

EDN: EWLHSK

УДК 543.054:543.423:546.766

Sorption Isolation of Chromium(VI) by Silica Gel Based Anionexchanger Using Mobile Dynamic Preconcentration Setup

Elena V. Borodina*,
Vladimir N. Losev and Aleksandr S. Samoilo
*Siberian Federal University
Krasnoyarsk, Russian Federation*

Received 24.07.2024, received in revised form 25.11.2024, accepted 17.02.2025

Abstract. A method for the selective preconcentration of Cr(VI) using a silica gel-based sorbent chemically modified with methyltriphenylphosphonium groups, followed by determination by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy or a test-method has been proposed. Cr(VI) is effectively removed by the sorbent in the pH range of 3.5–5.5. In this pH range, there is no sorption of Cr(III), which makes it possible to effectively separate Cr(VI) from Cr(III). When a solution containing Cr(VI) is passed through a column with a sorbent, a yellow-colored zone appears in the column, the length of which is proportional to the Cr(VI) content in the column. Cr(VI) can be quantitatively desorbed with 5 mL of 2M HCl and determined in the eluate by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. The sorbent withstands at least 20 “sorption-desorption” cycles. The efficiency of separation and the accuracy of adsorption-atomic-emission and test-determination of Cr(VI) were confirmed by “added-found” method and by analysis of water samples with chromium content determined using a certified method.

Keywords: chromium, sorption, chemically modified silica gel, ion exchange, ICP-AES, test method.

Acknowledgements. The research was supported by a grant from the Russian Science Foundation, Krasnoyarsk Regional Fund for Support of Scientific and Scientific-Technical Activities, project 23–23–10026, <https://rscf.ru/project/23–23–10026/>

Citation: Borodina E. V., Losev V. N., Samoilo A. S. Sorption Isolation of Chromium(VI) by Silica Gel Based Anionexchanger Using Mobile Dynamic Preconcentration Setup. *J. Sib. Fed. Univ. Chem.*, 2025, 18(1), 41–52.
EDN: EWLHSK



Сорбционное выделение хрома(VI) анионообменником на основе силикагеля с использованием переносной системы динамического концентрирования

Е. В. Бородина, В. Н. Лосев, А. С. Самойло
Сибирский федеральный университет
Российская Федерация, Красноярск

Аннотация. Предложен способ селективного концентрирования Cr(VI) с использованием сорбента на основе силикагеля, химически модифицированного метилтрифенилфосфониевыми группами с последующим определением методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой и тест-методом. Cr(VI) эффективно извлекается сорбентом в диапазоне pH 3,5–5,5. В данном диапазоне pH отсутствует сорбция Cr(III), что позволяет эффективно отделять Cr(VI) от Cr(III). При пропускании раствора, содержащего Cr(VI) через колонку с сорбентом, в колонке появляется окрашенная в желтый цвет зона, длина которой пропорциональна содержанию Cr(VI) в колонке. Cr(VI) количественно десорбируется 5 мл 2М HCl и определяется в элюате методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой. Сорбент выдерживает как минимум 20 циклов «сорбция-десорбция». Эффективность разделения и правильность сорбционно-атомно-эмиссионного и тест-определения Cr(VI) подтверждены методом «введено-найдено» и анализом образцов вод с содержанием хрома, установленным с использованием контрольной методики анализа.

Ключевые слова: хром, сорбция, химически модифицированный силикагель, ионный обмен, ИСП-АЭС, тест-метод.

Благодарности. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда, Красноярского краевого фонда поддержки научной и научно-технической деятельности, проект 23–23–10026, <https://rscf.ru/project/23–23–10026/>.

Цитирование: Бородина Е. В., Лосев В. Н., Самойло А. С. Сорбционное выделение хрома(VI) анионообменником на основе силикагеля с использованием переносной системы динамического концентрирования. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2025, 18(1). С. 41–52. EDN: EWLHSK

Введение

Загрязнение природных и сточных вод соединениями хрома(VI) представляет огромную опасность для живых организмов из-за его высокой токсичности. Токсичность соединений Cr(VI) значительно выше чем Cr(III) [1]. Cr(VI) может оказывать канцерогенное, мутагенное, аллергическое и общетоксическое действие [2], в то время как Cr(III) является жизненно важным микроэлементом. Поэтому необходимо контролировать не только общее содержание хрома в природных и сточных водах, но и содержание его химических форм.

Для определения общего содержания хрома в водах и других природных объектах чаще всего используют методы атомной спектроскопии и масс-спектрометрии. Эти методы обладают достаточной чувствительностью и селективностью при определении хрома, но не позволяют определять содержание его конкретных химических форм. Для определения содержания хрома(VI) этими методами его необходимо отделить от Cr(III). С использованием, например, соосаждения Cr(III) [3], экстракции [4], высокоэффективной жидкостной хроматографии [5–9], ионного обмена [10], капиллярного электрофореза [11].

Сорбция является одним из наиболее эффективных методов разделения и концентрирования. Для выделения хрома (VI) из водных растворов предложен ряд сорбентов различной природы: активные угли [12], синтетические ионообменные смолы [13–15], некоторые отходы производства, модифицированные различными функциональными группами [16–19], композитные и металлоорганические сорбенты [20, 21]. Однако многие из этих сорбентов обладают существенными недостатками, поэтому синтез и исследование новых сорбентов для эффективного разделения и концентрирования форм хрома остается актуальной задачей.

Поскольку Cr(VI) присутствует в водных растворах в основном в виде анионов (хромат- и бихромат-ионов в зависимости от кислотности и концентрации его в растворе [22, 23]), то для его выделения целесообразно использовать сорбенты, обладающие анионообменными свойствами. Чаще всего такие сорбенты содержат аминогруппы различной основности и другие N-содержащие группы. Например, предложены силикагель, иммобилизованный полимерными полиаминами [24], хитозан, модифицированный гидроксипропилиммонием [25], смола Дауэкс М 4195 с функциональными группами бис-пиколинамина [13], кремнеземы, содержащие аминопропильные группы [26, 27] и т.п.

Эффективными анионообменниками также являются сорбенты с группами четвертичных фосфониевых оснований. Например, силикагель, химически модифицированный метилтрифенилфосфониевыми группами (ТФФС), который использовали, например, для селективного выделения арсенат-иона [28]. Важным достоинством сорбента ТФФС является возможность его полной регенерации.

В настоящей работе для сорбционного выделения Cr(VI) и его отделения от Cr(III) перед его определением методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС) использовали систему динамического концентрирования, с миниколонкой, содержащей силикагель, химически модифицированный метилтрифенилфосфониевыми группами.

Экспериментальная часть

Приборы. Распределение хрома между раствором и сорбентом контролировали по анализу водной фазы методом ИСП-АЭС с использованием спектрометра iCAP 6500 Duo (Thermo Scientific, США). Операционные параметры прибора представлены в табл. S1 (в Дополнительных материалах). Для измерения pH растворов использовали иономер SevenMulti (Mettler-Toledo, Швейцария). Для прокачивания растворов использовали переносную систему динамического концентрирования, состоящую из перистальтического насоса T100-SA (LongerPump, Китай) с шестиролковой головкой YZ1515x-D (LongerPump, Китай), силиконовых трубок диаметром 1,6 мм, стеклянной мини-колонки (внутренний диаметр 3 мм, высота 10 см), запол-

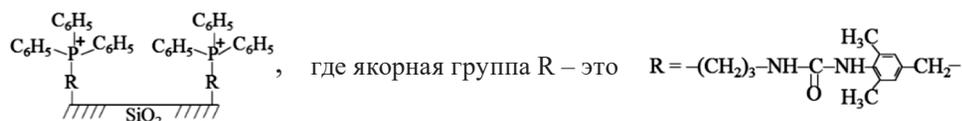
ненной сорбентом, трехходовых кранов. Схема переносной системы динамического концентрирования представлена на рис. S1. Концентрацию трифенилфосфониевых групп, закрепленных на поверхности кремнезема, определяли методом элементного анализа на анализаторе HCNS-O EA1112 (Flash, США). Термический анализ проводили на синхронном термическом анализаторе STA449 C (Netzsch, Германия) совмещенном с ИК-Фурье спектрометром Nicolet 380 с TGA/FT-IR интерфейсом для анализа газовой фазы. Данный комплекс позволяет одновременно получать данные дифференциально сканирующей калориметрии (ДСК), термогравиметрии (ТГ) и состав выделяющейся газовой фазы. Коэффициент диффузного отражения регистрировали на фотоколориметре «Пульсар» (Химавтоматика, Россия). Спектры диффузного отражения строили в координатах функция Гуревича-Кубелки-Мунка ($F(R)$) – длина волны (λ , нм). Спектры поглощения водных растворов регистрировали на спектрофотометре Lambda 35 (Perkin Elmer, США).

Реактивы. Исходные растворы Cr(VI) и Cr(III) с концентрацией 1 г/л готовили растворением точных навесок солей K_2CrO_4 и $Cr(NO_3)_3$ квалификации х.ч. (Ленреактив, Россия) в дистиллированной воде. Для построения градуировочных зависимостей при ИСП-АЭС определении хрома использовали одноэлементный стандартный раствор ионов хрома(VI) ГСО № 7114–94 (Экметс, Россия). В работе использовали растворы NaOH и HCl квалификации ос.ч. (Химреактивснаб, Россия). Кремнезем Силохром С-80 (Люминофор, Россия) (фракция 0,1–0,2 мм, удельная поверхность $80 \text{ м}^2/\text{г}$, средний диаметр пор 50 нм) был использован в качестве основы для синтеза сорбента. Синтез сорбента ТФФС проводили в соответствии с опубликованной ранее методикой [29, 30]. В качестве реальных объектов, содержащих химические формы Cr(III) и Cr(VI), использовали техногенные воды участка травления нержавеющей стали гальванического производства АО «ЭНЕКО» (Минусинск, Россия).

Методика эксперимента. Сорбцию Cr(III) и Cr(VI) в зависимости от кислотности среды и времени контакта фаз изучали в статическом режиме. Для этого в стеклянную пробирку с притертой пробкой помещали 10 мл раствора, содержащего 10 мкг Cr(III) или Cr(VI), добавляли 0,1 г сорбента ТФФС и встряхивали в течение 5–30 мин в зависимости от целей эксперимента. Раствор отделяли от сорбента декантацией и определяли в нем остаточное содержание хрома методом ИСП-АЭС. Для построения изотерм адсорбции в ряд пробирок помещали по 10 мл раствора, содержащего от 1 мг/л до 1 г/л хрома(VI) с pH 3,5–4,0, добавляли 0,1 г сорбента ТФФС, закрывали пробкой и встряхивали в течение 10 мин. Раствор от сорбента отделяли декантацией и определяли остаточное содержание хрома в растворе. При исследовании сорбции в динамическом режиме через стеклянную мини-колонку (внутренний диаметр 3 мм, высота 10 см), содержащую 0,1 г сорбента, пропускали раствор Cr(VI) (1–10 мг/л) при pH 3,5–4 со скоростью потока раствора в диапазоне от 1 до 5 мл/мин. Отбирали каждые 10 мл раствора, прошедшего через колонку, и определяли в нем содержание хрома. По полученным результатам строили динамические выходные кривые. Для десорбции хрома в динамическом режиме через стеклянную мини-колонку, содержащую 0,1 г сорбента ТФФС с сорбированным Cr(VI), пропускали 5 или 10 мл 2М HCl со скоростью потока 1 мл/мин и определяли содержание хрома в растворе после десорбции.

Результаты и обсуждение

Характеристика сорбента. По результатам элементного анализа (HCNS-анализа) концентрация привитых групп сорбента ТФФС составила 0,08 ммоль/г. Поверхность сорбента с закрепленными трифенилфосфониевыми группами можно представить следующим образом:



При нагревании образца сорбента ТФФС в диапазоне температур 25–160 °С происходит выделение воды в количестве 0,6 масс.%. При дальнейшем нагревании происходит разложение привитых на поверхности кремнезема органических соединений с выделением уксусной кислоты, аммиака и CO_2 (рис. S2б). Разложение органических соединений проходит с экзотермическим эффектом, с максимумом при 322 °С. Потеря массы сорбента ТФФС в области температур 160–700 °С, связанная с разложением функциональных групп, составляет 3,7 %, что соответствует концентрации привитых групп 0,09 ммоль/г.

Сорбция Cr(III) и Cr(VI) в статическом режиме. ТФФС имеет положительно заряженную поверхность и проявляет себя как типичный анионообменник. Максимальная степень извлечения Cr(VI) достигается в диапазоне pH 3,5–5,5 и составляет 97–99 % (рис. 1). Это связано с тем, что Cr(VI) в этих условиях в водном растворе находится в виде хромат-ионов HCrO_4^- ($\text{pK}_{\text{a}1}=0,74$), CrO_4^{2-} ($\text{pK}_{\text{a}2}=6,49$) [22].

Степень извлечения Cr(VI) при $\text{pH} < 3$ начинает снижаться, что связано с образованием нейтральных молекул хромовой кислоты, неизвлекающихся анионообменными группами.

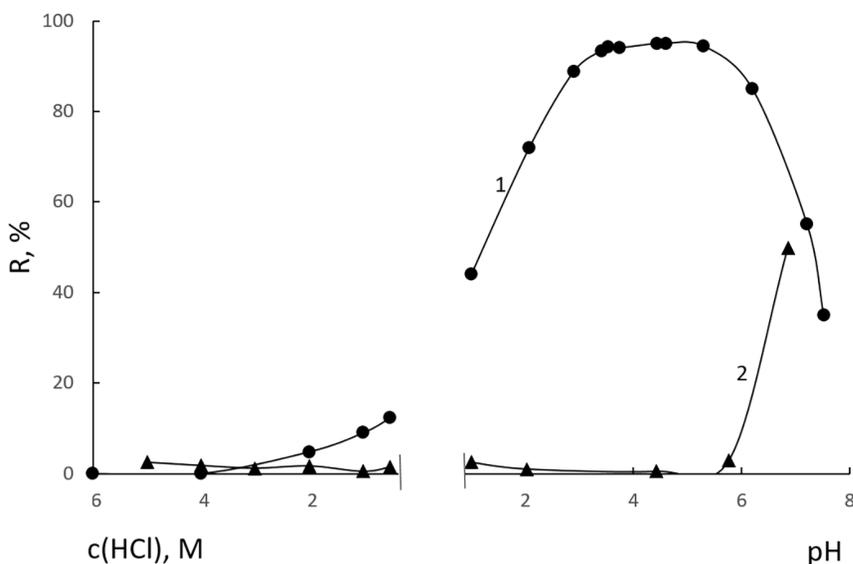


Рис. 1. Зависимость степени извлечения Cr(VI) (1) и Cr(III) (2) сорбентом ТФФС от pH и концентрации HCl: $m_{\text{сорбента}} = 0,1$ г, $C(\text{Cr}) = 1$ мкг/мл, $V_{\text{р-ра}} = 10$ мл

Fig. 1. Extraction of Cr(VI) (1) and Cr(III) (2) by TPPS sorbent vs. pH: $m_{\text{adsorbent}} = 0.1$ g, $C(\text{Cr}) = 1$ $\mu\text{g mL}^{-1}$, $V_{\text{sol}} = 10$ mL

50 %-ная сорбция Cr(VI) наблюдается при $\text{pH} \sim 1,0$, что близко к значению $\text{pK}_{\text{a}1}$ ионизации хромовой кислоты по первой ступени. Время установления сорбционного равновесия при $\text{pH} 3,5\text{--}5,5$ не превышает 10 мин.

Cr(III) находится в растворе в виде катионов и не извлекается сорбентом ТФФС. Возрастание степени извлечения Cr(III) при $\text{pH} > 6,5$ (рис. 1) связано с образованием его гидроксиокомплексов и малорастворимых гидроксидов [10]. Таким образом, сорбционным концентрированием в диапазоне $\text{pH} 3,5\text{--}5,5$ с использованием кремнезема с закрепленными на поверхности группами трифенилфосфониевого основания достигается количественное отделение Cr(VI) от Cr(III).

Изотерма сорбции Cr(VI) сорбентом ТФФС относится к L-типу, что свидетельствует о высоком сродстве сорбента к его низким концентрациям. Сорбционная емкость сорбента ТФФС по Cr(VI), определенная из горизонтального участка изотермы сорбции, составила 0,055 ммоль/г (рис. S3).

В процессе сорбции поверхность сорбента окрашивается в желтый цвет, соответствующий окраске хромат-ионов в водном растворе. Спектр диффузного отражения окрашенного сорбента в видимой области имеет максимум при 440 нм. Форма спектра диффузного отражения совпадает со спектром поглощения водного раствора хромат-иона (рис. S4), имеющего интенсивную полосу поглощения с максимумом при 372 нм и полосу поглощения меньшей интенсивности с максимумом при 440 нм. Неизменность спектроскопических характеристик хромат-иона в водном растворе и на поверхности сорбента подтверждает ионообменный механизм сорбции.

Сорбция Cr(VI) в динамическом режиме. Динамический режим сорбции позволяет увеличить степень извлечения и коэффициенты концентрирования целевых компонентов из раствора. Поскольку сорбционная емкость навески сорбента ТФФС, находящегося в мини-колонке, ограничена, то объем раствора, из которого достигается количественное извлечение Cr(VI), зависит от его концентрации. При концентрации Cr(VI) 2 мкг/мл объем раствора, из которого достигается его количественное извлечение, равен 125 мл, при увеличении концентрации Cr(VI) в растворе до 5 мкг/мл и далее до 10 мкг/мл объем раствора уменьшается до 50 и 25 мл соответственно (рис. S5).

Увеличение скорости пропускания раствора от 1 до 2 и далее до 5 мл/мин приводит к размыванию фронта сорбции и уменьшению объема раствора, из которого достигается количественное извлечение Cr(VI). При скорости потока 1 мл/мин емкость колонки до проскока составляет 250 мкг Cr(VI), что соответствует 0,048 ммоль/г. Полная динамическая емкость сорбента ТФФС составила 0,06 ммоль/г.

Влияние сопутствующих ионов на сорбционное извлечение Cr(VI). На сорбционное концентрирование Cr(VI) будут оказывать влияние различные отрицательно заряженные ионы (анионы), присутствующие в природных и техногенных водах и способные извлекаться кремнеземом с группами четвертичного фосфониевого основания. Влияния анионов (хлоридов, гидрокарбонатов, нитратов и сульфатов) определяли в динамическом режиме в бинарных растворах, содержащих 5 мкг/мл Cr(VI) и 5–100 мг/л сопутствующего аниона при скорости потока раствора 1 мл/мин. На извлечение Cr(VI) сорбентом ТФФС не влияют однозарядные анионы с концентрацией 5 и 10 мг/л. Присутствие хлорид-иона с концентрацией 40 мг/л и сульфат-

иона с концентрацией 5 мг/л снижает динамическую емкость сорбента ТФФС по отношению к Cr(VI) до точки проскока в три раза. Таким образом, сорбент ТФФС проявляет достаточно высокую селективность к Cr(VI) в присутствии посторонних ионов и может быть использован для его селективного выделения.

Десорбция Cr(VI). Десорбцию Cr(VI) проводили в динамическом режиме пропусканием через мини-колонку, содержащую 10 мкг Cr(VI), 2, 5 или 10 мл 2М HCl или HNO₃, со скоростью потока раствора 1 мл/мин. В прошедшем через мини-колонку десорбирующем растворе определяли хром методом ИСП-АЭС. При использовании в качестве десорбирующего раствора 2 мл 2М HCl или HNO₃ степень десорбции ($R_{\text{дес}}$) Cr(VI) не превышает 80–85 %. Количественная десорбция (> 98 %) достигается при пропускании 5 и 10 мл 2М HCl или HNO₃ и не зависит от природы кислоты (табл. S2).

При использовании для анализа 100 мл исходного раствора пробы и 5 мл десорбирующего раствора коэффициент концентрирования Cr(VI) составил 20. Сорбент ТФФС пригоден для многократного применения. Емкость сорбента не снижается как минимум после 20 циклов «сорбция-десорбция».

Тест-метод определения Cr(VI). При пропускании раствора Cr(VI) через стеклянную мини-колонку, заполненную сорбентом ТФФС, наблюдается окрашивание верхнего слоя сорбента в желтый цвет, характерный для хромат-иона. Длина окрашенного слоя пропорциональна количеству сорбированного Cr(VI) (рис. 2). Данный эффект использован для разработки методики тест-определения содержания Cr(VI) в варианте индикаторных трубок.

Зависимость длины окрашенной зоны от содержания Cr(VI) в колонке описывается уравнением $l = 0,224q$ ($R^2 = 0,9969$), где l – длина окрашенной зоны (мм), а q – количество сорбированного Cr(VI) (мкг). Минимальная измеряемая длина окрашенной зоны равна 1 мм, что

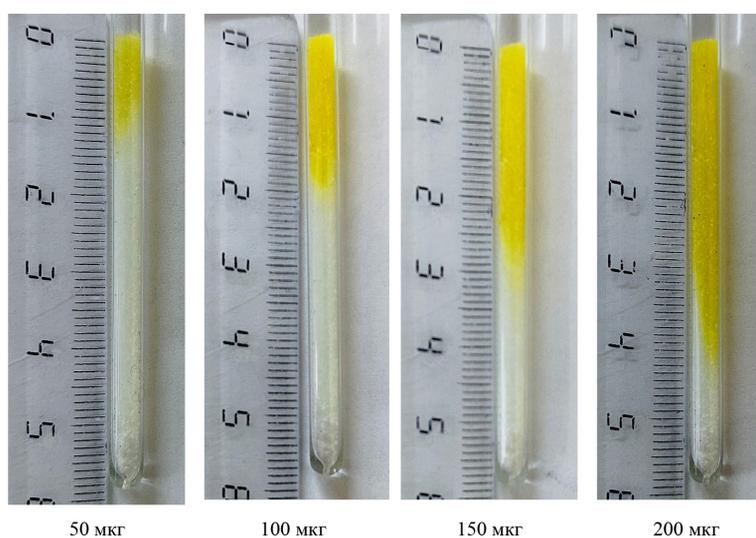


Рис. 2. Зависимость длины окрашенной зоны от содержания Cr(VI): $m_{\text{сорбента}} = 0,1$ г, $c(\text{Cr}) = 5$ мкг/мл, скорость потока = 1 мл/мин, pH = 3,5

Fig. 2. The length of the colored zone vs. Cr(VI) content: $m_{\text{adsorbent}} = 0.1$ g, $c(\text{Cr}) = 5$ $\mu\text{g mL}^{-1}$, solution flow rate of 1 mL min^{-1} , pH = 3.5)

соответствует 4,5 мкг Cr(VI) в колонке и при использовании 100 мл исходного раствора минимальная определяемая концентрация по данной тест-методике составляет 0,045 мг/л.

Определение Cr(VI) в технологических растворах. В качестве реальных объектов, содержащих одновременно Cr(VI) и Cr(III), использовали промывные и сточные воды участка пассивации нержавеющей стали гальванического производства ОАО «ЭНЕКО» (г. Минусинск, Россия). После процедуры пассивации в растворе бихромата калия в серной кислоте стальные изделия промываются последовательно в трех ваннах проточной умягченной водой, в которую попадают Cr(VI) и Cr(III). Далее промывные воды попадают в коллектор и далее в накопительную емкость сточных вод для последующей нейтрализации.

Аликвоту (2 мл) анализируемой промывной или сточной воды разбавляли деионизованной водой до 50 мл, доводили до pH 3,5 и пропускали через мини-колонку со скоростью потока раствора 1 мл/мин. Направление потоков растворов регулировали с помощью трехходового крана. Сначала через колонку пропускали анализируемый раствор, а затем кран переключали на подачу десорбирующего раствора со скоростью 1 мл/мин. Для десорбции использовали 5 мл 2 М HCl. Содержание хрома в десорбирующих растворах определяли методом ИСП-АЭС. Результаты определения Cr(VI) по предлагаемой методике были сопоставлены с результатами, полученными по методикам, утвержденным нормативными документами РФ (табл. 1). Или

Таблица 1. Результаты определения хрома в технологических растворах сорбционно-атомно-эмиссионным, тест-методом и аттестованным методом

Table 1. The results of Cr(VI) determination in technological solutions using sorption-atomic-emission method, test-method and state certified methods

Образец	Общее содержание хрома (ИСП-АЭС), мг/л	Найдено Cr(VI), мг/л		Найдено аттестованным [31] методом*, мг/л	
		сорбционно-атомно-эмиссионным методом	тест-методом	Cr(VI)	Cr(III)
Промывная вода 1	25.7 ± 1.1	15,6 ± 0,5	16 ± 2	15.5 ± 0.7	10.2 ± 0.6
Промывная вода 2	9.9 ± 0.3	5,2 ± 0,3	7 ± 2	5.3 ± 0.3	4.5 ± 0.5
Промывная вода 3	5.5 ± 0.2	1,2 ± 0,1	-	1.0 ± 0.1	4.5 ± 0.2
Сточная вода 1	1.93 ± 0.07	0,98 ± 0,06	-	1.1 ± 0.1	1.1 ± 0.1
Сточная вода 2	0.54 ± 0.07	0,07 ± 0,01	-	0.06 ± 0.01	0.5 ± 0.1

*Определено фотометрическим методом по методике ГОСТ 31956–2012.

при помощи линейки измеряли длину окрашенной зоны в мини-колонке, а содержание хрома находили с использованием градуировочной зависимости.

Как видно из таблицы, предложенный сорбент и переносная система динамического концентрирования позволяют проводить селективное выделение Cr(VI) и его последующее определение в десорбирующих растворах с использованием атомно-эмиссионного метода либо тест-метода. Полученные результаты характеризуются высокой правильностью и воспроизводимостью.

Заключение

Предложена методика селективного выделения и концентрирования Cr(VI), отделения его от Cr(III) с использованием переносной системы динамического концентрирования и кремнезема, химически модифицированного трифенилфосфониевыми группами. Сорбент может быть использован для концентрирования Cr(VI) многократно (не менее 20 раз) без потери своих свойств. Коэффициент концентрирования составляет 20 при использовании 100 мл анализируемого раствора. Также предложен тест-метод оценки высоких содержаний Cr(VI) в водных растворах с минимальной определяемой концентрацией 0,045 мг/л при использовании для тест-определения 100 мл пробы. Тест-метод может быть использован для установления качества воды для водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования, предельно допустимая концентрация Cr(VI) в которых составляет 0,05 мг/л (ГН 2.2.5.1315). Предложенная в работе переносная система динамического концентрирования проста в использовании, ее можно применять в полевых условиях, исключив тем самым транспортировку больших объемов проб, а квалификация оператора не требует специального химического образования.

Дополнительные материалы / Application



Список литературы / References

- [1] Nriagu J. O., Nieboer E. *Chromium in the Natural and Human Environment*. New York: Wiley, 1988. 571 p.
- [2] Hartwig A., Arand M., Epe B., Guth S., Jahnke G., Lampen A., Martus H.-J., Monien B., Rietjens I. M. C. M., Schmitz-Spanke S., Schriever-Schwemmer G., Steinberg P., Eisenbrand G. Mode of action-based risk assessment of genotoxic carcinogens. *Archives of Toxicology* 2020, 94 (6), 1787–1877. DOI: 10.1007/s00204–020–02733–2.
- [3] Thakur R., Tarafder P. K., Jha R. R. An evolved GFAAS method for trace and ultratrace determination of Cr(III) and Cr(VI) in water and wastewater: speciation of chromium. *Atomic Spectroscopy* 2018, 39 (3), 126–136. DOI: 10.46770/AS.2018.03.006.
- [4] Srivastava R. R., Ilyas S., Kim H., Tri N. L. M., Hassan N., Mudassir M., Talib N. Liquid-liquid extraction and reductive stripping of chromium to valorize industrial effluent. *JOM* 2020, 72 (2), 839–846. DOI: 10.1007/s11837–019–03948–0.
- [5] Sadeghi S., Moghaddam A. Z. A new method for separation and determination of Cr(III) and Cr(VI) in water samples by high-performance liquid chromatography based on anion exchange stationary phase of ionic liquid modified silica. *Environmental Monitoring and Assessment* 2015, 187, article number 725. DOI: 10.1007/s10661–015–4928–1.
- [6] Lesniewska B., Godlewska-Zylikiewicz B. Speciation of chromium in alkaline soil extracts by an ion-pair reversed phase HPLC–ICP MS method. *Molecules* 2019, 24, article number 1172. DOI: 10.3390/molecules24061172.

[7] Jia X., Gong D., Xu B., Chi Q., Zhang X. Development of the novel, fast, sensitive method for chromium speciation in wastewater based on an organic polymer as solid phase extraction material combined with HPLC–ICP-MS. *Talanta* 2016, 147, 155–161. DOI: 10.1016/j.talanta.2015.09.047.

[8] Sharma Y.C., Upadhyay S.N., Weng C.H. Studies on an economically viable remediation of chromium rich waters and wastewaters by PTPS fly ash. *Colloids and Surfaces* 2008, 317, 222–228. DOI: 10.1016/j.talanta.2020.121150.

[9] Bernar A.J., Kingan R.A., Jones W.T. Comparison of standard and reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry in the determination of chromium and selenium species by HPLC–ICP-MS. *Analytica Chimica Acta* 2009, 632, 27–34. DOI: 10.1016/j.aca.2008.10.050.

[10] Barnowski C., Jakubowski N., Stuewer D., Broekaert J.A.C. Speciation of chromium by direct coupling of ion exchange chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 1997, 12, 1155–1161. DOI: 10.1039/a702120h.

[11] Chen Y., Chen J., Xi Z., Yang G., Wu Z., Li J., Fu F. Simultaneous analysis of Cr(III), Cr(VI), and chromium picolinate in foods using capillary electrophoresis inductively coupled plasma mass spectrometry. *Electrophoresis* 2015, 36, 1208–1215. DOI: 10.1002/elps.201500015.

[12] Веденяпина М.Д., Курмышева А.Ю., Кулайшин С.А., Кряжев Ю.Г. Адсорбция некоторых тяжелых металлов на активированных углях (обзор). *Химия твердого топлива* 2021, 2, 18–41. [Vedenyapina M.D., Kurmysheva A. Yu., Kulaishin SA., Kryazhev Yu. G. Adsorption of some heavy metals on activated carbons (review). *Chemistry of solid fuel* 2021, 2, 18–41 (In Russ.)] DOI: 10.31857/S0023117721020092.

[13] Saygi K.O., Tusen M., Soylak M., Elci L. Chromium speciation by solid phase extraction on Dowex M 4195 chelating resin and determination by atomic absorption spectrometry. *Journal of Hazardous Materials* 2008, 153, 1009–1014. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.09.051.

[14] Dođutan M., Filik H., Tor İ. Preconcentration and speciation of chromium using a melamine based polymeric sequestering succinic acid resin: its application for Cr(VI) and Cr(III) determination in wastewater. *Talanta* 2003, 59(5), 1053–1060. DOI: 10.1016/S0039–9140(03)00002-X.

[15] Demirata B. Speciation of Cr(III) and Cr(VI) by Means of Melamine-Urea-Formaldehyde Resin and FAAS. *Microchimica Acta* 2001, 136, 143–146. DOI: 10.1007/s006040170044.

[16] Головина В.В., Еремина А.О., Соболев А.А., Чесноков Н.В. Извлечение хрома из водных растворов пористыми материалами на основе отходов лесозаготовки местного древесного сырья (кора и щепа). *Журнал Сибирского федерального университета. Химия* 2017, 10(2), 186–205 [Golovina V.V., Eremina A.O., Sobolev A.A., Chesnokov N.V. Removal of chromium from aqueous solutions porous materials based on local forest waste wood raw materials (bark and chips). *Journal of Siberian Federal University. Chemistry* 2017, 10 (2), 186–205 (In Russ.)] DOI:10.17516/1998–2836–0017.

[17] Федотов А.А., Руденко Е.Ю. Получение адсорбентов из подсолнечной лузги для удаления хрома (VI) из сточных вод. *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология* 2022, 12(4), 506–513 [Fedotov A.A., Rudenko E. Yu. Obtaining adsorbents from sunflower beam to remove chromium (VI) from wastewater. *Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology* 2022, 12(4), 506–513 (In Russ.)] DOI: 10.21285/2227–2925–2022–12–4–506–513.

[18] Sharma Yu.C., Upadhyay S.N., Weng C.H. Studies on an economically viable remediation of chromium rich waters and wastewaters by PTPS fly ash. *Colloids and Surfaces* 2008, 317(1–3), 222–228. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2007.10.015.

[19] Lia Y., Hu J., Li Y., Wei H.-P., Li X.-Sh., Zhang X.-H., Chen Sh.-M., Chen X.-Q. Synthesis of polyethyleneimine capped carbon dots for Preconcentration and slurry sampling analysis of trace chromium in environmental water samples. *Talanta* 2015, 13, 16–23. DOI: 10.1016/j.talanta.2014.11.001.

[20] Atia A. A. Adsorption of chromate and molybdate by cetylpyridinium bentonite. *Applied Clay Science* 2008, 41(1–2), 73–84. DOI: 10.1016/j.clay.2007.09.011.

[21] Филиппов Д. В., Фуфаева В. А., Шепелев М. В. Сорбция ионов тяжелых металлов из водных растворов мезопористым 2-этилимидазолатом никеля. *Журнал неорганической химии* 2022, 67(3), 397–402 [Filippov D. V., Fufaeva V. A., Shepelev M. V. Sorption of Heavy-Metal Ions from Aqueous Solutions by Mesoporous Nickel 2-Ethylimidazolate. *Russian Journal of Inorganic Chemistry* 2022, 67(3), 397–402 (In Russ.)] DOI: 10.31857/S0044457X22030084.

[22] Sperling M., Xu S., Welz B. Determination of chromium(III) and chromium(VI) in water using flow injection on-line preconcentration with selective adsorption on activated alumina and flame atomic absorption spectrometric detection. *Analytical Chemistry* 1992, 64, 3101–3108. DOI: 10.1021/ac00048a007.

[23] Szabó M., Kalmár J., Ditrói T., Bellér G., Lente G., Simic N., Fábrián I. Equilibria and kinetics of chromium(VI) speciation in aqueous solution – a comprehensive study from pH 2 to 11. *Inorganica Chimica Acta* 2018, 472, 295–301. DOI: 10.1016/j.ica.2017.05.038.

[24] Losev V. N., Didukh-Shadrina S. L., Orobyeva A. S., Metelitsa S. I., Samoilo A. S., Zhizhaev A. M., Trofimchuk A. K. Effective separation of chromium species in technological solutions using amino-immobilized silica prior to their determination. *Journal of Hazardous Materials* 2021, 407, article number 124383. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.124383.

[25] Dai J., Ren F. L., Tao C. Y. Adsorption of Cr(VI) and Speciation of Cr(VI) and Cr(III) in aqueous Solution Using Chemically Modified Chitosan. *International Journal of Environmental Research and Public Health* 2012, 9, 1757–1770. DOI: 10.3390/ijerph9051757.

[26] Kim M., Stripeikis J., Tudino M. Flow injection solid phase extraction electrothermal atomic absorption spectrometry for the determination of Cr(VI) by selective separation and Preconcentration on a lab-made hybrid mesoporous solid microcolumn. *Spectrochimica Acta. Part B* 2009, 64, 500–505. DOI: 10.1016/j.sab.2009.01.006.

[27] Wang Z., Fang D. M., Li Q., Zhang L. X., Qian R., Zhu Y., Qu H. Y., Du Y. P. Modified mesoporous silica materials for on-line separation and preconcentration of hexavalent chromium using a microcolumn coupled with flame atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta* 2012, 725, 81–86. DOI: 10.1016/j.aca.2012.03.005.

[28] Бородина Е. В., Дидух-Шадрина С. Л., Лосев В. Н., Трофимчук А. К. Сорбционное разделение мышьяка(III) и мышьяка(V) с помощью функционализированных силикагелей. *Журнал Сибирского федерального университета. Химия* 2021, 14(4), 477–488 [Borodina E. V., Didukh-Shadrina S. L., Losev V. N., Trofimchuk A. K. Adsorption separation of arsenic(III) and arsenic(V) using functionalized silica gels. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry* 2021, 14(4), 477–488 (In Russ.)]. DOI: 10.17516/1998–2836–0256.

[29] Рунов В. К., Степанова Т. В., Пуховская В. М., Трофимчук А. К., Кузьмин Н. М. Сорбция хлоридных комплексов платиновых металлов и золота анионообменниками на основе кремнезема. *Журнал аналитической химии* 1993, 48 (11), 43–49. [Runov V. K., Stepanova T. V., Pukhovskaia V. M., Trofimchuk A. K., Kuz'min N. M. Sorption of chloride complexes of platinum

metals and gold by anion exchangers based on silica. *Journal of Analytical Chemistry* 1993, 48 (11), 43–49 (In Russ.)]

[30] Трофимчук А.К., Жукова Л.Н., Тряшин А.С., Брускина И.М., Чернова Н.А. Синтез и кислотно-основные свойства силикагелей с привитыми молекулами N-бензоил-N'-пропилтиомочевина. *Доклады АН УССР. Серия Б. Геол. химия и биол. науки* 1989, 11, 51–53. [Trofimchuk A. K., Zhukova L. N., Triashin A. S., Bruskina I. M., Chernova N. A. Synthesis and acid-base properties of silica gels with grafted N-benzoyl- N'-propylthiourea molecules. *Reports of the Academy of Sciences of the Ukrainian SSR. Series B. Geol. chemistry and biol. Science* 1989, 11, 51–53 (In Russ.)]

[31] Вода. Методы определения содержания хрома (VI) и общего хрома: межгосударственный стандарт ГОСТ 31956–2012. М.: Стандартинформ, 2014 [Water. Methods for determination of chromium (VI) and total chromium content: interstate standard GOST 31956–2012. Moscow, 2014].