

УДК 543.4:54.412:541.49

## **ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНОЕ СОРБЦИОННО-РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВИНЦА, КАДМИЯ И РТУТИ В ПРИРОДНОЙ ВОДЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОДИФИЦИРОВАННОГО СИЛИКАГЕЛЯ**

© 2008 Э. С. Яновская<sup>1</sup>, В. А. Тертых<sup>2</sup>, В. И. Карманов<sup>1</sup>, А. Д. Дадашев<sup>1</sup>,  
Е. В. Одинец<sup>1</sup>, О. Ю. Кичкирук<sup>3</sup>

Исследованы адсорбционные свойства силикагеля с 4-(2-пиридилазо)резорцином, химически закрепленным на поверхности с помощью реакции Манниха, по отношению к микроколичествам ионов Pb(II), Cd(II) и Hg(II) в нейтральных водных растворах. Изучены возможности рентгенофлуоресцентного определения указанных металло-ионов в фазе адсорбента при их одновременной адсорбции. Предложен метод сорбционно-рентгенофлуоресцентного определения следовых количеств свинца, кадмия и ртути в пробах природных и техногенных растворов сложного химического состава. **Ключевые слова и словосочетания:** химически модифицированный силикагель, реакция Манниха, 4-(2-пиридилазо)резорцин, рентгенофлуоресцентный анализ, микроколичества ионов Pb(II), Cd(II), Hg(II).

### **ВВЕДЕНИЕ**

Использование в аналитической практике новых видов высокочувствительных и селективных адсорбентов, в частности кремнезёмов с закрепленными на поверхности комплексообразующими реагентами, позволяет эффективно осуществлять твердофазную экстракцию и предконцентрирование ионов и молекул, что существенно повышает чувствительность последующего анализа [1, 2]. Неорганические адсорбенты с иммобилизованными на поверхности гетероциклическими азосоединениями, в том числе 4-(2-пиридилазо)резорцином (ПАР), могут быть использованы для извлечения и хроматографического разделения ионов тяжелых металлов [3, 4]. Как правило, для этих целей применяются адсорбированные на поверхности препараты или используют носители, импрегнированные раствором соответствующего реагента [5-8]. Для увеличения адсорбции ПАР были предложены кремнезёмы с предварительно адсорбированными поверхностно-активными соединениями [5]. Как носители применялись гидрофобные кремнезёмы, содержащие привитые алкилсилильные группы и обычно используемые в хроматографии с обращенными фазами [7]. Применена была также адсорбция ПАР на кремнеземе с предварительно привитым органоалкоксисиланом, содержащим четвертичную аммониевую соль [9]. Основным недостатком таких адсорбентов состоит в постепенном вымывании аналитического реагента с поверхности, что увеличивает неопределенность всех последующих анализов. Этому недостатку можно избежать при химическом закреплении ПАР на кремнеземе при условии образования с поверхностными группами носителя гидролитически стабильных химических связей и сохранении основных свойств комплексообразующих групп.

Ранее для синтеза носителей с ковалентно закрепленным ПАР использовался многостадийный и весьма трудоемкий процесс (введение в поверхностный слой связанных с бензольным кольцом нитрогрупп, их восстановление, последующее диазотирование и азосочетание с ПАР) [10, 11].

В работах [12–14] было показано, что для этой цели вполне может быть использован более простой в экспериментальном исполнении метод одностадийного аминометилирования (реакция Манниха) с участием аминоксодержащего органоалкоксисилана и параформальдегида в качестве метилирующего реагента. Как оказалось, в этом случае удается достичь более высоких концентраций привитых к поверхности кремнезема гетероциклических азосоединений (оксина, пиридилазонафтаола и ПАР), чем в случае проведения многостадийных процессов. Вместе с тем

<sup>1</sup> Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, ул. Владимирская 64, 01033 Киев, Украина, E-mail: yanovska@univ.kiev.ua

<sup>2</sup> Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины, ул. Генерала Наумова 17, 03164 Киев, E-mail: tertykh@voliacable.com

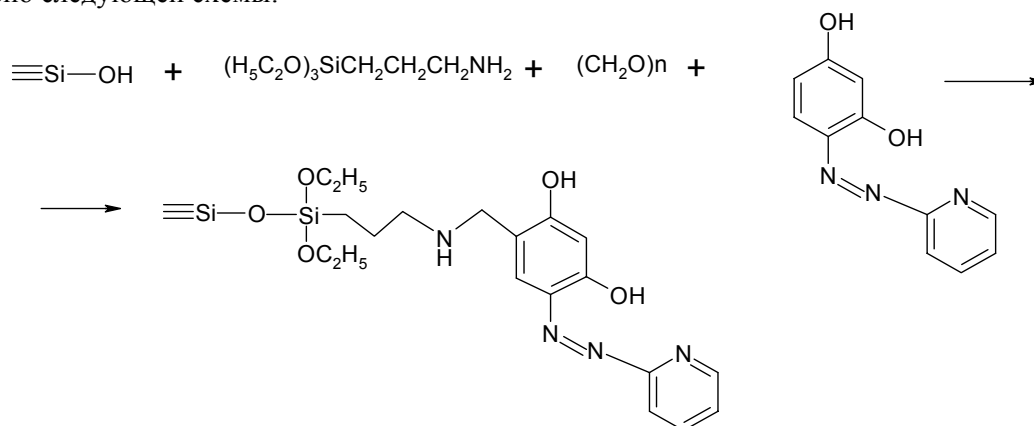
<sup>3</sup> Государственный университет им. И. Франко, ул. Пушкина 42, 10008 Житомир, Украина

сорбционно-аналитические характеристики таких модифицированных кремнеземных адсорбентов исследованы недостаточно.

В данной работе изучена возможность использования кремнезема с ковалентно связанным ПАР для извлечения ионов свинца(II), кадмия(II) и ртути(II) на уровне их предельно допустимых (и выше) концентраций в природной воде [15] и рассмотрены особенности рентгенофлуоресцентного определения указанных ионов непосредственно в фазе сорбента.

### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

*Растворы и реагенты.* Силикагель с химически связанным 4-(2-пиридилазо)резорцином получен по методике [12] методом одностадийного модифицирования поверхности кремнезема с помощью реакции Манниха с участием 3-аминопропилтриэтоксисилана и параформальдегида согласно следующей схеме:



В качестве носителя использовали силикагель фирмы Merck с удельной поверхностью 256 м<sup>2</sup>/г и диаметром частиц 0,1 - 0,2 мм. Концентрацию привитых молекул ПАР определяли спектрофотометрическим методом, растворяя навеску химически модифицированного кремнезема в щелочи и измеряя интенсивность поглощения полученного раствора при λ=485 нм [16]. Для построения калибровочной кривой использовали растворы ПАР в щелочи. Согласно результатам анализа концентрация иммобилизованных молекул ПАР в полученном образце составила 0,2 ммоль/г.

Исходные растворы солей свинца(II), кадмия(II) и ртути(II) (с концентрацией 250 мг/л) готовили растворением точных навесок соответствующих нитратов квалификации „ос.ч.” в дистиллированной воде с подкислением азотной кислотой во избежание гидролиза.

рН рабочих растворов на уровне 6,8 – 7,0 поддерживали добавлением буферных растворов, приготовленных из фиксаналов стандартных растворов или аммиачно-ацетатных смесей, и контролировали на ионметре И-130.2М.1.

*Определение концентрации металло-ионов.* Фотометрические определения концентраций кадмия(II) и свинца(II) в равновесных растворах проводили на спектрофотометре СФ-46 в кюветах с квадратным поперечным сечением, имеющих длину поглощающего слоя 1 см, с помощью 4-(2-пиридилазо)резорцина при рН=9,8 на длинах волн 500 и 520 нм соответственно [17]. Для фотометрической регистрации содержания ртути(II) в равновесных растворах использовали методику с сульфодитизоном в щелочной среде при λ=582 нм [18].

Количественное определение свинца и кадмия в равновесных растворах, в том числе при их совместном присутствии и в присутствии ртути, осуществляли атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре Сатурн с пламенным атомизатором (воздух-пропан-бутан). Длина волны и ширина щели составляли: для свинца – 283,3 нм и 0,5; для кадмия – 228,8 нм и 1,0 соответственно. Ртуть в равновесных растворах в присутствии свинца и кадмия определяли рентгенофлуоресцентным методом с использованием рентгеновского спектрометра ElvaX (Элва-текс, Киев). Измерения выполняли в кювете с толщиной окна пленки порядка 2 мкм.

Рентгенофлуоресцентные измерения концентрации исследуемых элементов непосредственно в фазе адсорбента проводили на энергодисперсионном и многоканальном рентгеновских спектрометрах (СРМ-25 и ElvaX). В процессе исследований был найден оптимальный режим

работы спектрометра ElvaX (сила тока  $I=12$  мА, рабочее напряжение  $U=45$  В и время экспозиции 1000 с), позволяющий получать значимый сигнал от микрограммовых количеств адсорбированной ртути.

*Методика определений.* Сорбцию металлов на силикагеле с химически закрепленным ПАР изучали в статическом и динамическом режимах с массами сорбента 0,1 – 0,2 г и объемами рабочих растворов 25 мл. В статическом режиме сорбцию проводили в конических колбах с притертыми пробками при постоянном перемешивании. При работе в динамическом режиме использовались конусообразные пластиковые колонки длиной 8 см и максимальным диаметром 8 мм. Растворы через колонку протекали самопроизвольно со средней скоростью 1–2 мл/мин.

После оценки распределения исследуемых элементов между твердой и водной фазами атомно-абсорбционным или фотометрическим методами образцы сорбента с адсорбированными элементами высушивали на воздухе при комнатной температуре и проводили измерения интенсивности рентгеновской флуоресценции на соответствующих характеристических линиях. Излучателями служили образцы сорбентов, представляющие собой порошки свободной насыпки, распределенные по всей площади кюветы спектрометра ElvaX. В расчетах использовали среднее значение из 5 последовательных измерений. Статистическую обработку проводили при доверительной вероятности 95% для  $n=5$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

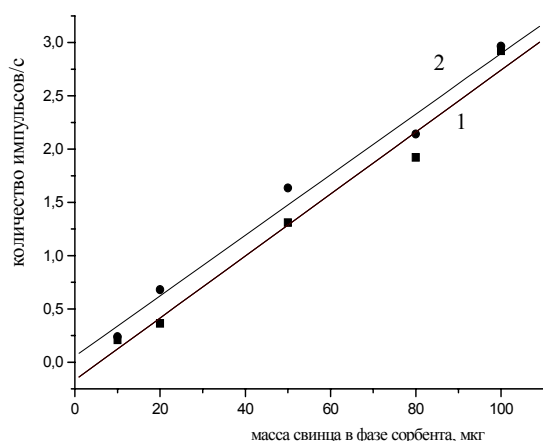
*Изучение адсорбции Pb(II), Cd(II) и Hg(II) на силикагеле с закрепленным ПАР.* Ранее в работе [19] нами были изучены адсорбционные свойства силикагеля с ковалентно закрепленным посредством реакции Манниха ПАР по отношению к ионам Pb(II), Cd(II), Zn(II), Hg(II), Cu(II), Fe(III), Co(II), Ni(II) в широком концентрационном интервале (0,01 - 4 ммоль/л) при различных значениях pH среды и времени сорбции. Было показано, что данный сорбент при  $pH = 6,8 - 7,0$  количественно (Pb(II), Cd(II), Hg(II), Ni(II)) или частично (Zn(II), Cu(II), Fe(III) и Co(II)) извлекает указанные ионы за счет образования комплексов этих металлов с 4-(2-пиридилазо)резорцином, химически привитым к поверхности силикагеля. Показано также, что в статическом режиме Pb(II), Cd(II) и Hg(II) количественно извлекаются этим адсорбентом менее чем за 5 мин, что открывает перспективы его использования для извлечения и концентрирования ионов ртути, свинца и кадмия не только в статическом, но и в динамическом режимах адсорбции.

Исследования сорбционных свойств силикагеля с химически привитым ПАР по отношению к микроколичествам Pb(II), Cd(II) и Hg(II) при самопроизвольном пропускании растворов нитратов этих металло-ионов через колонку с адсорбентом показали, что использованный модифицированный кремнезем при  $pH = 6,8 - 7,0$  количественно извлекает исследуемые металло-ионы в концентрационном интервале от 1 до 100 ПДК в питьевой воде [18]. В аналогичных условиях были изучены закономерности совместной адсорбции микроколичеств Pb(II), Cd(II) и Hg(II) на силикагеле с химически привитым ПАР. Выяснилось, что количественное извлечение этих металло-ионов наблюдается и для смесей с различными соотношениями начальных концентраций ионов свинца, кадмия и ртути.

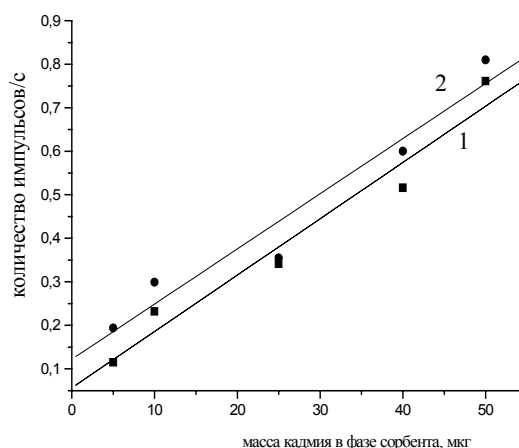
*Особенности рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) микроколичеств Pb, Cd и Hg при их совместном присутствии в фазе сорбента.* При рентгенофлуоресцентном анализе образцов модифицированного кремнезема с адсорбированными на поверхности ионами ртути, свинца и кадмия различных концентраций были построены зависимости интенсивностей характеристического рентгеновского излучения  $L_{\alpha}$ -линий свинца, ртути и  $K_{\alpha}$ -линии кадмия от массы соответствующего элемента в фазе сорбента. В дальнейшем эти зависимости использовались как индивидуальные калибровочные графики. Все они имеют линейный характер с высоким коэффициентом корреляции (рис. 1, 2), что облегчает процедуру расчета концентраций тяжелых металлов при сорбционно-рентгенофлуоресцентном определении микроколичеств свинца, кадмия и ртути с использованием кремнезема с ковалентно привитым ПАР.

Для выяснения возможности рентгенофлуоресцентного определения микроколичеств свинца, кадмия и ртути при их совместном присутствии в адсорбенте после извлечения из соответствующей пробы были изготовлены модельные растворы, содержащие смеси солей свинца, кадмия и ртути на уровне 1, 2, 5 и 10 ПДК по каждому компоненту. Эти смеси были пропущены

через колонку с массой сорбента 0,2 г. Образцы сорбента с извлеченными элементами были высушены и проанализированы на рентгенофлуоресцентном анализаторе на наличие в них свинца, кадмия и ртути. Исходя из полученных абсолютных значений интенсивностей характеристического рентгеновского излучения Pb, Cd и Hg в исследуемых адсорбентах, были сделаны расчеты „введено - найдено” (с использованием индивидуальных калибровочных графиков). Пример такого расчета для модельной смеси с содержанием свинца, кадмия и ртути на уровне 2 ПДК по каждому элементу представлен в таблице 1. Как можно видеть, результаты ретгенофлуоресцентного определения микроколичеств указанных элементов после их совместного концентрирования на силикагеле с химически привитым ПАР при использовании индивидуальных калибровочных графиков для соответствующего элемента имеют завышенные значения и не обеспечивают требуемую точность определения.



**Рис. 1.** Зависимости интенсивностей характеристического рентгеновского излучения  $L_{\alpha}$ -линий свинца, адсорбированного модифицированным кремнеземом, от содержания Pb в фазе сорбента в отсутствие других металлов (1,  $R=0,9901$ ) и в присутствии равных количеств кадмия и ртути (2,  $R=0,9889$ ).



**Рис. 2.** Зависимости интенсивностей характеристического рентгеновского излучения  $K_{\alpha}$ -линии кадмия, адсорбированного модифицированным кремнеземом, от содержания Cd в фазе сорбента в отсутствие других металлов (1,  $R=0,9971$ ) и в присутствии равных количеств свинца и ртути (2,  $R=0,9954$ ).

**Таблица 1.** Результаты ретгенофлуоресцентного определения содержания свинца, кадмия и ртути на силикагеле с химически привитым ПАР после адсорбции из модельного раствора

Элемент	Масса элемента в модельном растворе (a, мкг)	Масса элемента в адсорбенте (b, мкг)*	$b/a$ , $\delta = \pm 0,01$ , $n = 5$
Pb	20	31,8	1,58
Cd	10	17,5	1,75
Hg	2	2,5	1,25

\* Данные РФА с использованием индивидуальных калибровочных зависимостей

Для объяснения этого факта были изучены концентрационные зависимости интенсивности сигналов характеристического рентгеновского излучения  $L_{\alpha}$ -линий свинца, ртути и  $K_{\alpha}$ -линии кадмия, адсорбированных на модифицированном кремнеземе из растворов солей Pb(II), Cd(II) и Hg(II) с одинаковой массой каждого из компонентов, например 10 мкг Pb(II) + 10 мкг Cd(II) + 10 мкг Hg(II) (зависимость 2 на рис. 1, 2). Эти результаты сравнивали с данными, полученными на основании индивидуальных калибровочных графиков для соответствующего элемента (зависимость 1 на рис. 1, 2). Как следует из сравнения зависимостей 1 и 2 на рис. 1, интенсивности сигналов характеристического рентгеновского излучения  $L_{\alpha}$ -линии свинца, находящегося на поверхности сорбента совместно с другими тяжелыми металлами, значительно превышают интенсивности подобных сигналов для образцов, содержащих на поверхности такое же количество свинца без примесей адсорбированных других тяжелых металлов. Отмеченное явление может

быть объяснено эффектом довозбуждения характеристической  $L_{\alpha}$ -линии свинца излучением  $K_{\alpha}$ -линии кадмия [20]. Это наблюдение соответствует высказанной в работе [21] гипотезе о том, что на зависимость интенсивностей линий характеристического рентгеновского излучения тяжелых металлов от их содержания в фазе сорбента, состоящего из более легких элементов, в значительной степени влияют содержания адсорбированных на поверхности других тяжелых металлов.

Во втором случае (рис. 2), эффект довозбуждения характеристической  $K_{\alpha}$ -линии кадмия в присутствии свинца и ртути отсутствует, а разброс точек на зависимостях, видимо, обусловлен различием в абсорбционных характеристиках анализируемых проб. Это обстоятельство, безусловно, необходимо учитывать при использовании индивидуальных калибровочных графиков в сорбционно-рентгенофлуоресцентном анализе смесей элементов тяжелых металлов.

С целью практической апробации сорбционно-рентгенофлуоресцентного способа определения микроколичеств Pb, Cd и Hg с использованием силикагеля с химически привитым ПАР для их извлечения и предконцентрирования методом РФА были исследованы в зимний период воды р. Днепр (Киев, возле Московского моста) и р. Лыбидь (I образец – Киев, возле ул. Байковой, II образец - Киев, возле Московской площади). Для этого 1 л воды каждого образца пропускали через колонку с сорбентом массой 0,2 г (число анализов для каждого образца воды составляло 3), после чего образцы сорбентов с адсорбированными свинцом, кадмием и ртутью высушивали на воздухе и подвергали рентгенофлуоресцентному анализу. При этом, для расчетов пользовались не индивидуальными калибровочными графиками, а графиками, построенными в присутствии смеси свинца, ртути и кадмия, адсорбированных на поверхности модифицированного кремнезема (зависимость 2, рис.1 и 2). Результаты РФА (таблица 2) сопоставлены с данными пламенного атомно-абсорбционного определения (ААА) Pb и Cd тех же образцов воды после упаривания до 50 мл. Можно видеть, что полученные различными методами результаты анализа вод рек г. Киева, в целом, удовлетворительно коррелируют между собой. Наряду с этим следует отметить, что сорбционно-рентгенофлуоресцентный способ определения микроколичеств Pb, Cd и Hg является более точным, чувствительным и, несмотря на большое время экспозиции, экспрессным по сравнению с атомно-абсорбционным анализом.

**Таблица 2.** Сравнение результатов атомно-абсорбционного и рентгенофлуоресцентного определения Pb, Cd и Hg в водах рек Лыбидь и Днепр г. Киева

р. Днепр		р. Лыбидь, I образец		р. Лыбидь, II образец	
ААА	РФА	ААА	РФА	ААА	РФА
Содержание Pb, мкг/л					
100 ± 5	105 ± 5	23 ± 5	20 ± 2	28 ± 5	30 ± 2
Содержание Cd, мкг/л					
< 10	8 ± 2	< 10	< 2	< 10	< 2
Содержание Hg, мкг/л					
-	5 ± 2	-	4 ± 2	-	< 2

### ВЫВОДЫ

Силикагель с химически закрепленным на поверхности с помощью реакции Манниха 4-(2-пиридилазо)резорцином количественно извлекает микроколичества Pb(II), Cd(II) и Hg(II) из растворов смесей соответствующих солей с различными соотношениями начальных концентраций ионов свинца, кадмия и ртути в пределах от 1 до 100 ПДК этих металлов для питьевой воды. Показаны возможности определения малых концентраций адсорбированных элементов тяжелых металлов непосредственно в фазе адсорбента с помощью рентгенофлуоресцентной спектроскопии. При этом, индивидуальные калибровочные графики, построенные по образцам, содержащим только один элемент, в большинстве случаев не могут быть использованы в рентгенофлуоресцентном анализе адсорбентов, содержащих на поверхности ионы других адсорбированных тяжелых металлов. С учетом необходимых поправок сорбционно-рентгенофлуоресцентный способ определения микроколичеств Pb, Cd и Hg с использованием

для их предконцентрирования силикагеля с химически привитым 4-(2-пиридилазо)резорцином с успехом можно применять в анализе природных и сточных вод сложного состава.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Под ред. Лисичкина Г.В.* Химия привитых поверхностных соединений. М.: Физматлит, 2003. – 592 с.
2. *Зайцев В.Н.* Химически модифицированные кремнеземы. Киев: Киевский университет, 2005. – 240 с.
3. *Басова Е.М., Большова Т.А., Шнигун О.А., Иванов В.М.* Хроматографические методы определения металлов в виде хелатов с гетероциклическими азоосоединениями // Журн. аналит. химии. – 1993. – 48, № 7. – С. 1094–1116.
4. *Janoš P.* Reversed-phase liquid chromatography of metal chelates of 4-(2-pyridylazo)resorcinol: retention model and its verification // *Analytica Chimica Acta.* – 2000. – 414. – P 113–122.
5. *Иванов В.М., Ершова Н.И., Фигуровская В.Н.* Влияние поверхностно-активных веществ на иммобилизацию 4-(2-пиридилазо)резорцина на силохромах // Журн. аналит. химии. 2002. – Т. 57, № 10. – С. 1052–1056.
6. *Запорожец О.А., Гавер О.М., Сухан В.В.* Иммобилизация аналитических реагентов на поверхности носителей // *Успехи химии.* – 1997. – 66. – С. 702–712.
7. *Моросанова Е.И.* Нековалентно иммобилизованные на кремнеземах аналитические реагенты для концентрирования, разделения и определения неорганических и органических соединений: Автореф. дисс. доктора хим.наук: 02.00.02. / МГУ им. М.В. Ломоносова – М., 2001. – 48 с.
8. *Yusof N.A., Ahmad M.* A flow cell optosensor for determination of Co(II) based on immobilised 2-(4-pyridylazo)resorcinol in chitosan membrane by using stopped flow, flow injection analysis. // *Sensors and Actuators B: Chemical:* – 2002. – 86. – P. 127–133.
9. *Balaji T., Sasidharan M., Matsunaga H.* Naked eye detection of cadmium using inorganic-organic hybrid mesoporous material. // *Anal. Bioanal. Chem.* – 2006. – 384, N 2. – P.488–494.
10. *Forster M., Lieser K.* Bestimmung der Spurengehalte an Schwermetallen in anorganischen Salzen und in organischen Lösungsmitteln durch energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse oder flammenlose Atomabsorptionsspektrometrie nach Anreicherung an einem Celluloseaustauscher. // *Fresenius' Z. Anal. Chem.* – 1981. – 309, N 5. – P. 355–358.
11. *Liu F., Li K.A., Wu Y.S., Wang X. and Tong S.Y.* Study on preconcentration and separation of trace Pd(II) and Pt(IV) with silica gel bonded by aminopropyl-benzoylazo-1-(2-pyridylazo)-2-naphthol. // *Microchem. J.* - 1995. – Vol. 52, N 3. – P. 274–281.
12. *Tertykh V.A., Yanishpolskii V.V., Panova O.Yu.* Covalent attachment of some phenol derivatives to the silica surface by use of single-stage aminomethylation. // *J. Therm. Anal. Cal.* – 2000. – 62, N2. – P.545–549.
13. *Yanovska E.S., Glushchenko O.V., Kichkiruk O.Yu., Tertykh V.A.* Adsorption properties of silica gel with covalently bound 8-hydroxyquinoline towards toxic metal ions. // *Functional Materials.* – 2006. – 13, N 2. – P. 265–269.
14. *Yanovska E.S., Glushchenko O.V., Karmanov V.I., Kichkiruk O.Yu., Tertykh V.A.* Adsorption of toxic metal ions onto silica with covalently bound 8-hydroxyquinoline // *Adsorption Science and Technology.* – 2006. – 24, N 3. – P. 229–238.
15. *Гусева Т.В., Молчанова Я.П., Заика Е.А. и др.* Гидрохимические показатели состояния окружающей среды. Справочные материалы. М.: Эколайн, 2000. – 265 с.
16. *Пилипенко А.Т., Пилипенко Л.А., Зубенко А.И.* Органические реактивы в неорганическом анализе. К.: Наукова думка, 1994. – с. 54.
17. *Щербов Д.П., Матвеев М. А.* Аналитическая химия кадмия. М.: Наука, 1973. – 251с.
18. *Пилипенко А.Т., Арендарюк Е.Н.* Комплексообразование ртути с ди-(*n*-сульфофенил)-тиокарбазоном // *Укр. хим. журн.* – 1980. – 46, № 11. – С.1215–1218.

19. Яновская Э.С., Кузовенко В.А., Тертых В.А., Кичкирук О.Ю. Комплексообразование тяжелых металлов с 4-(2-пиридилазо)-резорцином, химически закрепленным на силикагеле // Коорд. химия. – 2007 – 33, №8. – С. 627-631.
20. Блохин М.А., Швейцер И.Г. Рентгеноспектральный справочник. М. : Знание, 1982. – 374 с.
21. Яновская Э.С., Карманов В.И., Слободяник Н.С. Особенности рентгенофлуоресцентного определения следов токсичных металлов с предварительным извлечением и концентрированием на силикагеле, химически модифицированном меркаптогруппами. // Журн аналит. химии. – 2007. – 62, № 6. С.611-615.

*Поступила в редакцию 27 июня 2008 г.*

Kharkov University Bulletin. 2008. № 820. Chemical Series. Issue 16(39). E. S. Yanovskaya, V. A. Ter-tykh, V. I. Karmanov, A. D. Dadashev, E. V. Odinet, O. Yu. Kichkiruk. Highly sensitive sorption–X-ray fluorescence determination of lead, cadmium and mercury in natural water with the use of chemically modified silica.

Adsorption properties of silica with 4–(2–pyridylazo)resorcinol chemically bound with surface via the Mannich reaction with respect to microquantities of Pb(II), Cd(II), Hg(II) ions in neutral water solutions have been studied. Possibilities of the X-ray fluorescence determination of these metal ions at their simultaneous concentrating in the adsorbent phase were investigated. Sorption–X-ray fluorescence method of determination of trace quantities of cadmium, lead and mercury in natural and technological waste waters of complicated chemical composition was elaborated.

**Keywords:** chemically modified silica, Mannich reaction, 4–(2–pyridylazo)resorcinol, X-ray fluorescence analysis, microquantities of Pb(II), Cd(II), Hg(II) ions.