

Таблица 2. Степень десорбции органических реагентов растворами NaCl и HCl с поверхности SiO₂-ПГМГ ($C_{\text{реагент}} = 20$ мкмоль/г, $m_{\text{сорб}} = 0,1$ г, $V = 10$ мл, $t_{\text{десорб}} = 10$ мин)

Десорбирующий раствор	Концентрация десорбирующего раствора	$R_{\text{десорб}}, \%$						
		тайрон	НПС	НКС	ННС	АС	Fz	FS
NaCl	1 г/л	16	1	2	5	2	20	8
	5 г/л	53	10	12	17	5	41	33
	10 г/л	72	18	17	27	14	66	55
	100 г/л	99	60	64	78	45	95	94
HCl	0,01 М	39	20	17	39	9	26	16
	0,1 М	75	46	50	71	32	63	44
	1 М	96	79	81	85	76	91	88
	2 М	99	99	98	99	83	97	92

Сорбционное концентрирование ионов металлов неорганическими оксидами, последовательно модифицированными ПГМГ и сульфопроизводными органических реагентов

Диапазон pH количественного извлечения ионов металлов и время установления сорбционного равновесия зависят от поверхностной концентрации реагента. Например, при извлечении Co(II) сорбентом SiO₂-ПГМГ-ННС с поверхностной концентрацией реагента 0,7 мкмоль/г его количественное извлечение достигается в диапазоне pH 6,0 – 7,0. С увеличением поверхностной концентрации реагента до 28 мкмоль/г диапазон pH количественного извлечения увеличивается и составляет 2,2 – 8,0 (рис. 5). При этом с увеличением поверхностной концентрации реагента с 0,07 до 28 мкмоль/г время установления сорбционного равновесия уменьшается с 30 до 5 мин.

Диапазон pH количественного извлечения ионов металлов, время установления сорбционного равновесия, диапазон pH, в котором наблюдается максимальная интенсивность окраски

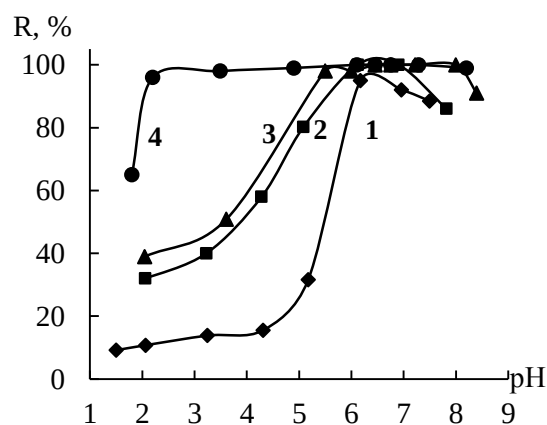


Рис. 5. Зависимости степени извлечения Co(II) SiO₂-ПГМГ-ННС от pH раствора при поверхностной концентрации реагента, мкмоль/г: 0,07 (1), 0,7 (2), 2,8 (3), 28 (4) ($C_{\text{Co}} = 0,1$ мкг/мл, $m_{\text{сорб}} = 0,1$ г, $V = 10$ мл)

поверхностных комплексов, и их максимумы в СДО при максимальной поверхностной концентрации реагента приведены в таблице 3.

Таблица 3. Оптимальные условия сорбционного концентрирования ионов металлов, максимумы СДО поверхностных комплексов и диапазоны pH их максимальной интенсивности окраски ($m_{\text{сорб}} = 0,1 \text{ г}$, $V = 10 \text{ мл}$)

Ион металла	Сорбент	Диапазон pH R_{max}	$t_{\text{равн}}$, мин	Диапазон pH $\Delta F(R)_{\text{max}}$	λ_{max} , нм
Fe(II)	SiO ₂ -ПГМГ-Fz	2,5-7,5	5	3,0-6,0	560
	Al ₂ O ₃ -ПГМГ-Fz	2,5-7,5	10	3,0-6,0	
	ZrO ₂ -ПГМГ-Fz	2,5-7,0	10	2,5-5,0	
	TiO ₂ -ПГМГ-Fz	2,5-5,5	10	3,0-5,0	
Fe(II)	SiO ₂ -ПГМГ-FS	2,5-7,5	5	3,0-6,0	600
	Al ₂ O ₃ -ПГМГ-FS	2,5-7,5	10	3,0-6,0	
	ZrO ₂ -ПГМГ-FS	2,5-7,0	10	2,5-5,0	
	TiO ₂ -ПГМГ-FS	2,5-5,5	10	2,5-5,0	
Cu(I)	SiO ₂ -ПГМГ-Fz	3,0-7,0	10	4,0-7,0	580
	SiO ₂ -ПГМГ-FS	3,0-7,0	10	4,0-7,0	580
Co(II)	SiO ₂ -ПГМГ-ННС	2,2-8,0	5	6,0-8,0	530
	SiO ₂ -ПГМГ-НРС	6,0-8,0	5	6,0-8,0	510
Fe(II)	SiO ₂ -ПГМГ-ННС	4,5-6,0	5	4,5-6,0	710
	SiO ₂ -ПГМГ-НРС	4,5-6,0	5	4,5-6,0	720
Fe(III)	SiO ₂ -ПГМГ-ННС	3,5-4,0	40	3,5-4,0	710
	SiO ₂ -ПГМГ-НРС	3,5-4,0	40	3,5-4,0	720
Cu(II)	SiO ₂ -ПГМГ-ННС	4,5-7,5	10	5,0-7,0	490
	SiO ₂ -ПГМГ-НРС	4,5-7,5	10	5,0-7,0	500
Ni(II)	SiO ₂ -ПГМГ-ННС	5,5-7,5	10	5,5-7,5	510
	SiO ₂ -ПГМГ-НРС	5,5-7,5	10	5,5-7,0	490

Диапазон pH, в котором наблюдается максимальная интенсивность окраски поверхностных комплексов металлов, совпадает с диапазоном pH количественного извлечения. При переходе от оксида кремния к оксиду титана уменьшается поверхностная концентрация реагента, что приводит к уменьшению диапазона pH количественного извлечения, как это показано на примере сорбции Fe(II) сорбентами с функциональными группами ferene S (рис. 6).

Для сорбентов SiO₂-ПГМГ-ННС и SiO₂-ПГМГ-НРС время установления сорбционного равновесия и диапазон pH количественного извлечения Fe(II) и Fe(III) зависят от степени окисления элемента. Так количественное извлечение Fe(III) достигается при pH 3,5 – 4,0, а Fe(II) – при pH > 5,0 (рис. 7). Время установления сорбционного равновесия составляет 40 мин при сорбции Fe(III) и 5 мин при сорбции Fe(II). В процессе сорбции как Fe(II), так и Fe(III) на поверхности сорбентов образуются комплексы, имеющие идентичные спектроскопические характеристики (табл. 3). Отсутствие сигналов в спектрах

ЭПР сорбентов после сорбции Fe(III) свидетельствует о его нахождении в поверхностном комплексе в степени окисления +2.

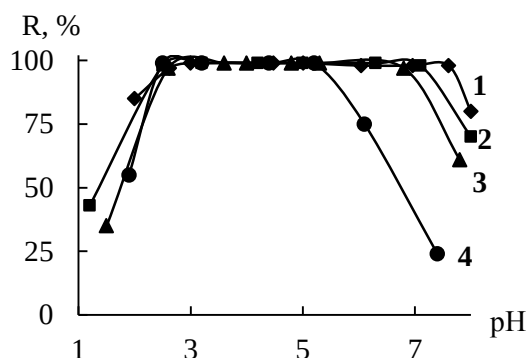


Рис. 6. Зависимости степени извлечения Fe(II) сорбентами SiO₂ (1), Al₂O₃ (2), ZrO₂ (3) и TiO₂ (4), модифицированными ПГМГ и ferene S от pH ($C_{Fe} = 0,1$ мкг/мл, $m_{сорб} = 0,1$ г, $V = 10$ мл, $0,01$ М NH₂OH)

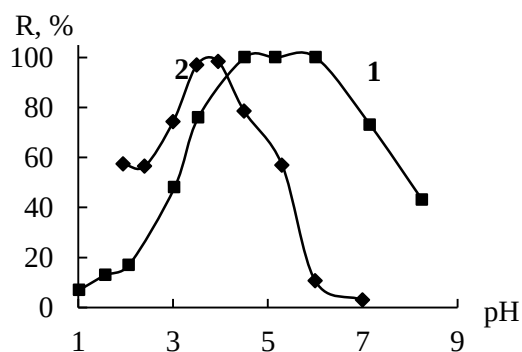


Рис. 7. Зависимости степени извлечения Fe(II) (1) и Fe(III) (2) SiO₂-ПГМГ-НПС от pH ($C_{Fe} = 0,25$ мкг/мл, $m_{сорб} = 0,1$ г, $V = 10$ мл, $C_{НПС} = 24$ мкмоль/г)

Коэффициенты распределения ионов металлов, рассчитанные из изотерм сорбции в области Генри, составляют $1 \cdot 10^4 - 1 \cdot 10^5$ см³/г. Сопоставление сорбционной емкости сорбентов по ионам металлов с поверхностной концентрацией реагента свидетельствует об образовании на поверхности координационно насыщенных комплексов, аналогичных комплексам, образующихся в водных растворах.

При увеличении концентрации Co(II) и Fe(II) в растворе, на поверхности сорбентов с функциональными группами нитрозоафтолов образуются комплексы стехиометрии Me:L = 1:2 (рис. 8, 9).

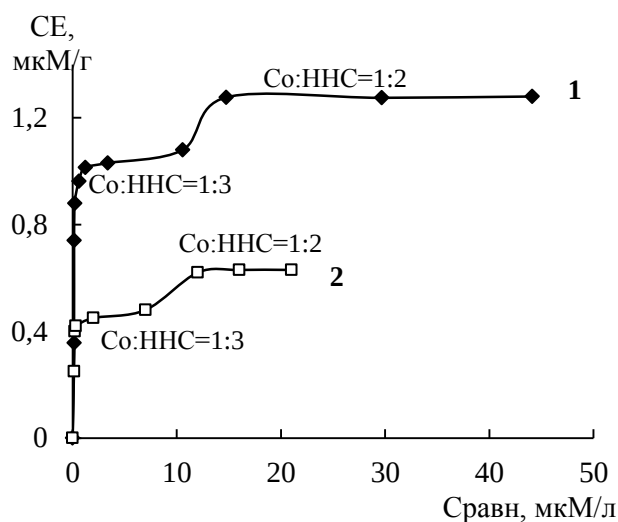


Рис. 8. Изотермы сорбции Co(II) SiO₂-ПГМГ-НПС ($C_{ННС}$, мкмоль/г: 2,8 (1), 1,4 (2); $t_{сорб} = 5$ мин, pH 6,2)

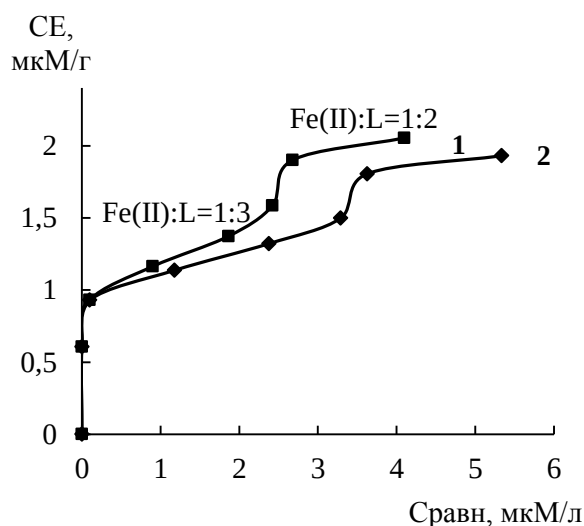


Рис. 9. Изотермы сорбции Fe(II) SiO₂-ПГМГ-НПС (1) и SiO₂-ПГМГ-НПС (2) ($C_{реагента} = 4$ мкмоль/г, $t_{сорб} = 5$ мин, pH 6,0)

Сорбционно-фотометрическое и тест-определение ионов металлов с использованием модифицированных сорбентов

Образование интенсивно окрашенных комплексов металлов на поверхности неорганических оксидов, модифицированных ПГМГ и органическими реагентами, и пропорциональное возрастание интенсивности окраски сорбентов с увеличением концентрации металла на поверхности использовано при разработке методик их сорбционно-фотометрического и тест-определения. Метрологические характеристики методик сорбционно-фотометрического определения приведены в таблице 4.

Таблица 4. Метрологические характеристики методик сорбционно-фотометрического определения ионов металлов на поверхности неорганических оксидов, модифицированных ПГМГ и органическими реагентами ($n = 5$, $P = 0,95$)

Ион металла	Сорбент	Диапазон линейности градуировочного графика, мкг/0,1 г	Предел обнаружения, мкг/0,1 г	S_r^*
Co(II)	SiO ₂ -ПГМГ-ННС	0,1-10	0,04	0,07
	SiO ₂ -ПГМГ-НРС	0,1-10	0,08	0,09
Fe(II)	SiO ₂ -ПГМГ-ННС	0,1-20	0,03	0,06
	SiO ₂ -ПГМГ-НРС	0,1-20	0,04	0,05
Cu(II)	SiO ₂ -ПГМГ-ННС	0,1-5,0	0,03	0,05
	SiO ₂ -ПГМГ-НРС	0,1-5,0	0,07	0,04
Ni(II)	SiO ₂ -ПГМГ-ННС	0,1-5,0	0,05	0,07
	SiO ₂ -ПГМГ-НРС	0,1-5,0	0,07	0,07
Fe(II)	SiO ₂ -ПГМГ-FS	0,05-5,0	0,01	0,04
	Al ₂ O ₃ -ПГМГ-FS	0,1-10	0,004	0,08
	ZrO ₂ -ПГМГ-FS	0,1-4,0	0,015	0,07
	TiO ₂ -ПГМГ-FS	0,1-4,0	0,06	0,08
	SiO ₂ -ПГМГ-Fz	0,05-5,0	0,008	0,07
	Al ₂ O ₃ -ПГМГ-Fz	0,1-10	0,003	0,05
	ZrO ₂ -ПГМГ-Fz	0,1-4,0	0,006	0,06
	TiO ₂ -ПГМГ-Fz	0,1-3,5	0,05	0,09
Cu(II)	SiO ₂ -ПГМГ-FS	0,1-10	0,04	0,04
	SiO ₂ -ПГМГ-Fz	0,1-10	0,015	0,07

* при определении концентраций в 10 раз больше предела обнаружения

Диапазон линейности градуировочного графика зависит от поверхностной концентрации реагента (рис. 10, табл. 5). Сопоставление значения верхней границы определяемых содержаний кобальта с поверхностной концентрацией реагента, показывает, что линейность градуировочных графиков сохраняется до соотношения $C_0:HPC = 1:3$.

Для реагентов, имеющих собственную интенсивную окраску, увеличение их поверхностной концентрации приводит к увеличению предела обнаружения (табл. 5).

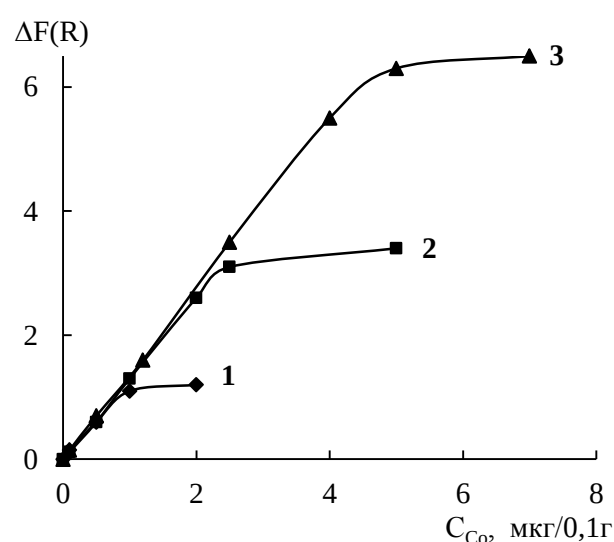


Рис. 10. Градуировочные графики для определения $Co(II)$ с использованием сорбентов SiO_2 -ПГМГ-НРС с различной поверхностной концентрацией реагента C_{HPC} , мкмоль/г: 0,7 (1); 1,4 (2); 2,8 (3); $m_{сорб} = 0,1$ г, $V=10$ мл, pH 6,2

Таблица 5. Влияние поверхностной концентрации реагента на метрологические характеристики методик сорбционно-фотометрического определения $Co(II)$ с использованием сорбента с НРС ($n = 5$, $P = 0,95$)

Поверхностная концентрация реагента, мкмоль/г	Диапазон линейности градуировочного графика, мкг/0,1 г	Предел обнаружения, мкг/0,1 г	S_r^*
14	0,1 – 10	0,08	0,09
2,8	0,1 – 5,0	0,05	0,07
1,4	0,1 – 2,5	0,02	0,05
0,7	0,1 – 1,0	0,01	0,06

* при определении концентраций в 10 раз больше предела обнаружения

Разработанные методики использованы для определения кобальта в почвенных вытяжках и речной воде (табл. 6), и железа в природных и бутилированных водах и в образцах снега (табл. 7). При определении кобальта в почвенных вытяжках аликвоту раствора проб К1-П1, К1-П2, Л3-2 и фона разбавляли до 10 мл деионизованной водой.

Для устранения мешающего влияния $Cu(II)$, $Ni(II)$ и $Fe(III)$ при определении $Co(II)$ с НРС или ННС, сорбенты после сорбции ионов металлов обрабатывали горячими ($70 - 80^\circ C$) 1 М растворами HCl или HNO_3 . В этом случае комплексы данных металлов разрушаются, а комплекс $Co(III)$ остается без изменений. Для устранения мешающего влияния $Cu(I)$ при определении $Fe(II)$ сорбентами с функциональными группами ferrozine и ferene S использовали 2% раствор тиомочевины.

Таблица 6. Результаты сорбционно-фотометрического определения кобальта в почвенных вытяжках и речной воде с использованием SiO_2 -ПГМГ-НПС и SiO_2 -ПГМГ-ННС ($m_{\text{сорб}} = 0,1$ г, $t_{\text{сорб}} = 5$ мин, $V = 0,5$ мл¹, $V = 1$ мл², $V = 20$ мл³, $n = 5$, $P = 0,95$)

Шифр образца	$C_{\text{Co}}, x \pm t_p S / \sqrt{n}$, мг/л		
	Сорбционно-фотометрическим методом на SiO_2 -ПГМГ-НПС	Сорбционно-фотометрическим методом на SiO_2 -ПГМГ-ННС	АЭС-ИСП
К1-П1 ¹	10,8±0,4	10,4±0,5	10,7±0,3
К1-П2 ¹	12,7±0,5	12,5±0,5	12,6±0,3
ЛЗ-2 ²	0,32±0,02	0,30±0,02	0,29±0,02
Фон ²	0,15±0,03	0,14±0,01	0,13±0,02
Вода, р. Ус ³	0,0050±0,0005	0,0050±0,0005	0,0048±0,0002

Таблица 7. Результаты определения общего содержания железа в снеге, речных, питьевых минеральных и водопроводной водах ($m_{\text{сорб}} = 0,1$ г, $V = 10$ мл, 0,01 М NH_2OH , $n = 5$, $P = 0,95$)

Сорбент	Образец	$C_{\text{Fe}}, x \pm t_p S / \sqrt{n}$, мг/л	
		АЭС-ИСП	Сорбционно-фотометрический метод
SiO_2 -ПГМГ-ННС	Образец снега № 1	9,05±0,09	9,2±0,5
SiO_2 -ПГМГ-НПС	Образец снега № 2	7,88±0,08	7,9±0,4
Al_2O_3 -ПГМГ-Fz	«Лель», питьевая вода	0,059±0,004	0,06±0,01
	«БонАква», питьевая вода	0,092±0,004	0,09±0,01
Al_2O_3 -ПГМГ-FS	«Байкал», минеральная, питьевая вода	0,048±0,002	0,05±0,01
	«Боржоми», минеральная, питьевая вода	0,363±0,009	0,36±0,02
ZrO_2 -ПГМГ-FS	Река Енисей	0,068 ± 0,002	0,072 ± 0,004
	Река Чулым	0,262 ± 0,008	0,27 ± 0,01
ZrO_2 -ПГМГ-Fz	Река Базаиха	0,036 ± 0,001	0,035 ± 0,002
	Река Кача	0,208 ± 0,009	0,18 ± 0,02
TiO_2 -ПГМГ-FS	Водопроводная вода	0,14 ± 0,01	0,13 ± 0,02
TiO_2 -ПГМГ-Fz			0,15 ± 0,02

Тест-методики определения ионов металлов

Сорбенты с функциональными группами нитрозо-Н-соли, нитрозо-Р-соли, ferene S и ferrozine использованы при разработке методик тест-определения кобальта и железа в вариантах цветовых шкал и индикаторных трубок.

Методики опробованы при определении кобальта в речной воде и почвенных вытяжках и железа в речных водах. Результаты тест-определения кобальта в варианте индикаторных трубок приведены в таблице 8.

Таблица 8. Результаты определение кобальта в речной воде и почвенных вытяжках с использованием индикаторных трубок, заполненных сорбентом SiO₂-ПГМГ-ННС ($m_{\text{сорб}} = 0,1$ г, pH 6,2, $v=2$ мл/мин, $V_{\text{образца}} = 100$ мл¹, $V_{\text{образца}} = 10$ мл²)

Образец	Длина окрашенной зоны, мм	Содержание Co, мкг/0,1 г	Концентрация Co в образце, мг/л
р. Ус ¹	$1,0 \pm 0,5$	$0,5 \pm 0,25$	$0,005 \pm 0,0025$
Почва, ЛЗ-2 ²	$8,0 \pm 0,5$	$3,0 \pm 0,2$	$0,30 \pm 0,02$
Почва, Фон ²	$2,5 \pm 0,5$	$1,0 \pm 0,2$	$0,10 \pm 0,02$

Групповое концентрирование и атомно-эмиссионное определение металлов

В качестве сорбентов для группового концентрирования ионов металлов использовали сорбенты на основе кремнезема с функциональными группами тайрона, нитрозо-Н-соли, нитрозо-Р-соли и ализарина С.

Зависимости степени извлечения Fe(III), Cu(II), Zn(II), Co(II), Ni(II), Pb(II), Al(III), Mn(II), Cr(III) и Cd(II) от pH приведены на рисунках 11, 12. Различие в диапазонах pH количественного извлечения ряда ионов металлов позволяет осуществить их сорбционное разделение и определение.

Как видно из рисунка 11, при использовании сорбента с тайроном при pH 4,0 возможно количественное извлечение Fe(III), Al(III), Cu(II) и их отделение от Zn(II), Pb(II), Mn(II), а при pH 7,0 достигается количественное извлечение всех ионов металлов. Аналогичные зависимости наблюдаются при использовании сорбента с группами ализарина С (рис. 12, б).

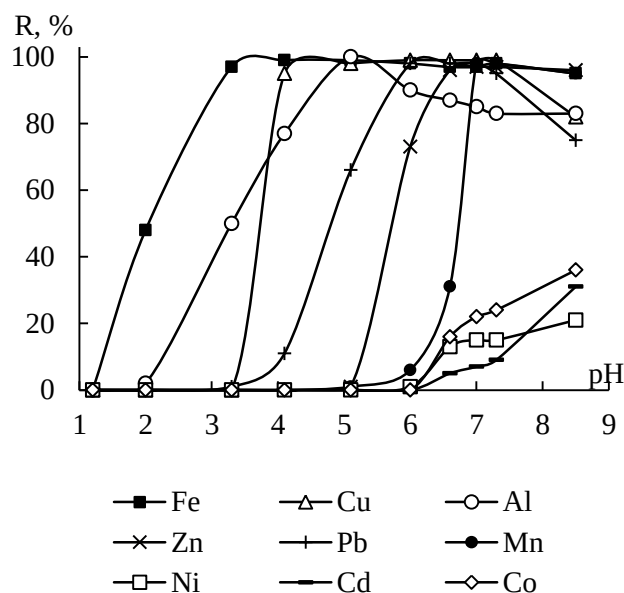


Рис. 11. Зависимости степени извлечения ионов металлов сорбентом SiO₂-ПГМГ-тайрон от pH раствора ($C_{\text{Me}} = 0,2$ мкг/мл, $C_{\text{Тайрон}} = 79$ мкмоль/г, $V = 10$ мл, $t_{\text{сорб}} = 10$ мин, $m_{\text{сорб}} = 0,1$ г)

Сорбент SiO_2 -ПГМГ-НПС количественно извлекает ($\geq 99\%$) Co(II) , Cu(II) , Ni(II) , Zn(II) , Fe(III) , Al(III) (рис. 12, а). Аналогичные зависимости степени извлечения ионов металлов наблюдаются на сорбенте SiO_2 -ПГМГ-ННС.

Поскольку при $\text{pH} < 1$ отсутствует сорбция ионов металлов, поэтому в качестве десорбирующих растворов использовали разбавленные 0,1 – 2 М растворы азотной кислоты. Количественная десорбция Cu(II) , Ni(II) , Zn(II) , Fe(III) , Al(III) , Pb(II) , Mn(II) и Cd(II) в статическом режиме не зависит от природы кислоты и достигается при использовании 10 мл 1 М HNO_3 .

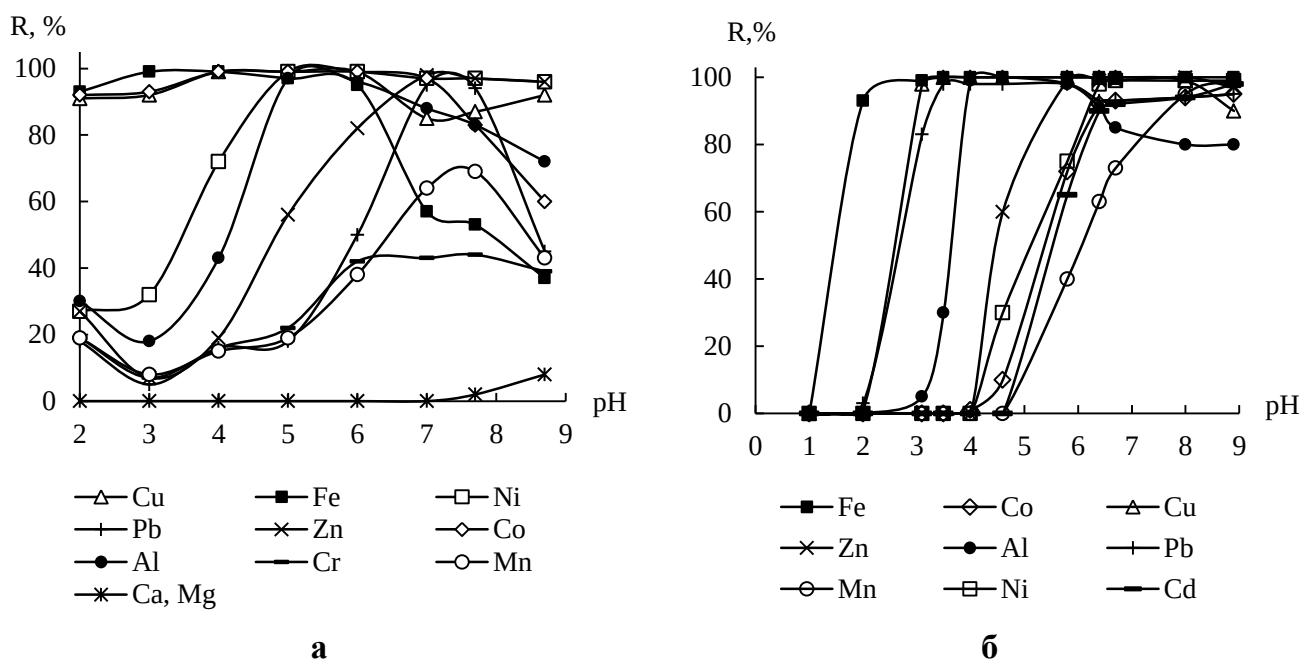


Рис. 12. Зависимости степени извлечения ионов металлов сорбентами SiO_2 -ПГМГ-НПС (**а**), SiO_2 -ПГМГ-АС (**б**) от pH раствора ($C_{\text{Me}} = 0,1$ мкг/мл, $V = 10$ мл, $t_{\text{сорб}} = 10$ мин, $m_{\text{сорб}} = 0,1$ г, $C_{\text{НПС}} = 42$ мкмоль/г, $C_{\text{АС}} = 44$ мкмоль/г)

Для определения в природных водах ионов металлов использовали концентрирование из 200 мл раствора и их десорбцию в динамическом режиме. Использование бóльших объемов растворов приводит к значительному увеличению времени анализа. Использование 5 мл 1 М HCl или HNO_3 обеспечивает количественную десорбцию элементов с поверхности сорбентов SiO_2 -ПГМГ-тайрон и SiO_2 -ПГМГ-АС. В этих условиях коэффициент концентрирования равен 40. С поверхности сорбентов SiO_2 -ПГМГ-НПС и SiO_2 -ПГМГ-ННС кобальт не десорбируется даже 6 М HCl и может быть определен в фазе сорбента сорбционно-фотометрическим методом. Результаты сорбционно-атомно-эмиссионного определения ионов металлов в природных водах приведены в таблице 9.

Таблица 9. Результаты сорбционно-атомно-эмиссионного определения ионов металлов в природных и минеральных водах с использованием синтезированных сорбентов ($V_{\text{раствора}}=200$ мл, $V_{\text{HNO}_3} = 5$ мл, $C_{\text{HNO}_3} = 1$ М, $m_{\text{сорб}} = 0,1$ г, $n = 5$, $P = 0,95$)

Образец	Определяемый металл	Содержание металла, определенного АЭС-ИСП, $\bar{x} \pm t_p S / \sqrt{n}$, мкг/л
SiO ₂ -ПГМГ-тайрон		
р. Буйба	Cu(II)	2,2 ± 0,1
	Zn(II)	1,2 ± 0,1
	Fe(III)	7,0 ± 0,3
	Al(III)	7,5 ± 0,3
SiO ₂ -ПГМГ-НПС		
минеральная питьевая вода Бай-Хаак	Cu(II)	-
	Ni(II)	0,20 ± 0,01
	Zn(II)	1,6 ± 0,1
	Fe(III)	0,7 ± 0,1
	Al(III)	2,4 ± 0,2
минеральная питьевая вода Аржаан-Суу	Cu(II)	2,3 ± 0,1
	Ni(II)	0,60 ± 0,03
	Zn(II)	4,5 ± 0,2
	Fe(III)	1,7 ± 0,1
	Al(III)	4,2 ± 0,2
SiO ₂ -ПГМГ-ННС		
р. Ус	Cu(II)	4,0 ± 0,2
	Ni(II)	-
	Zn(II)	1,5 ± 0,2
	Fe(III)	5,8 ± 0,3
	Al(III)	7,3 ± 0,3
SiO ₂ -ПГМГ-АС		
р. Ус	Cu(II)	3,8 ± 0,2
	Zn(II)	1,5 ± 0,2
	Fe(III)	6,0 ± 0,4
	Al(III)	7,2 ± 0,5
	Pb(II)	-

При десорбции элементов разбавленными растворами неорганических кислот происходит и десорбция реагента. Однако ПГМГ остается на поверхности неорганического оксида после обработки растворами кислот, что позволяет осуществлять повторную модификацию сорбента SiO₂-ПГМГ реагентом. После десорбции реагента, в частности тайрона, поверхность SiO₂-ПГМГ может быть модифицирована в динамическом режиме другим реагентом, например, ализарином С (рис. 13).

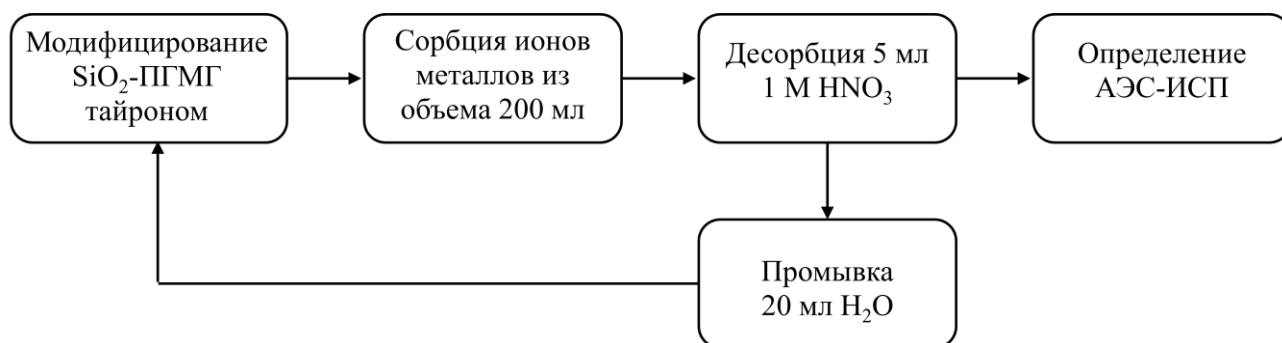


Рис. 13. Схема процесса сорбции-десорбции ионов металлов в динамическом режиме с использованием сорбента SiO_2 -ПГМГ-тайрон с дальнейшим атомно-эмиссионным определением

Для внутригруппового разделения ионов металлов в динамическом режиме использовали систему из последовательно соединенных концентрирующих микроколонок, содержащих сорбент SiO_2 -ПГМГ-тайрон (рис. 14). Через первую концентрирующую колонку, пропускали раствор с pH 4,0, после прохождения через патрон в раствор через тройник вводили буферный раствор с pH 7,0 и прокачивали через второй патрон. В первой микроколоне при pH 4,0 происходила количественная сорбция Fe(III), Al(III) и Cu(II), во второй при pH 7,0 - Zn(II), Pb(II), Mn(II). Металлы последовательно десорбировали 1 М азотной кислотой из каждого патрона и определяли в растворе атомно-эмиссионным с ИСП методом. Аналогично поступали при концентрировании ионов металлов с использованием сорбента SiO_2 -ПГМГ-АС.

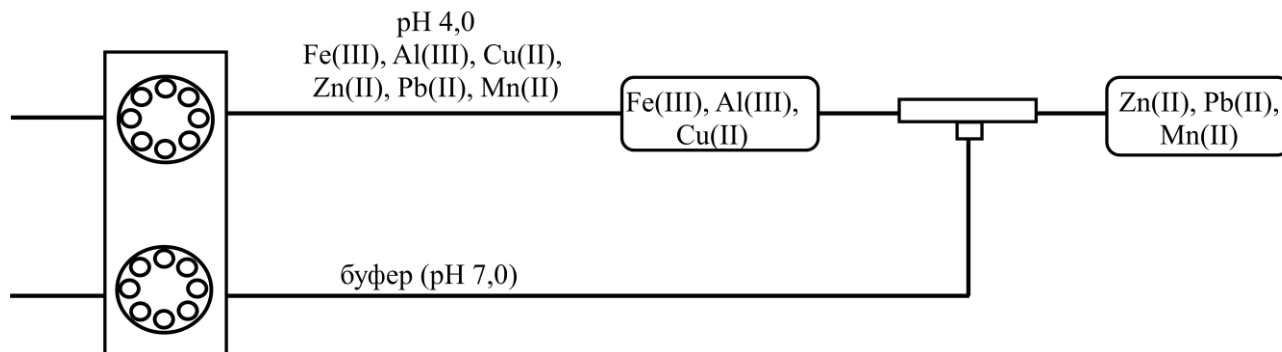


Рис. 14. Схема внутригруппового разделения ионов металлов в динамическом режиме с использованием сорбента SiO_2 -ПГМГ-тайрон

ВЫВОДЫ

1. Синтезированы сорбенты на основе неорганических оксидов, последовательно модифицированных полигексаметиленгуанидином и рядом сульфопроизводных органических реагентов: 4,5-дигидроксибензол-1,3-дисульфокислотой, 2-нитрозо-1-нафтол-4-сульфокислотой, 1-нитрозо-2-нафтол-3,6-дисульфокислотой, 2-нитрозо-1-нафтол-3,6-дисульфокислотой, 3,4-диоксиантрахинон-2-сульфокислотой, 3-(2-пиридил)-5,6-дифенил-1,2,4-триазин-4',4''-дисульфокислотой, 3-(2-пиридил)-5,6-ди(2-фурил)-1,2,4-триазин-5',5''-дисульфокислотой.

2. Определено влияние природы неорганического оксида и природы реагента на сорбционную емкость по органическим реагентам. Определена устойчивость закрепления ПГМГ и органических реагентов в разбавленных растворах неорганических кислот и солевых растворах. Показано, что максимальное извлечение сульфопроизводных органических реагентов достигается в диапазоне pH 2,5 – 8,0 при времени установления сорбционного равновесия не превышающем 5 мин. С увеличением размера молекулы реагента и количества сульфогрупп в его составе сорбционная емкость по органическому реагенту уменьшается, а устойчивость его закрепления возрастает.

3. Определены оптимальные условия сорбционного концентрирования Fe(II), Fe(III), Cu(II), Zn(II), Co(II), Ni(II), Pb(II), Al(III), Mn(II), Cr(III) и Cd(II) в статическом и динамическом режимах в зависимости от природы неорганического оксида, природы и поверхностной концентрации реагента, pH раствора и продолжительности сорбции. Показано, что диапазон pH количественного извлечения ионов металлов и время установления сорбционного равновесия зависят от природы и поверхностной концентрации реагента, природы и степени окисления металла в растворе. В оптимальных условиях сорбции коэффициенты распределения ионов металлов составляют $1 \cdot 10^4 - 1 \cdot 10^5$ см³/г.

4. В процессе сорбции на поверхности сорбентов образуются интенсивно окрашенные комплексные соединения ионов металлов, при этом спектроскопические характеристики поверхностных комплексов и их составы идентичны спектроскопическим характеристикам и составам комплексов металлов, образующихся в водных растворах с данными реагентами.

5. Сорбированные металлы количественно десорбируются с поверхности сорбентов 1 М растворами азотной или хлороводородной кислот объемами 10 и 5 мл в статическом и динамическом режимах, соответственно. Металлы могут быть определены в десорбирующем растворе атомно-эмиссионным с индуктивно связанной плазмой методом.

6. Разработаны комбинированные методики:

- сорбционно-фотометрического определения Co, Cu, Ni, Fe с использованием сорбентов с функциональными группами НРС, ННС, ferrozine и ferene S с пределами обнаружения на уровне 0,003-0,08 мкг/0,1 г сорбента;

- сорбционно-атомно-эмиссионного определения Fe, Cu, Zn, Co, Ni, Pb, Al, Mn, Cr и Cd с использованием сорбентов на основе кремнезема, модифицированного ПГМГ, тайроном, нитрозо-Н-солью, нитрозо-Р-солью и ализарином С с пределами обнаружения на уровне 25 нг/л при коэффициенте концентрирования равном 40.

- тест-определения Co и Fe с использованием сорбентов с функциональными группами нитрозо-Н-соли, нитрозо-Р-соли, ferrozine и ferene S с пределами обнаружения на уровне 0,1 мкг/0,1 г сорбента.

7. Разработанные сорбционно-фотометрические, сорбционно-атомно-эмиссионные и тест-методики использованы при определении содержания металлов в природных водах и почвенных вытяжках.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Лосев, В.Н. Применение кремнезема, модифицированного полигексаметиленгуанидином и нитрозо-р-солью, для концентрирования и определения кобальта / В.Н. Лосев, **А.Н. Мухина**, С.Л. Дидух, А.К. Трофимчук А.К. // Журнал аналитической химии. – 2015. – Т. 70, № 6 – С. 594-601.
2. Лосев, В.Н. Сорбционно-фотометрическое и тест-определение общего содержания железа в природных водах с использованием сорбентов на основе оксида циркония, модифицированного полигексаметиленгуанидином, феррозином и ференом С / В.Н. Лосев, **А.Н. Мухина**, С.Л. Дидух // Аналитика и контроль. – 2014. – Т. 18, № 4. – С. 430-437.
3. Лосев, В.Н. Определение содержания железа(II) в питьевых водах сорбционно-фотометрическим методом с использованием сорбентов на основе диоксида титана, последовательно модифицированного полигексаметиленгуанидином, Ferrozine и Ferene S / В.Н. Лосев, **А.Н. Мухина**, С.Л. Дидух // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. – 2015. – Т. 8, № 1. – С. 35-44.
4. Лосев, В.Н. Сорбенты на основе кремнезема, последовательно модифицированного полигексаметиленгуанидином, Ferene S и Ferrozine для концентрирования и определения железа / В.Н. Лосев, **А.Н. Сорокина (Мухина)**, С.Л. Дидух, Е.В. Мальцева // Вестник Тувинского государственного университета. Естественные и сельскохозяйственные науки. – 2013. – Т.2. – С. 110-116.
5. Лосев, В.Н. Закономерности закрепления сульфопроизводных 1,2,4-триазина на поверхности неорганических оксидов, модифицированных полигексаметиленгуанидином / В.Н. Лосев, **А.Н. Мухина**, С.Л. Дидух // Полифункциональные химические материалы и технологии: материалы международной научной конференции. – Томск, 2015. – Т.1. – С. 55-58.
6. Лосев, В.Н. Определение кобальта в почвах и природных водах с использованием сорбентов с функциональными группами сульфопроизводных нитрозоафтолов / В.Н. Лосев, **А.Н. Сорокина (Мухина)**, С.Л. Дидух // IX Всероссийская конференция по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика-2014»: сборник докладов. – Светлогорск, 2014. – С. 68.
7. Лосев, В.Н. Сорбционно-фотометрическое определение меди в техногенных водах с использованием кремнезёмов, модифицированных полигексаметиленгуанидином, Ferene S и Ferrozine / В.Н. Лосев, **А.Н. Мухина**, С.Л. Дидух // IV Всероссийская научно-практическая конференция «Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды»: сборник докладов. – Чебоксары, 2014. – С. 42-43.
8. Лосев, В.Н. Сорбенты на основе кремнезёмов, модифицированных органическими реагентами, для сорбционно-фотометрического определения железа(II) и железа(III) / В.Н. Лосев, **А.Н. Сорокина (Мухина)**, С.Л. Дидух // Аналитика Сибири и Дальнего Востока: материалы IX научной конференции. – Красноярск, 2012. – С. 44.

9. Лосев, В.Н. Синтез сорбционных материалов, модифицированных сульфопроизводными нитрозоафтолов, и использование их для концентрирования и последующего фотометрического определения железа(II) / В.Н. Лосев, **А.Н. Сорокина (Мухина)**, С.Л. Дидух // «Химия и химическая технология в XXI веке»: материалы XIII Всероссийской научно-практической конференции им. проф. Л.П. Кулёва студентов и молодых ученых. – Томск, 2012. – Т. 2. – С. 63.
10. Лосев, В.Н. Сорбенты на основе кремнеземов, модифицированных нитрозоафтолами, для концентрирования и определения меди(II) и никеля(II) / В.Н. Лосев, **А.Н. Сорокина (Мухина)**, С.Л. Дидух // II Международная Казахстанско-Российской конференция по химии и химической технологии: сборник докладов. – Караганда, 2012. – Т.2. – С. 130-133.
11. Способ определения кобальта(II): пат. 2456592 Рос. Федерация: МПК G 01 N 31/22 / Лосев В.Н., Дидух С.Л., **Сорокина (Мухина) А.Н.**; заявитель и патентообладатель Сибирский федеральный ун-т. - № 2011122907/15; заявл. 06.06.11; опубл. 20.07.12, Бюл. № 21.
12. Способ определения железа(II): пат. 2557980 Рос. Федерация: МПК G 01 N 31/2 / Лосев В.Н., Дидух С.Л., **Сорокина (Мухина) А.Н.**; заявитель и патентообладатель Сибирский федеральный ун-т. - № 2014134587/15; заявл. 22.08.14; опубл. 27.07.15, Бюл. № 21.
13. Способ определения железа(II): пат. 2555483 Рос. Федерация: МПК G 01 N 31/2 / Лосев В.Н., Дидух С.Л., **Сорокина (Мухина) А.Н.**; заявитель и патентообладатель Сибирский федеральный ун-т. - № 2014134588/05; заявл. 22.08.14; опубл. 17.07.15, Бюл. № 10.