Федеральное государственное автономное учреждение высшего образования «Сибирский федеральный университет»

На правах рукописи

Оробьёва Анастасия Сергеевна

РАЗДЕЛЕНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ФОРМ ХРОМА, МЫШЬЯКА И СЕЛЕНА В ВОДАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КРЕМНЕЗЕМА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИАМИНАМИ

1.4.2. Аналитическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

> Научный руководитель: доктор химических наук, профессор Лосев Владимир Николаевич

Красноярск 2023

оглавление

Введение	5
Глава 1 Литературный обзор	13
1.1 Формы нахождения хрома, мышьяка и селена в окружающей	
среде	13
1.2.Разделение и определение химических форм хрома	19
1.3 Разделение и определение химических форм мышьяка в растворах	26
1.4 Определение неорганических форм селена в водах	33
Заключение из литературного обзора	38
Глава 2 Экспериментальная часть	40
2.1 Исходные вещества	40
2.2 Приборы и оборудование	42
2.3 Методика эксперимента	46
2.3.1 Модифицирование поверхности кремнезема полиаминами в	
статическом и динамическом режимах	46
2.3.2 Исследование степени извлечения полиаминов кремнеземом	46
2.3.3 Определение олигомерного состава ПГМГ и ПДДГ методом	
капиллярного электрофореза	47
2.3.4 Определение устойчивости закрепления полиаминов на поверхности	
кремнезема в растворах неорганических кислот и солевых	
растворах	48
2.3.5 Закрепление сульфопроизводных органических реагентов на	
поверхности аминированного кремнезема	49
2.3.6 Изучение сорбции ионов металлов на модифицированном	
полиаминами и сульфопроизводными органических реагентов кремнеземе	
в статическом и динамическом режимах	49
2.3.7 Построение изотерм сорбции	50
2.3.8 Изучение селективности сорбционного концентрирования	
химических форм хрома, мышьяка и селена модифицированным	

2.3.9 Изучение десорбции с поверхности сорбентов в статическом и динамическом режимахГлава 3 Закономерности модифицирования поверхности кремнезема	
динамическом режимах Глава 3 Закономерности модифицирования поверхности кремнезема	
Глава 3 Закономерности модифицирования поверхности кремнезема	52
полиаминами. Характеристики модифицированного	
кремнезема	53
3.1 Зависимость степени извлечения полиаминов кремнеземом от рН	53
3.2 Исследование сорбции полигуанидинов на поверхности кремнезема	
методом капиллярного электрофореза	57
3.3 Устойчивость закрепления полиаминов на поверхности кремнезема	61
3.4 Исследование физико-химических характеристик модифицированного	
полиаминами кремнезема	62
3.4.1 ТГА-ДСК анализ	62
3.4.2 CHN-анализ	65
3.4.3 Рентгенофазовый анализ	65
3.4.4 Анализ модифицированных кремнезёмов методом ИК-Фурье-	
3.4.4 Анализ модифицированных кремнезёмов методом ИК-Фурье- спектрометрии	66
 3.4.4 Анализ модифицированных кремнезёмов методом ИК-Фурье- спектрометрии. 3.4.5 Анализ модифицированных кремнезёмов методом сканирующей 	66
 3.4.4 Анализ модифицированных кремнезёмов методом ИК-Фурье- спектрометрии	66 67
 3.4.4 Анализ модифицированных кремнезёмов методом ИК-Фурье- спектрометрии	66 67
 3.4.4 Анализ модифицированных кремнезёмов методом ИК-Фурье- спектрометрии. 3.4.5 Анализ модифицированных кремнезёмов методом сканирующей электронной спектрометрии. Глава 4 Сорбционное концентрирование форм хрома, мышьяка и селена модифицированным кремнеземом. 	66 67 69
 3.4.4 Анализ модифицированных кремнезёмов методом ИК-Фурье- спектрометрии. 3.4.5 Анализ модифицированных кремнезёмов методом сканирующей электронной спектрометрии. Глава 4 Сорбционное концентрирование форм хрома, мышьяка и селена модифицированным кремнеземом. 4.1 Сорбционное концентрирование Cr(VI) и Cr(III), As(V) и As(III), 	66 67 69
 3.4.4 Анализ модифицированных кремнезёмов методом ИК-Фурье- спектрометрии. 3.4.5 Анализ модифицированных кремнезёмов методом сканирующей электронной спектрометрии. Глава 4 Сорбционное концентрирование форм хрома, мышьяка и селена модифицированным кремнеземом. 4.1 Сорбционное концентрирование Cr(VI) и Cr(III), As(V) и As(III), Se(VI) и Se(IV) кремнеземом, модифицированным полиаминами, в 	66 67 69
 3.4.4 Анализ модифицированных кремнезёмов методом ИК-Фурье- спектрометрии	66 67 69 69
 3.4.4 Анализ модифицированных кремнезёмов методом ИК-Фурье- спектрометрии	66 67 69 69
 3.4.4 Анализ модифицированных кремнезёмов методом ИК-Фурье- спектрометрии	 66 67 69 69 79
 3.4.4 Анализ модифицированных кремнезёмов методом ИК-Фурье- спектрометрии	66 67 69 79
 3.4.4 Анализ модифицированных кремнезёмов методом ИК-Фурье- спектрометрии	 66 67 69 69 79 80
 3.4.4 Анализ модифицированных кремнезёмов методом ИК-Фурье- спектрометрии	 66 67 69 69 79 80

полиаминами кремнеземом	82
4.2.3 Сорбция Se(IV) и As(III) кремнеземом, химически	
модифицированным серосодержащими функциональными группами	85
4.3 Динамическое концентрирование Cr(VI) и Cr(III), As(V) и As(III),	
Se(VI) и Se(IV) модифицированными кремнеземами	90
4.3.1 Динамическое концентрирование Cr(VI), As(V) и Se(VI)	
кремнеземом, модифицированным полиаминами	90
4.3.2 Динамическое концентрирование Cr(III) кремнеземом,	
последовательно модифицированным полиаминами и Арсеназо І	97
4.3.3 Динамическое концентрирование мышьяка(III) в виде комплекса с	
унитиолом на кремнеземе, модифицированном полиаминами	98
4.3.4 Динамическое концентрирование Se(IV) кремнеземом, химически	
модифицированным серосодержащими группами	99
4.3.5 Динамическое концентрирование Se(IV) в виде 4,5-пиазоселенола	
кремнеземом С16	100
Глава 5 Сорбционно-спектрометрическое определение химических форм	
хрома, мышьяка и селена	102
5.1 Сорбционно-атомно-эмиссионное и сорбционно-масс-	
спектрометрическое определение химических форм хрома	102
5.2 Сорбционно-спектрометрическое определение химических форм	
мышьяка	111
5.3 Сорбционно-масс-спектрометрическое определение химических форм	
селена	123
5.4 Сорбционно-люминесцентное определение Se(IV) и сорбционно-масс-	
спектрометрическое определение Se(VI)	131
Заключение	134
Выводы	136
Список литературы	138

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Определение форм химических элементов в объектах окружающей среды является одной из задач современной аналитической химии и представляет интерес для геохимии, химии окружающей среды и промышленной экологии, в том числе для установления путей их поступления в окружающую среду и оказываемого влияния на здоровье населения.

Такие химические элементы, как хром, мышьяк, селен в природных водах могут находиться в различных неорганических или органических соединениях в различных степенях окисления – Cr(III) и Cr(VI), As(III) и As(V), Se(IV) и Se(VI) - которые оказывают различное воздействие на живые организмы. Хром более токсичен в степени окисления +6, чем в степени окисления +3, а мышьяк и селен наоборот обладают более токсичными свойствами в низших (As(III) и Se(IV)) степенях окисления.

Хром в окружающую среду попадает преимущественно с промывными и сточными водами гальванических производств, содержащих одновременно Cr(VI) и Cr(III). В природные воды мышьяк и селен поступают в результате окислительного растворения горных пород, в первую очередь арсенопирита, под действием кислорода воздуха и влаги. Значительные количества мышьяка поступают в водные объекты со сточными водами производств пестицидов и гербицидов, кожевенных заводов, обогатительных фабрик. В поверхностных водах под действием кислорода воздуха и света происходит окисление As(III) до As(V) и Se(IV) до Se(VI).

Решение проблемы выделения, разделения и концентрирования форм токсичных химических элементов из природных вод достигается сорбционным методом с применением различных материалов с функциональными группами, селективными к определенной форме химического элемента. Кроме того, разработка методик определения форм химических элементов, сочетающих их предварительное динамическое сорбционное разделение и концентрирование с последующим элемент-селективным детектированием, способствует повышению степени гибридизации сорбционно-атомно-спектрометрических методов анализа.

Степень разработанности темы исследования

Задача определения элементного состава природных и промышленных объектов различного вещественного состава и агрегатного состояния С использованием современных спектрометрических методов в настоящее время в основном решена. Спектрометрические методы, например, пламенная И электротермическая атомно-абсорбционная спектрометрия, атомно-эмиссионная и масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой позволяют определять общее содержание элементов. Для решения одной их задач современной аналитической химии - определения форм химических элементов - необходимо ИХ разделения перед последующим осуществление спектрометрическим определением. Одним из эффективных методов разделения форм химических элементов является сорбционный. Существование хрома(VI), мышьяка(V) и виде анионов, селена(VI) В водных растворах в послужило причиной использования сорбентов с анионообменными группами для их отделения от хрома(III), мышьяка(III) и селена(IV). В этой связи перспективными для их концентрирования могут быть кремнеземы, нековалентно модифицированные сорбентов полимерными полиаминами. Синтез отличается простотой многоцентровости взаимодействия выполнения, а за счет закрепление полиаминов на поверхности кремнеземов характеризуется высокой прочностью, что позволяет использовать данные сорбенты для выделения анионных форм элементов ИЗ слабокислых растворов. Для концентрирования хрома(III), мышьяка(III) и селена(IV) могут использоваться сорбенты на основе кремнезема, последовательно модифицированного полиаминами и сульфопроизводными комплексообразующих реагентов, или проведение сорбции анионных комплексов данных элементов с органическими реагентами из растворов на кремнеземе, модифицированном полиамианами.

Цель и задачи работы

Цель работы – разработка методик разделения, концентрирования и определения химических форм хрома, мышьяка и селена с использованием кремнезема, модифицированного полимерными полиаминами.

В соответствии с поставленной целью решались следующие задачи:

Синтез и исследование физико-химических характеристик кремнезема, модифицированного полиаминами.

Определение оптимальных условий сорбционного разделения Cr(VI) и Cr(III), As(V) и As(III), Se(VI) и Se(IV).

Выбор способа концентрирования Cr(III), As(III) и Se(IV) с применением комплексообразующих реагентов, в том числе закрепленных на поверхности кремнезема.

Определение условий десорбции форм хрома, мышьяка, селена.

Разработка методик сорбционно-атомно-эмиссионного и сорбционно-массспектрометрического определения форм хрома, мышьяка, селена в техногенных и природных водах.

Научная новизна работы

Впервые для разделения химических форм хрома, мышьяка и селена предложены сорбенты на основе кремнезема, нековалентно модифицированного полимерными полиаминам, позволяющие осуществить количественное сорбционное отделение Cr(VI) от Cr(III), As(V) от As(III) и Se(VI) от Se(IV) в диапазоне pH 2 - 6.

Для последующего выделения и концентрирования Cr(III) предложен кремнезем, последовательно модифицированным полиаминами и Арсеназо I; для концентрирования As(III) предложено использовать его сорбцию в виде комплекса с унитиолом модифиированным полиаминами кремнеземом. Для предварительного отделения Se(IV) от Se(VI) предложено использовать кремнезем, химически модифицированный серосодержащими группами, или сорбцию Se(IV) в виде 4,5-пиазоселенола на обращенно-фазовом сорбенте с последующей сорбцией Se(VI) на модифицированном полиаминами кремнеземе.

Определены оптимальные условия концентрирования форм хрома, мышьяка и селена, в том числе в виде комплексов с унитиолом, и их последующего элюирования с поверхности сорбентов.

Для последовательного сорбционного разделения и концентрирования форм одного элемента в динамическом режиме предложена двухколоночная система, позволяющая, в том числе, провести их раздельную десорбцию.

Теоретическая и практическая значимость работы

Для разделения и определения форм химических элементов предложены сорбенты на основе кремнезема, нековалентно модифицированного полимерными Предложен алгоритм исследования физико-химических полиаминами. И аналитических характеристик данных сорбентов. Исследование закономерностей сорбции полиаминов различной природы и молекулярной массы на поверхности кремнезема позволяет оценить эффективность их закрепления и определить необходимые размеры полимерных молекул для получения устойчивых аминированных кремнеземов. Выявленные закономерности по влиянию природы закрепленного полиамина на извлечение химических форм элементов позволяют предсказывать оптимальные условия их концентрирования.

Предложены варианты разделения анионной и катионной форм элемента (хром); разделения форм элементов в виде анионов кислот различной силы (мышьяк и селен) с использованием модифицированного полиаминами кремнезема.

С использованием двухколоночной системы последовательного разделения и концентрирования форм химических элементов разработаны методики сорбционно-атомно-эмиссионного и сорбционно-масс-спектрометрического определения Cr(VI) и Cr(III) в промывных и сточных водах гальванического производства, As(V) и As(III), Se(VI) и Se(IV) в природных водах.

Предложены рекомендации по использованию сорбентов на основе кремнезема, модифицированного полиаминами, для разделения и концентрирования различных химических элементов в зависимости от форм их нахождения в растворах.

Методология и методы диссертационного исследования

Методология включает исследование модифицирования поверхности кремнезема полимерными полиаминами, определения устойчивости закрепления полиаминов на поверхности кремнезема, определения характеристик сорбентов методами электронной микроскопии, ИК-спектрометрии, дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии, элементного анализа. Для определения оптимальных условий сорбционного концентрирования хрома(VI), мышьяка(V), селена(VI) и их отделения от хрома(III), мышьяка(III) и селена(IV) исследована их сорбция в статическом режиме. После отделения хрома(VI), мышьяка(V), селена(VI) проведены исследования по определению оптимальных условий концентрирования хрома(III) кремнеземом, последовательно модифицированным полимерными полиаминами и Арсеназо I, мышьяка(III) и селена(IV) в виде комплексов с унитиолом кремнеземом, модифицированным полиаминами и кремнеземом, химически модифицированными серосодержащими группами. Проведено исследование сорбционного концентрирования хрома(VI), мышьяка(V), селена(VI) и их отделения от хрома(III), мышьяка(III) и селена(IV) в динамическом режиме в зависимости от природы закрепленного полиамина, скорости потока раствора и концентрации извлекаемого иона элемента.

Для определения распределения форм химических элементов между водными растворами и сорбентами использовали атомно-эмиссионную и массспектрометрию с индуктивно связанной плазмой.

Положения, выносимые на защиту

Физико-химические характеристики модифицированного полиаминами кремнезема.

Условия разделения Cr(VI) и Cr(III), As(V) и As(III), Se(VI) и Se(IV).

Оптимальные условия концентрирования Cr(VI), As(V) и Se(VI) кремнеземом, модифицированным полиаминами, Cr(III) кремнеземом, модифицированным полиаминами и Арсеназо I, As(III) и Se(IV) кремнеземом, модифицированным полиаминами, в виде их комплексов с унитиолом и

химически модифицированным серосодержащими группами кремнеземом, Se(IV) в виде 4,5-пиазоселенола в статическом и динамическом режимах.

Условия десорбции химических форм хрома, мышьяка, селена с поверхности сорбентов.

Методики сорбционно-атомно-эмиссионного и сорбционно-массспектрометрического определения: Cr(VI) и Cr(III) в промывных и сточных водах гальванического производства, As(V) и As(III), Se(VI) и Se(IV) в природных водах.

Степень достоверности результатов исследований

Достоверность полученных результатов подтверждается выполнением всех экспериментов с использованием современных физико-химических методов оборудования: исследования анализа, И современного электронной И микроскопии с рентгеновским микроанализом для определения морфологии поверхности сорбентов и ee элементного состава, термогравиметрии И дифференциально-сканирующей калориметрии для определения фазовых переходов и количества полиамина, закрепленного на поверхности кремнезема, элементного анализа и ИК-спектрометрии для подтверждения состава и строения полиамина на поверхности кремнезема, атомно-эмиссионной И массспектрометрии для определения распределения форм химических элементов между водной фазой и сорбентом.

Правильность полученных результатов по определению содержания форм хрома в техногенных водах, мышьяка и селена в природных водах подтверждена анализом стандартных образцов состава вод, сопоставлением полученных результатов с результатами, полученными другим независимым методом анализа, использованием метода «введено-найдено».

Апробация работы

Основные результаты исследования были представлены на 12 российских и международных конференциях: «Полифункциональные материалы и химические технологии» - Томск, 2013 г.; «Экоаналитика-2014» - Светлогорск, 2014 г.; «Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды» -

Чебоксары, 2014 г.; «Полифункциональные химические материалы и технологии» -Томск, 2015 г.; «Новые функциональные материалы и высокие технологии» -Черногория, Тиват, 2016 г.; «Ш Съезд аналитиков России» - Москва, 2017 г.; «Проспект Свободный-2017» - Красноярск, 2017 г.; «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов» - Иваново, 2018 г.; «Проспект Свободный 2020» - Красноярск, 2020 г.; «Химия, физика, биология, математика: теоретические и прикладные исследования» - Москва, 2021 г.; «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии». – Туапсе, 2021; «IV Съезд аналитиков России». – Москва, 2022.

Личный вклад автора

Автором лично синтезированы все сорбенты на основе кремнезема, проведен сбор и анализ литературных данных по теме исследования, выполнены все эксперименты по сорбции форм хрома, мышьяка и селена в статическом и динамическом режимах синтезированными сорбентами из модельных растворов и реальных образцов вод. Автор лично проводил определение содержания форм элементов в растворах методами спектрофотометрии и люминесценции. Определение элементов атомно-эмиссионным и масс-спектрометрическим с индуктивно связанной плазмой методами осуществлялось с участием соавторов публикаций. В обсуждении полученных результатов и подготовке их к публикации принимали участие соавторы статей и научный руководитель.

Публикации

По материалам диссертации опубликованы 3 статьи в зарубежных журналах, рекомендованных ВАК и входящих в базы научного цитирования РИНЦ, Web of Science и Scopus. Результаты работы доложены на конференциях различного уровня и публикованы в 12 тезисах докладов.

Соответствие паспорту специальности 1.4.2 Аналитическая химия

Диссертационная работа соответствует п. 2. «Методы химического анализа (химические, физико-химические, атомная и молекулярная спектрометрия, хроматография, рентгеновская спектрометрия, масс-спектрометрия, ядернофизические методы и др.), п. 8 «Методы маскирования, разделения и

концентрирования», п. 12 «Анализ объектов окружающей среды» паспорта специальности 1.4.2 Аналитическая химия.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов и списка литературы из 142 источников, изложена на 155 страницах машинописного текста, содержит 47 рисунков и 24 таблицы.

ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Формы нахождения хрома, мышьяка и селена в окружающей среде

Применение хрома в металлургии при производстве легированных сталей, хромировании деталей, при выделке кожи приводит к его попаданию в окружающую среду со сточными водами предприятий, а также в виде пыли. Соединения хрома, седиментирующиеся из воздуха, загрязняют почву и водоемы. Хром обладает высокой мигрирующей способностью из почвы в подземные и поверхностные воды и далее в растения [1]. Трехвалентный хром, обладающий низкой растворимостью, антропогенный металлический хром и нерастворимые продукты, содержащие трехвалентный хром, являются инертными и биологически недоступными.

Анион хрома(VI) остается подвижным в природной среде в случае, если его концентрация будет превышать абсорбционные и восстановительные свойства почв и природных вод. При контакте с живыми организмами и в биологических системах Cr(VI) восстанавливается до Cr(III), образуя промежуточные и химически активные перекисные кислородные соединения. В результате окислительно-восстановительных реакций Cr(VI) может перейти в Cr(III) и наоборот. Взаимопревращения ионов хрома зависят от различных факторов, включая концентрацию соответствующей формы хрома, наличия окислителей или восстанавливающих агентов, температуру окружающей среды, свет, сорбционные материалы, кислотно-основные равновесия, комплексообразующие агенты и осадители. В присутствии железа(II), сульфидов и органических веществ Cr(VI) легко восстанавливается до Cr(III). В водной среде при нейтральном значении pH в отсутствии восстановителей соединения Cr(VI) – хромат- и бихромат-ионы стабильны [1]. При изменении рН в кислую или щелочную области стабильность хрома(VI) снижается. В кислой среде хроматы переходят в более токсичные соединения – бихроматы. В сточных водах, а также водоемах, где могут содержаться органические вещества, концентрация шестивалентного хрома понижается за счет расхода его на окисление органических веществ [2].

Что касается Cr(III), то этот катион склонен к образованию комплексов со многими лигандами, причем известна высокая инертность большинства из этих комплексов. В виде катиона Cr(III) существует в концентрированных кислотах и в узком диапазоне pH 0 – 4. При высоких концентрациях Cr(III) осаждение его в виде гидроокиси начинается при pH 4–5, и становится количественным в нейтральной среде. В слабокислых водных растворах (pH<1) Cr(III) существует в виде кинетически инертного комплекса $Cr(H_2O)_3^{3+}$, который при увеличении pH переходит в менее инертные $Cr(H_2O)_2(OH)^{2+}$, $Cr(H_2O)(OH)_2^+$, $Cr(OH)_3$. При pH>11 Cr(III) существует в виде аниона $Cr(OH)_4^-$ [3].

В водопроводной воде (в окислительных условиях) и особенно при обработке воды окисляющими агентами (хлор или озон) сравнительно малотоксичный трехвалентный хром окисляется более токсичный В шестивалентный хром, чем и обусловлены нормируемые концентрации обеих форм хрома в питьевой воде.

Cr(VI) в водных растворах присутствует в виде хроматов и бихроматов. В зависимости от pH это может быть нейтральная молекула H₂CrO₄ (pH<1) или анионные формы - HCrO₄⁻(pH 2-5) CrO₄²⁻(pH>7) [3]. При понижении pH<2 и увеличении концентрации в водном растворе хроматы переходят в бихроматы [4].

Диаграмма распределения форм хрома приведена на рисунке 1.

В природных объектах мышьяк, в отличие от хрома, может присутствовать как в составе органических, так и в составе неорганических соединений. Все соединения мышьяка являются в той или иной мере токсичными, но наиболее токсичными для живых организмов считается As(III), способный связываться с тиольными (сульфгидрильными) группами цистеина и метионина в составе белков-ферментов, блокируя их работу [5]. Органические формы (монометиларсоновая и диметиларсоновая кислоты) могут присутствовать в водах, обогащенных органическим веществом, но обычно в концентрациях существенно меньших, чем неорганические [6, 7].



Рисунок 1 – Диаграммы распределения химических форм Cr(VI) (а) и Cr(III) (б)

В растворенной форме мышьяк в степени окисления +5 в зависимости от pH среды существует в виде недиссоциированной мышьяковой кислоты H_3AsO_4 и арсенат-ионов $H_2AsO_4^{-7}$, $HAsO_4^{-2-7}$, AsO_4^{-3-7} , а мышьяк в степени окисления +3 – в виде недиссоциированной мышьяковистой кислоты H_3AsO_3 и арсенит-ионов $H_2AsO_3^{-7}$, $HAsO_3^{-2-7}$, AsO_3^{-3-7} [8]. Диаграммы распределения форм мышьяка приведены на рисунке 2.

Присутствие арсенита в природных объектах считается более опасным не только из-за его токсичности, но и вследствие высокой подвижности. Арсенат в почвах и донных отложениях может быть восстановлен до арсенита в результате жизнедеятельности бактерий. Поскольку As(III) менее прочно удерживается неорганическими компонентами почв, чем As(V), поэтому микробиологическое восстановление вызывает переход мышьяка в наиболее подвижную и токсичную форму.



Рисунок 2 – Диаграммы распределения неорганических форм As(V)(a) и $As(III)(\delta)$

В природных водах As(V) является наиболее стабильной формой, а As(III) подвергается окислению [9]. Скорость окисления As(III) до As(V) в водных растворах увеличивается на несколько порядков в присутствии растворенного Fe(III), облучении светом [10, 11] и снижается при повышении pH воды.

В отсутствие восстановителей и окислителей As(V) и As(III) остаются стабильными в течение, по крайней мере, 24 часов в темноте и на свету; по прошествии 96 часов As(V) полностью превращается в As(III). Добавление ЭДТА к раствору позволяет предотвратить взаимопревращение As(III) в As(V) в течение не менее 120 часов на свету и в темноте. Сходное действие оказывают добавки серной и азотной кислот, хотя последняя эффективна только в темноте; на свету нитрат-ион фотохимически восстанавливается в нитрит-ион, окисляя As(III) до As(V). Хлороводородная кислота, напротив, неэффективна в качестве реагента для предотвращения окисления As(III) в As(V) [12].

Авторами [13] было доказано, что если формы мышьяка разделить на месте отбора путём пропускания пробы через анионообменную смолу, то количество

As(V) останется неизменным в течение по крайней мере 4 месяцев с момента отбора при температуре от 4° C до 40° C и pH 1,6.

В совокупности вышеописанные исследования показывают, что проблемы с устойчивостью форм в основном относятся к As(III), который легко окисляется до As(V). Присутствие других ионов в растворе может катализировать окисление. Хранение образцов в темноте при низких значениях pH (в отсутствие хлороводородной кислоты) является удобным и простым решением проблемы консервирования мышьяка в образцах с сохранением первоначальных форм.

Концентрация селена в природных водах варьирует в диапазоне от 0,06 до 400 мкг/л, однако в большинстве случаев её значения не превышают 3 мкг/л [14]. Водопроводные воды содержат менее 10 мкг/л. На содержание форм селена и особенности их поведения в природных водах влияют: величина окислительновосстановительного потенциала, pH, степень минерализации, присутствие органических веществ и минеральных сорбентов, микробиологическая активность, интенсивность антропогенной нагрузки и др.

Решающим фактором, который определяет форму миграции селена в гидросфере, является величина окислительно-восстановительного потенциала. В поверхностных водах, содержащих значительные количества восстановителей, (Se^{+4}) И наиболее селен обычно присутствует форме селенитов В $(Se^{+6}).$ Содержание селенатов термодинамически стабильных последних значительно увеличивается в сильно окисленных водах, а по мере уменьшения редокс-потенциала увеличивается содержание селенит-ионов.

Обе формы селена в дальнейшем могут быть восстановлены до элементного селена. В водах с высоким восстановительным потенциалом ни селениты, ни селенаты не встречаются. Распределение селена в подземных водах также подчинено окислительно-восстановительной зональности [15]. В наиболее распространенных умеренно восстановительных околонейтральных подземных водах (E > +200 мВ) селен присутствует преимущественно в виде селенит- и гидроселенит-ионов (SeO₃²⁻ и HSeO₃⁻). При низких положительных значениях Е растворимые формы селена трансформируются в элементную форму селена (Se_{тв}),

а при дальнейшем снижении Е до отрицательных значений селен образует гидроселенид-ион HSe⁻. В природных водах растворенные формы селена представлены в основном селенитами (SeO₃²⁻), селенатами (SeO₄²⁻) и селенидами (Se²⁻), в то время как элементный селен, благодаря своей низкой растворимости, составляет незначительную часть от общего содержания элемента. Кроме того, селен может быть ассоциирован с коллоидными частицами, а также находиться в составе селенорганических соединений [16], содержание которых иногда достигает 70% от общего содержания селена. Селенорганические соединения, представленные соединениями селена с растворенными пептидами, наиболее распространены в грунтовых водах гумидной, богатой лесами и растительностью влажной климатической зоны, в то время как в аридных, засушливых и пустынных, областях преобладают неорганические ионные формы селена.

Исследователями установлено, что в большинстве подземных вод отношение Se⁺⁴ к Se⁺⁶ составляет величину больше единицы. Однако существуют случаи, когда значение данного соотношения опускается до 0,2, что говорит о преобладании Se⁺⁶. Влияние кислотно-основных условий на распределение селена в природных водах проявляется через прямое или косвенное изменение равновесия реакциях электролитической В диссоциации, гидролиза, комплексообразования, а также в процессах перехода элемента в раствор или его выведение в твердую фазу. Растворимость соединений селена в щелочной среде гораздо выше, чем в кислой, следствием чего является накопление микроэлемента в природных щелочных водах. Увеличение концентрации селена в растворе с высокими значениями рН может происходить вследствие окисления селенита в более растворимый селенат [17]. Поведение селена в гидросфере определяется совокупностью процессов сорбции/десорбции на поверхности оксидов металлов, глинах и органических соединениях. В отличие от Se^{+6} , Se^{+4} активно сорбируется на поверхности гидроксидов железа и марганца, что приводит к его удалению из Наиболее интенсивная сорбция селена наблюдается при усилении ВОДЫ. кислотности среды. Существуют сведения об удалении из водного раствора Se⁺⁶

гидроксидами железа и других металлов, однако такая сорбция сильно подавляется конкуренцией со стороны сульфатов [18].

Диаграммы распределения форм селеновой и селенистой кислот приведены на рисунке 3.



Рисунок 3 – Диаграмма распределения форм Se(VI) (а) и Se (IV) (б)

1.2 Разделение и определение химических форм хрома

Для определения общего содержания хрома широко применяются пламенная атомно-абсорбционная спектрометрия (ПААС), электротермическая атомно-абсорбционная спектрометрия (**JTAAC**), атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП), масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП). ПААС часто применяют для определения хрома, метод обладает такими характеристиками, как невысокая стоимость, оперативность, высокая производительность. В то же время, основным недостатком метода является его низкая чувствительность. Это ограничение может обуславливаться двумя факторами: низкой эффективностью атомизации и коротким временем пребывания пробы в пламени. Таким образом, в большинстве случаев пределы обнаружения метода находятся в пределах мг/л. По сравнению с

ПААС, ЭТААС – хорошая альтернатива для определения следовых количеств хрома при оптимальном подборе условий определения. Причиной является сравнительное повышение времени измерения пробы и более эффективная её атомизация. Несмотря на эти достоинства, этот метод, как и метод ПААС, имеет и ряд недостатков, основным из которых можно считать узкий диапазон определяемых концентраций. МС-ИСП и АЭС-ИСП - наиболее широко используемые в последнее время методы определения хрома в объектах окружающей среды благодаря широкому диапазону линейности градуировочных зависимостей, низким пределам обнаружения. Метод рентгенофлуоресцентного анализа (РФА), в том числе с полным внешним отражением (РФА-ПВО), широко используется для определения высоких концентраций хрома, поскольку без предварительного концентрирования ограничен высоким пределом обнаружения хрома - на уровне десятков мг/л [19]).

Все вышеперечисленные методы анализа не позволяют определять формы хрома раздельно, поэтому необходимо предварительное разделение и концентрирование Cr(III) и Cr(VI) перед их последующим определением.

Известен ряд жидких экстрагентов, селективно извлекающих одну из форм, трибутилфосфат, метилизобутилкетон например, И этилацетат являются селективными экстрагентами для Cr(VI); различные амины, циклогексанон - для хрома(III) [20]. Хром(III) хорошо соосаждается из растворов в щелочной среде с гидроксидами железа, алюминия и никеля. При дальнейшем окислении таких осадков хром переходит в шестивалентное состояние и может быть определён в растворе. Суммарное же содержание металла можно установить, переведя весь хром в шестивалентную форму без предварительного соосаждения. В настоящее время метод соосаждения также находит применение [21-23]. Для раздельного определения форм используются фотометрические [24], хрома вольтамперометрические методы [25, 26], метод капиллярного электрофореза [27], ионообменная [28], высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) [29], в том числе и комбинированная с МС-ИСП [30-33].

Однако самым простым, доступным методом разделения химических форм мышьяка является сорбционный.

Для разделения и определения содержаний форм хрома сорбционным методом используется два основных подхода. Первый подход основан на определении общего содержания хрома, сорбционном выделении одной из форм хрома, например Cr(III) или Cr(VI) и определение содержания другой формы хрома. Для определения общего содержания хрома присутствующий в растворе Cr(III) окисляют персульфатом калия [34] или перекисью водорода [35, 36]. В иных случаях, напротив, общий хром определяли как Cr(III) после восстановления Cr(VI) в исходной пробе гидроксиламином [37]. Второй подход основан на последовательном или параллельном сорбционном выделении обеих форм хрома из одной пробы раствора с использованием сорбентов различной природы, раздельном элюировании химических форм и их последующем определении.

Сорбционное разделение форм хрома представляется достаточно несложной задачей, поскольку Cr(VI) в водных растворах и природных водах существует в виде аниона, а Cr(III) – в виде катиона.

Поскольку Cr(VI) в водных растворах при pH 2-6 находится в виде аниона, для его выделения преимущественно используются сорбенты то c анионообменными преимущественно азотсодержащими функциональными Хитозан, модифицированный группами. химически гидроксиэтилтриметиламмонием [38], количественно извлекает Cr(VI) при pH 4 за время, не превышающее 80 минут. При этом сорбционная ёмкость составляет 205 мг/г, а предел обнаружения методом ПААС – 20 нг/л. Механизм сорбции Cr(VI) на хитозане и его производных – анионообменный, а Cr(III) – хелатный, обусловленный его комплексообразованием с аминогруппами сорбента.

Смола Дауэкс М 4195 с функциональными группами бис-пиколинамина [39] количественно извлекает Cr(VI) при pH 2 в динамическом режиме при скорости 5 мл/мин из 50 мл раствора. После окисления Cr(III) в Cr(VI) пероксидом водорода смолу применяли для сорбционного концентрирования и определения содержания общего хрома. Содержание Cr(III) рассчитывали по

разнице содержания общего хрома и Cr(VI). Методика апробирована при определении хрома в образцах водопроводной, речной и сточной вод методом ПААС.

Полимерная смола, полученная сополимеризацией бромянтарной кислоты с меламином, количественно извлекает Cr(VI) в динамическом режиме при pH 2,0-4,0 и скорости потока 1-5 мл/мин [40]. Для определения общего содержания хрома Cr(III) окисляли до Cr(VI) пероксидом водорода и осуществляли его сорбцию. Сорбированный Cr(VI) количественно элюировали 25 мл 0,1 М NaOH. Формы хрома определяли в элюате методом ПААС. Пределы обнаружения Cr(VI) и Cr(III) методом ПААС составили 5,3 и 4,2 мг/л, соответственно. Предложенный метод применен для определения содержания форм хрома в сточных водах гальванического производства.

Полимерная смола на основе сополимера меламина, мочевины и формальдегида эффективна для извлечения ионов Cr(VI) в динамическом режиме при pH 2 и скорости потока раствора 15 мл/мин [41]. Количественная десорбция достигается 15 мл 0,2 М гидроксида натрия при скорости потока десорбирующего раствора 3,0 мл/мин. Элюат подкисляли до pH 2 хлороводородной кислотой, доводили до 25 мл и анализировали методом ПААС. Для определения общего содержания хрома Cr(III) в исходном образце окисляли до Cr(VI) 15%-ным раствором H₂O₂ в 0,1 M NaOH.

В качестве модификатора различных материалов для извлечения анионов широко используется полиэтиленимин (ПЭИ). Угольная сажа предложена в качестве матрицы для модифицирования ПЭИ и получения сорбента для разделения форм хрома [42]. Сорбент в виде взвеси вводили непосредственно в пламя атомно-абсорбционного спектрометра.

Экзотичная матрица - мембрана яичной скорлупы, модифицированная полиэтиленимином [43], использована в качестве биосорбента для извлечения хрома(VI) при pH 3,0. Максимальная сорбционная емкость составила 160 мг/г. Результаты, полученные методами рамановской спектрометрии и рентгеновского фотоэлектронной спектрометрии, показали, что часть адсорбированных анионов

Cr(VI) восстанавливается до Cr(III) и присутствует на поверхности сорбента в виде Cr₂O₃ или Cr(OH)₃. Модифицированный полиэтиленимином оксид графена извлекает Cr(VI) при pH 2 по анионообменному механизму [44]. Максимальная сорбционная емкость увеличивается с возрастанием молекулярной массы полиэтиленимина и составила 370,37 мг/г для ПЭИ с молекулярной массой 10000 г/моль.

Cr(VI) Для концентрирования предложены сорбенты на основе кремнеземов. Так гибридный мезопористый сорбент, полученный золь-гель методом сополиконденсацией тетраэтилортосиликата 3натрия И аминопропилтриэтоксисилана, избирательно извлекал Cr(VI) в присутствии Cr(III) в динамическом режиме [45]. Максимальная сорбционная емкость по Cr(VI) (4,35 ммоль/г) достигалась при pH 2–3, а Cr(III) оставался в растворе (сорбционная емкость по Cr(III) - 0,007 ммоль/г) и его концентрацию определяли в прошедшем растворе. В качестве элюента использован 0,1 М раствор гидроксиламина в 1 М HCl для восстановления Cr(VI) до Cr(III) не удерживаемого сорбентом.

Модифицированный аминопропильными группами мезопористый кремнезем [46] был применен для сорбции Cr(VI) в потоке. Эффективная сорбция Cr(VI) достигалась при pH 2,0 в отсутствии сорбции Cr(III) и других ионов металлов. 0,5 М раствор NH₃·H₂O количественно элюировал Cr(VI) (скорость потока образца и элюента 2 мл/мин). Определение содержания хрома проводили методом ПААС.

Cr(VI) отделяли от раствора на мезопористом диоксиде кремния, модифицированном лизином (Fmoc-SBA-15) при pH 5 [47] в динамическом режиме при скорости потока раствора 1,5 мл/мин. Cr(VI) элюировали 0,1 М раствором гидроксида аммония и определяли в элюате методом АЭС с тлеющим разрядом. Предел обнаружения хрома масс-спектрометрическим методом с тлеющим разрядом и раствором в качестве катода (MC-TP) равен 0,75 мг/л, линейность градуировочной зависимости сохраняется в диапазоне 10–10 000 мг/л.

Мезопористый кремнезем (SBA-15) и аморфный кремнезем (SG), химически модифицированные 2-меркаптопиридином, использованы для извлечения Cr(VI) из водных и неводных растворов при комнатной температуре [48]. Максимальная сорбционная емкость по Cr(VI) составила 1,83 ммоль/г для модифицированного SBA-15 и 0,86 ммоль/г для модифицированного аморфного кремнезема.

Модифицированный пиридином мезопористый кремнезем SBA-15 извлекает ионы Cr(VI) из водного раствора при pH 3, а Cr(III) – из щелочного раствора [49]. Для элюирования Cr(VI) использовали 0,5 M раствор KCl в 0,1 M Na₂CO₃. В оптимальных условиях сорбционная емкость составила 136 мг/г.

Сорбент на основе кремнезема, полученный радиационно-индуцированной прививкой диметиламиноэтилметакрилата на силанизированный диоксид кремния, проявил высокую сорбционную емкость по отношению к ионам Cr(VI) (1,30 ммоль/г) [50]. Сорбционное равновесие достигается в течение 40 минут в диапазоне pH 2,5–5,0. В сильнокислой (4,0 моль/л HNO₃) или щелочной среде (pH 11) сорбент также демонстрировал хорошую емкость по отношению к Cr(VI) (около 22 и 30 мг/г соответственно).

Для извлечения Cr(III), присутствующего в растворе в виде катиона, используются сорбенты с катионообменными или комплексообразующими группами. Силикагель с химически закреплёнными карбоксильными группами эффективно извлекает Cr(III) в диапазоне pH 4-9, тогда как в диапазоне pH 1-9 Cr(VI) не извлекался [51]. Максимальная ёмкость сорбента составляла 58 мг/г при коэффициенте концентрирования 25. Магнитные наночастицы Fe₃O₄@SiO₂ [52] с химически закрепленными карбоксильными группами демонстрировали высокие сорбционные свойства по отношению к ионам Cr(III) при pH 6. Кремнезем, модифицированный N,N-бис-(-метилсалицилиден)-2,2-диметил-1,3-пропандиимином [53], количественно извлекает Cr(III) при pH 9-10 в присутствии эквимолярных количеств Cr(VI). Коэффициент концентрирования в оптимальных условиях составил 50.

В работах [54-56] предложен интересный метод, основанный на получении «отпечатков» Cr(III) на силикагелевых матрицах. Сущность метода заключается в обработке аминированного силикагеля раствором соли хрома(III) в органических растворителях при кипячении в течение 24 часов. Полученный сорбент далее обрабатывают растворами сильных кислот для вымывания Cr(III).

Работы по сорбционному выделению обеих форм хрома из одной пробы раствора относительно немногочисленны и преимущественно основаны на сочетании подходов, предложенных для извлечения индивидуальных форм хрома. Так для последовательного выделения Cr(III) и Cr(VI) из одной пробы раствора использовали катионообменный и анионообменный диски с сульфокатионитом и группами четвертичного аммониевого основания (ЧАО) соответственно [57]. Cr(III) и органическая форма хрома - ацетилацетонат Cr(III) сорбировались на катионообменнике, а Cr(VI) - на анионообменнике. Селективное элюирование ацетилацетоната хрома четырёххлористым углеродом, а неорганических форм – 3 М HNO₃ позволило разделить все три формы.

Система из двух колонок, содержащих хелатный сорбент сополимер поли-2-(5-метилизоксазол)метакриламид-со-2-акриламидо-2-метил-1-пропансульфокислоты с дивинилбензолом и анионообменник Dowex 21K с группами ЧАО [23] использованы для последовательного выделения форм хрома. В первой колонке с катионообменником сорбировали Cr(III), во второй – Cr(VI). В работе [58] в качестве катионообменника для выделения Cr(III) использовали композит SiO₂/Al₂O₃/TiO₂, а для выделения Cr(VI) - силикагель, модифицированный 3-(2аминоэтиламино)пропилом триметоксисиланом.

Для параллельного извлечения Cr(III) и Cr(VI) предложено использование коммерческих картриджей Lichroelut (Merck), содержащих 500 мг триметиламинопропилхлорида (SAX) – сильноосновного анионообменного материала [59]. Хром(III) (в форме этилендиаминоацетатного комплекса) и хром(VI) на первом этапе определения количественно извлекали указанным материалом. Разделение достигалось на стадии элюирования 0,5 M NaCl – первая

порция объёмом 1 мл десорбировала Cr(III), следующую аналогичную порцию отбрасывали, а следующие две содержали Cr(VI).

Смола Amberlite XAD-16, модифицированная ацетилацетоном [60], селективно извлекает Cr(III) при pH 5-7 и Cr(VI) при pH 1. Сорбированные формы хрома элюировали 5 мл 2 М HNO₃ и 2 М NaOH. Пределы обнаружения методом ААС для Cr (III) и Cr (VI) составили 0,02 и 0,014 мг/л при коэффициентах концентрирования 100 и 140 соответственно. Авторы предполагают, что механизм удержания Cr(III) – комплексообразование, а Cr(VI) – анионообменное взаимодействие.

1.3 Разделение и определение химических форм мышьяка в растворах

Необходимость определения содержания форм мышьяка стала очевидной ещё 100 лет назад после открытия французскими исследователями высокой концентрации мышьяка в пищевых продуктах морского происхождения [61]. Однако наиболее важным шагом вперёд в сфере раздельного определения содержания форм мышьяка в 1973 году стало применение методов, основанных на генерации гидрида мышьяка - арсина. Разработанная методика позволила определять неорганический мышьяк отдельно от органического в экологически значимых концентрациях.

Для определения концентрации мышьяка в водных растворах, также как и хрома, в основном используются атомно-спектрометрические методы анализа: ПААС, ЭТААС, АЭС-ИСП, МС-ИСП. В ряде работ для определения мышьяка использовался метод атомно-флуоресцентной спектрометрии (АФС), обеспечивающий низкие пределы обнаружения, практически сопоставимые с пределами обнаружения, достигаемые методом МС-ИСП.

В середине 1980-х годов для определения содержания мышьяка стали доступны квадроупольные масс-спектрометры с индуктивно-связанной плазмой [62]. Серьёзные ограничения метода МС-ИСП при определении мышьяка связаны с полиатомными интерференциями – двухатомными ионами сопутствующих элементов и/или их соединений с аргоном. Так аргон и хлор образуют

полиатомную интерференцию ${}^{40}\text{Ar}{}^{35}\text{Cl}{}^+$ мешающую определению мышьяка по массе единственного изотопа ${}^{75}\text{As}{}^+$. Решение данной проблемы достигается расчётными методами, учитывающими изотопный состав определяемых и/или мешающих элементов. В случае мышьяка вклад в 75 массу ионов ${}^{40}\text{Ar}{}^{35}\text{Cl}{}^+$ учитывается использованием пика на 77 массе, обусловленного ионом ${}^{40}\text{Ar}{}^{37}\text{Cl}{}^+$.

Для разделения и определения химических форм мышьяка также используются хроматографические методы: ионообменную [63, 64] И высокоэффективную жидкостную хроматографию [65]. Безусловно, самым эффективным гибридным методом разделения и определения форм мышьяка является высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ). Надежный и чувствительный метод ВЭЖХ подходит для вод и экстрактов экологических и биологических образцов; пригоден для обнаружения всех форм мышьяка; спектральные помехи (например, ⁴⁰Ar³⁵Cl) после выделения индивидуального соединения при использовании масс-селективного детектора незначительны. Поскольку идентификация мышьяка осуществляется по временам удерживания, полученным при анализе стандартных образцов, число определяемых форм зависит от наличия соответствующих стандартных образцов. Метод ВЭЖХ-МС-ИСП является одним из самых перспективных методов определения содержания различных неорганических и органических форм мышьяка [61]. Данным методом растении Pityrogramma определяли мышьяк В calomelanos, являющегося гипераккумулятором мышьяка и индикатором загрязнения им природных вод [66]. Анализируемые образцы представляли собой водные вытяжки частей растения. При количественном определении контролировали интенсивность ионов с массой 75 и 77. Сигнал МС-ИСП был оптимизирован по раствору подвижной фазы, содержащей 20 мкг/л мышьяка. Показано, что для определения 4-х анионных форм мышьяка (арсенат, арсенит, метиларсенат- и диметиларсенатионов) наиболее применима подвижная фаза 20 мМ раствор NH₄H₂PO₄ с pH 5,6. ВЭЖХ-МС-ИСП с приставкой для генерации гидридов. обеспечивает преимущества, указанные выше для ВЭЖХ-МС-ИСП, при этом значительно снижаются пределы обнаружения мышьяка [61].

В последнее время для определения химических форм мышьяка находят применение высокоэффективные гибридные методы, основанные на сочетании ионообменной [67], ионной [68-70], а также высокоэффективной жидкостной хроматографии [71-73] с масс-спектрометрией с индуктивно связанной плазмой.

В любом случае, эффективное разделение форм мышьяка, в том числе и хроматографическое, достигается с использованием специфических сорбентов. В качестве сорбентов для разделения и концентрирования форм мышьяка применяют различные материалы: неорганические оксиды и композиты на их основе, полимерные смолы, активированные угли, графены и углеродные нанотрубки, магнитные сорбенты, химически или нековалентно модифицированные кремнеземы.

Как и в случае хрома, можно выделить два основных подхода к сорбционному разделению и определению химических форм мышьяка.

Первый подход основан на сорбционном выделении и определении одной из форм: As(V) или As(III), соответствующем окислении As(III) до As(V) или восстановлении As(III) до As(V) и определении общего содержания мышьяка в растворе. Содержание другой формы определяют по разности между общим содержание мышьяка и содержанием его найденной формы.

Существование As(V) в водных растворах в виде анионов в диапазоне pH 5– 9, послужило причиной использования для его сорбционного выделения сорбентов с анионообменными группами. Амберлит IRA-410 при pH 4 селективно извлекает As(V), а содержание As(III) определяли в прошедшем растворе методами MC-ИСП и ГГ-ААС [74].

Полимерная смола IRA-900 [75] из растворов с pH 4 со степенью извлечения > 98% извлекает только As(V), а при pH 8 – обе формы. В оптимальных условиях сорбционная емкость по As(V) составила 230 мг/г. Предел обнаружения и предел количественного определения (минимально определяемая концентрация) методом ЭТААС составили 0,126 и 0,420 мкг/л, соответственно. Концентрацию As(III) получали, вычитая концентрацию As(V), найденную при pH 4,0, из общей концентрации As(III+V), найденной при pH 8,0. В качестве

элюента использовали 5 мл 3 М HCl, мышьяк в растворах определяли методом ЭТААС.

Смола Дауэкс 1-Х8 SAX [76], представляющая собой сополимер стирола, дивинилбензола и этилстирола, функционализированный хлоридной формой четвертичного триметиламина, использована для концентрирования И определения As(V) в питьевой воде. Сорбцию осуществляли на месте отбора, а десорбцию – в лабораторных условиях 1 М раствором HCl. Определение мышьяка десорбирующем проводили ЭТААС В растворе методом И рентгенофлуоресцентной спектрометрией полного отражения. Показано, что содержание As(III) в воде составляло порядка 80% от общего содержания As. Для селективного выделения As(V) на месте отбора проб также использовали смолу Дауэкс AG1-X8 в хлоридной форме [77]. Пробы перед сорбцией подкисляли HCl до рН 4-7. Мышьяк(V) элюировали 0,1 М HCl.

Сильноосновной анионообменник Spectra/Gel в хлоридной форме эффективно извлекает As(V) из воды, в то время как As(III) остается в растворе [78]. В оптимальных условиях (pH 9, время сорбции в статическом режиме 30 минут) степень извлечения As(V) достигает 99%. Элюирование осуществляли 2 M NaCl, а концентрацию мышьяка в десорбирующих растворах определяли методом АЭС-ИСП.

Алкилированный диоксид кремния, модифицированный цетилтриметиламмония бромидомом (ЦТАБ) [8], селективно извлекает As(V) при рН 6,5. Количественная десорбция As(V) достигается 0,10 мл 1,0 М HNO₃. При объеме пробы 3,0 мл коэффициент концентрирования составляет 26,7, а предел обнаружения методом АЭС-ИСП 0,15 мкг/л.

Этерифицированная и метилированная мембрана яичной скорлупы обладает положительным зарядом и обладает высокой селективностью по отношению к арсенат-ионам [79]. При pH 6 степень извлечения As(V) достигает практически 100%, а сорбция As(III) - отсутствует. 0,2-20 мкг As(V) полностью элюируются 0,3 мл 1,5 М HCl. Предел обнаружения методом АФС составляет 15 нг/л.

Высокая сорбционная способность оксидов алюминия, титана и церия по отношению к As(V) [80-82] послужила причиной синтеза композиционных материалов с их использованием. Нанокомпозиты из оксида графена и оксида алюминия [83] (сорбционная емкость 43,9 мг/г) с сорбированным при pH 5 As(V) анализировали непосредственно в фазе сорбента методом рентгеновской флуоресцентной спектрометрии. Сорбент на основе оксида титана и графитового нитрида углерода [84] количественно извлекает As(V) в интервале pH 2,0–4,0, а As(III) остается в водной фазе. Элюировали As(V) 1 М HNO₃. В оптимальных условиях предел обнаружения методом МС-ИСП составил 0,6 пг/мл As(V).

Мембраны на основе оксида титана, синтезированные непосредственно на целлюлозных фильтрах [85], использованы для селективного выделения As(V) в присутствии As(III). Мембраны обладают хорошей стабильностью и высокой емкостью по As(V) - 41 мг/г. Материал TiO_2 @целлюлоза был использован для выделения As(V) из растворов с pH 2 с последующим определением непосредственно на фильтре методом РФА с пределом обнаружения - 0,25 нг/мл As.

Сорбент на основе углеродных нанотрубок, модифицированных разветвленным полиэтиленимином [86] со степенью извлечения, превышающей 80%, при pH 5,8 извлекает As(V) из раствора с его концентрацией 10 мкг/л. В этих условиях сорбционная емкость сорбента по As(V) составляет 26,18 мг/г, а степень извлечения As(III) не превышает 5%. As(V) количественно элюировали 0,1 мл 0,6 % раствором NH_4HCO_3 .

В водных растворах в диапазоне pH 5-8 As(III) находится в виде недиссоциированной мышьяковистой кислоты, поэтому для его выделения используются преимущественно комплексообразующие сорбенты.

Смола Alternaria solani Dianion HP-2MG [87] количественно извлекает As(III) при pH 7; при этом извлечение As(V) не превышает 10%. Для определения общего содержания мышьяка раствор предварительно обрабатывали раствором, содержащим KI и L-аскорбиновую кислоту. Сорбированный мышьяк

количественно элюировали 1 М HCl; определение мышьяка в элюатах проводили методом ГГ-ААС, предел обнаружения составил 11 нг/л.

Магнитный оксид графена, модифицированный восстановленным Lглутатионом [88] использовали для селективного выделения As(III) в присутствии As(V). Полное извлечение As(III) достигалось в диапазоне 0,5 -1,5 М HNO₃, в этих условиях сорбция As(V) отсутствовала. Предел обнаружения предложенной методики методом определения дзета-потенциала составил 0,1 мкг/л.

Магнитные частицы, функционализированные производным тиокарбоногидразида [89], извлекают обе формы мышьяка во всем диапазоне pH. Предложенная методика включала в себя две колонки, наполненные сорбентом, соединенные с приставкой для генерации гидридов в сочетании с МС-ИСП. Разделение химических форм мышьяка было достигнуто подбором условий восстановления, при которых в одном случае селективно восстанавливался сорбированный As(III), а во втором – весь неорганический мышьяк. Найденные пределы обнаружения составили 2,7 и 3,2 нг/л для As(III) и общего As соответственно.

Предложены подходы, основанные на извлечении комплексов As(III) с серосодержащими реагентами из водных растворов. Образующийся в результате реакции As(III) с пирролидиндитиокарбаматом аммония (ПДТКА) гидрофобный комплекс сорбировали на сорбентах различной природы. Так политетрафторэтилен [90] извлекает комплекс из растворов 0,2 М HCl с концентрацией реагента - ПДТКА - 0,029 % и скорости потока пробы 0,91 мл/мин. Мышьяк элюировали 0,2 М HCl. Предел обнаружения методом ПААС с источником непрерывного спектра составляет 0,02 мкг/л, а минимальная определяемая концентрация – 0,07 мкг/л.

Мембрана яичной скорлупы [91] также извлекает комплекс As(III) с пирролидиндитиокарбаматом аммония (ПДТКА) при pH 2,0 в присутствии 5% раствора йодида аммония, необходимого для восстановления As(V) до As(III). Десорбировали As(III) смесью 4М HNO₃:этанол (2:3). Предел обнаружения

мышьяка методом ЭТААС в десорбирующем растворе составил 0,01 мкг/л, коэффициент концентрирования – 17.

В работе [92] описан метод концентрирования As(III) в виде комплекса с ПДТКА в on-line-режиме одностенными углеродными нанотрубками, с последующей десорбцией и определением методом двухканальной атомнофлуоресцентной спектрометрии с генерацией гидридов с пределом обнаружения - 3,8 нг/л.

Второй подход основан на последовательном или параллельном сорбционном концентрировании обеих форм - As(V) или As(III), их раздельном элюировании и последующим определением в десорбирующих растворах.

Магнитные наночастицы из оксида железа, покрытые полиметакриловой кислотой, использованы для выделения As(III) и As(V) [93] из модельного раствора при pH 7 и 5 минутной обработке обрабатывали ультразвуком. Сорбированный при этом значении pH As(III) элюировали 5 мл 1 М HNO₃ и определяли в элюате методом АЭС с микроволновой азотной плазмой с генерацией гидридов. Затем раствор доводили до pH 2 и снова обрабатывали ультразвуком в течение 3 мин для сорбции As(V) с последующим его элюированием 5 мл 1 М HNO₃ и определением, аналогично определению As(III). Методика позволяет определять мышьяк с пределами обнаружения 3,0 нг/л As(III) и 10,0 нг/л Для As(V).

Сорбционные материалы на основе торфа, содержащие гуминовые соединения железа, показали высокую сорбционную способность по отношению к неорганическим соединениям мышьяка [94]. Это связано, с одной стороны, с электростатическим взаимодействием положительно заряженных групп поверхности и анионов As(V), с другой стороны, комплексообразованием As(III) с гуминовыми и фульвокислотами, а также с осаждением на поверхности гидроксида железа.

Для сорбционного разделения и концентрирования форм мышьяка предложены высокоосновная смола (SBAE) и гибридная смола (HY) с иммобилизованным гидратированным оксидом железа [5]. Высокоосновная смола

при pH<8 позволяет селективно выделять As(V) и отделять его от As(III), а смола HY извлекает обе формы [5]. При pH 7,5 SBAE связывала более 370 мкг/г As(V), в то время как смола HY связывала более 4150 мкг/г As(III) и более 3500 мкг/г As(V). Это позволило предложить две методики: одну для выделения и определения As(III) (по содержанию мышьяка в растворе, прошедшем через SBAE), и вторую - для концентрирования и определения общего содержания мышьяка (с HY). Предел обнаружения обеих форм мышьяка методом MC-ИСП составил 0,24 мкг/л, а минимальная определяемая концентрация - 0,80 мкг/л. Относительное стандартное отклонение при определении от 10,00 до 300,0 мкг/л мышьяка находились в пределах 1,1-5,8%.

Сорбент на основе оксида графена, модифицированного разветвленным полиэтиленимином, использован для последовательного концентрирования и определения As(III) при pH 6 и As(V) при pH 2 [95]. Стеклянную колонку, заполненную сорбентом, кондиционировали при pH 6,0, затем пропускали 100 мл модельного раствора, содержащего по 10 мкг/л As(III) и As(V) при pH 6,0 со скоростью потока раствора 6 мл/мин. Сорбированный As(III) элюировали 5 мл 0,5 М HNO₃ и определяли методом АЭС с генерацией гидридов с микроволновой плазмой. В дальнейшем pH раствора изменяли до 2,0 и пропускали через колонку для сорбции As(V) с последующим его элюированием 5 мл 1 М HNO₃ и определением по вышеописанной методике.

1.4 Определение неорганических форм селена в водах

Методы определения общего содержания селена такие же, как и при определении хрома и мышьяка. Однако химические свойства селена позволили широко применить для определения его общего содержания или одной из форм флуориметрические, гравиметрические, фотометрические, а также методы осаждения и соосаждения. Ряд из них подразумевает определение только одной из форм, а значит, данные методы могут использоваться и для раздельного определения химических форм селена. Методы соосаждения используются только для неорганических форм селена. Соосадить Se(IV) удается со многими

коллекторами, поэтому соосаждение может быть использовано для отделения Se(IV) от Se(VI) с последующим определением. Наиболее часто в качестве элемента-коллектора используется лантан(III), он осаждается при pH около 9,5 в виде $La(OH)_3$ и Se(IV) соосаждается с ним [96]. С использованием раствора лантана азотнокислого получен самый низкий предел обнаружения Se(IV) - 1 мкг/л в водопроводной и колодезной воде с проточно-инжекционным методом в сочетании с ГГ-ААС [97]. В работе [98] представлены результаты совместного соосаждения Se(IV), As(III) и Sb(III) с пирролидиндитиокарбаматом свинца при pH 2-4. Se(IV) переходил в осадок, а Se(VI) не соосаждался в данных условиях. Количественную оценку содержания элементов проводили методом нейтронно-активационного анализа.

Легкость восстановления форм селена до элементного послужило причиной широкого использования гравиметрического метода анализа и фотометрического в виде его золя.

Применение спектрофотометрии в основном связано с использованием селективных реагентов по отношению к Se(IV). Открытие способности Se(IV) к селективному комплексообразованию с орто-диаминами: 3,3'-диаминобензидин, о-фенилендиамин, 2,3-диаминонафталин и др., позволило разработать ряд высокоселективных и чувствительных методик фотометрического определения селена(IV). Образующиеся пиазоселенолы извлекают из водной среды неполярными растворителями и определяют содержание селена в органической фазе фотометрическим методом [99].

Для определения неорганических форм селена в настоящее время используют также вольтамперометрию [100], капиллярный электрофорез [101-103], ионную хроматографию [104, 105], ВЭЖХ [106].

Применение предварительного сорбционного концентрирования в сочетании с современными методами детектирования позволяет достигать более эффективного разделения химических форм селена и более низких пределов его обнаружения. Так же, как и предыдущих случаях, атомно-спектрометрические методы анализа могут быть успешно применены для определения валового содержания селена, однако определение отдельных форм требует применение методов разделения и концентрирования. Часто применяемым подходом является определение содержания одной из форм селена, затем валового содержания обеих форм, и, наконец, расчёт содержания второй формы селена по разности полученных значений.

Поскольку Se(VI) в широком диапазоне pH присутствует в виде аниона, то для его концентрирования применяют анионообменные сорбенты, содержащие высокоосновные группы, в том числе группы четвертичных аммониевых оснований.

Алкилированный силикагель, модифицированный цетилтриметиламмония бромидом, селективно извлекает Se(VI) в присутствии Se(IV) в динамическом режиме. Количественная десорбция Se(VI) достигается 0,1 М HNO₃ [8]. Содержание Se(IV) рассчитывали по разности между валовым содержанием, определённым после окисления всего селена до Se(VI) перманганатом калия, и найденным содержанием Se(VI). При объеме пробы 3,0 мл коэффициент концентрирования составляет 27,6, а предел обнаружения методом АЭС-ИСП - 0,1 мкг/л (диапазон линейности – 0,5-1000 мкг/л).

Многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ), функционализированные 3-(2-аминоэтиламино)пропилтриметоксисиланом (ААПТС) [107], проявляют сорбционные свойства по отношению к Se(VI) в присутствии Se(IV) при pH 2,2. После десорбции 0,8 М HNO₃ содержание Se(VI) определяли в десорбирующем растворе методом МС-ИСП. Содержание Se(IV) определяли по разности между общим содержанием селена и содержанием Se(VI).

Хитозан, поперечно сшитый с диэтилентриамином, извлекает Se(VI) из водных растворов с pH 3,6 со степенью извлечения, превышающей 90% [108]. При этих условиях степень извлечения Se(IV) не превышает 4%. Авторы предполагают, что сорбция Se(VI) идёт по анионообменному механизму за счёт наличия положительного заряда на аминированной поверхности хитозана. После десорбции 1 М HCl определяли содержание Se(VI). Общее содержание селена определяли методом АЭС-ИСП после окисления Se(IV) до Se(VI) персульфатом калия. Содержание Se(IV) рассчитывали по разности валового содержания и содержания Se(VI).

Для селективного извлечения Se(IV) применяют неполярные сорбенты, извлекающие, как правило, гидрофобные комплексы Se(IV) с органическими реагентами, или сорбенты с комплексообразующими группами.

Гибридный наноматериал, представляющий собой силикагель, функционализированный бромидом 1-додецил-3-метилимидазолия, проявляет сорбционную емкость по отношению к высокую комплексу Se(IV) c пирролидиндитиокарбаматом (ПДТК) при pH 4,0. В качестве элюента использовали раствор Triton X-114 в этилацетате [109]. Общее содержание селена определяли методом ЭТААС после обработки пробы концентрированной HCl для полного восстановления Se(VI) до Se(IV). Те же авторы предлагают извлекать Se(IV) с ПДТК на чистом наноразмерном кремнезёме [110] при рН 2,0, элюировать его ацетилацетатом и определять в элюате методом ЭТААС.

Комплекс Se(IV) с пирролидиндитиокарбаматом (ПДТК) в широком диапазоне кислотности 0,01 - 50% HCl сорбируется на поверхности ПТФЭ волокна в микроколонке [111]. Десорбировали комплекс смесью 3%-ного раствора KBH₄ в 0,5 % растворе KOH. Перед определением методом АФС для образования гидрида прибавляли 15 % раствор HCl.

Пиазоселенол - комплекс Se(IV) с 2,3-диаминонафталином (ДАН) извлекали на мембранный диск C18 [112]. Комплексообразование проводили при 80°С, раствор охлаждали и пропускали через мембрану со скоростью 1,5 мл/мин. Элюировали комплекс 0,5 мл ацетонитрила со скоростью 4 мл/мин и определяли содержание селена в элюате атомно-абсорбционным и атомно-флуоресцентным методами. Наилучший предел обнаружения (1,7 мкг/л) был получен при использовании атомно-абсорбционного метода.

Для сорбции Se(IV) в работе [113] был использован новый хелатирующий сорбент, полученный путём прививки 2,3-диаминонафталина (ДАН) на гранулы
смолы Amberlite XAD-4 через диазомостик. Степень извлечения Se(IV) составила 88% при pH 2 и 80°С при скорости потока раствора 0,6 мл/мин. В качестве десорбента использовали раствор цистеина, который элюировал 96% Se(IV). Емкость сорбента по селену(IV) составила 3,4 мг/г. Селен определяли в растворе методом АЭС-ИСП.

Магнитные частицы Fe₃O₄@SiO₂@полианилин [114] применены в качестве сорбента для селективного извлечения Se(IV) из растворов при pH 2-4. Сорбционная емкость по Se(IV) составила 10,8 мг/г. Для количественной десорбции использовали 0,1 М NaOH. В оптимальных условиях предел обнаружения Se(IV) методом АЭС-ИСП составил 5,3 пг/мл при коэффициенте концентрирования равном 100.

Силикагель, модифицированный 2,6-диамино-4-фенил-1,3,5-триазином [115], количественно извлекает ионы Se(IV) при pH 5 и скорости потока раствора 4 мл/мин. Количественная его десорбция достигается 0,5 М HNO₃. Сорбционная емкость составила 5,90 мг/г. Минимальная определяемая концентрация – 0,015 мкг/л при коэффициенте концентрирования, равном 50.

Для одновременного определения обеих форм селена использовали как один сорбент, так и различные сорбенты. Оксид алюминия проявляет сорбционные свойства к обеим формам селена в широком диапазоне pH [116], а разделение форм возможно на стадии десорбции: Se(IV) – 1 мл 1 M NH₃, a Se(VI) – 6 мл 4 M NH₃. Определение селена в десорбирующих растворах проводили методом ЭТААС.

Сильноосновная смола Dowex 1X2 проявляет сорбционные свойства по отношению к обеим формам селена, но при разных значениях pH. Se(VI) сорбировался во всем исследованном диапазоне от pH 1,9 до pH 11,5, тогда как Se(IV) количественно извлекался при pH>4,7 [117]. Этот результат хорошо коррелирует с известными значениями pK_a селеновой и селенистой кислот. Сорбированные на колонке со смолой Se(IV) и Se(VI) элюировали 0,1 и 1 M растворами азотной кислоты. Предел обнаружения методом AAC составил 5,6 нг/л как для Se(IV), так и для Se(VI).

Заключение из литературного обзора

Способы сорбционного разделения форм хрома, мышьяка и селена основаны на их различных химических свойствах химических свойствах. Поскольку Cr(VI), As(V) и Se(VI) входят в состав сильных кислот и присутствуют в водах преимущественно в виде анионов, все методы выделения данных форм элементов основаны на использовании сорбентов с анионообменными группами.

Разделение Cr(VI) и Cr(III) не представляет собой сложной задачи, поскольку они находятся в разных формах: Cr(VI) – в виде аниона, а Cr(III) – в виде катиона. Достаточно просто решается задача разделения As(V) и As(III), поскольку As(V) присутствует в растворе в виде аниона, а As(III) в виде нейтральной недиссоциированной мышьяковистой кислоты. Несколько сложнее представляется задача разделения Se(VI) и Se(IV) с помощью анионообменных сорбентов, поскольку селен в данных формах существует в широком диапазоне рН в виде селенат и селенит-ионов.

Заслуживают внимания сорбенты, полученные обработкой различных твердых матриц, полиэтиленимином, обладающие высоким сродством по отношение к анионным формам элементов.

Для сорбционного концентрирования Cr(III), As(III) и Se(IV) после отделения от них Cr(VI), As(V), Se(VI) преимущественно используются различные комплексообразующие сорбенты. Использование катионитов для выделения Cr(III) нецелесообразно из-за высокого содержания катионов сопутствующих элементов В природных водах. Для концентрирования халькофильных Se(IV) As(III) И широко используются сорбенты С серосодержащими группами, так и концентрирование их в виде комплексов, образующихся в водных растворах, с серосодержащими реагентами.

Несмотря на широкий перечень реагентов, использующихся для десорбции сорбированных форм хрома, мышьяка и селена, наиболее целесообразно использование в качестве десорбирующих растворов разбавленных растворов неорганических кислот (азотной или хлороводородной). Использование растворов

щелочей, во-первых, может разрушать матрицу сорбентов, например кремнеземную, а во-вторых, весьма проблематично определение элементов в щелочных растворах методами атомно-эмиссионной и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой.

ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Исходные вещества

Исходные растворы Cr(VI) и Cr(III) с концентрацией 1 г/л готовили растворением точных навесок солей K_2CrO_4 и $Cr(NO_3)_3$ (АО ЛенРеактив, Россия) в деионизованной воде.

Исходные растворы As(V) и As(III) с концентрацией 1 г/л готовили растворением точных навесок солей Na_2HAsO_4 · $7H_2O$ и Na_3AsO_3 (Sigma-Aldrich, Германия) в деионизованной воде.

Исходные растворы Se(IV) и Se(VI) с концентрацией 1 г/л готовили растворением навесок коммерческих препаратов H₂SeO₃ и H₂SeO₄ (Вектон, Россия). Растворы с меньшими концентрациями ионов металлов готовили разбавлением исходных растворов.

Растворы для построения калибровочных кривых при определении хрома, мышьяка и селена методами МС-ИСП и АЭС-ИСП готовили из одноэлементных стандартных растворов ионов хрома(VI) (ГСО № 7114-94), мышьяка(III) (ГСО № 7143-95) и селена(IV) (ГСО № 7340-96) разбавлением их в 2% HNO₃.

Растворы ионов щелочных, щелочно-земельных, цветных и других металлов для изучения их мешающего влияния готовили из их соответствующих хлоридных или азотнокислых солей растворением в деионизованной воде. Растворы с меньшими концентрациями ионов металлов готовили разбавлением исходных растворов.

Для создания необходимого значения pH использовали растворы HCl, HNO₃ и NaOH квалификации ос.ч.

В качестве основы для синтеза сорбентов использовали кремнезем марки Силохром С-120 (фракция 0,1 – 0,2 мм, удельная поверхность ~120 м²/г, средний диаметр пор ~ 45 нм) производства ЗАО НПФ Люминофор (Ставрополь, Россия).

Для модифицирования поверхности кремнезема использовали 2–10%-ные растворы полимерных полиаминов: полигексаметиленгунидина хлорида (ПГМГ),

поли(4,9-диоксадодекан-1,12-гуанидин) хлорида (ПДДГ) (Институт экологохимических проблем, Россия), гексадиметрина бромида (ПБ) и поли(диаллилдиметиламмоний хлорида) линейного строения (ПДДА) (Sigma-Aldrich, Германия), полиэтиленимина разветвленного строения (ПЭИ) (Sigma-Aldrich, Германия) в деионизованной воде.

В качестве реагентов в работе использовали Арсеназо I (завод имени П.Л. Войкова/АО 1-нитрозо-2-нафтол-3,6-дисульфокислоты Аурат, Москва), динатриевую соль (нитрозо-R-соль, HPC), 2-нитрозо-1-нафтол-4-сульфокислоты натриевую соль (нитрозо-N-соль, HHC) (Шосткинский завод химреактивов, 2,3-дитиолпропансульфонат натрия УT) (OAO)Украина). (унитиол, H.A. Семашко»), «Мосхимфармрепараты ИМ. 2-меркаптобензимидазол-5сульфокислоту (МБИ), 2,3-диаминонафталин (2,3-ДАН) (Sigma-Aldrich, Германия).

Растворы реагентов с концентрацией 0,1% (масс.) готовили растворением точных навесок реагентов в деионизованной воде. Растворы с меньшей концентрацией реагентов готовили разбавлением исходных растворов деионизованной водой.

В качестве реальных объектов, содержащих химические формы Cr(III) и Cr(VI), использованы техногенные воды участка травления нержавеющей стали гальванического производства OAO «ЭНЕКО» (Минусинск, Россия), а содержащих неорганические формы As(V) и As(III), и Se(IV) и Se(VI) - природные воды Республики Тыва.

В качестве сорбентов в работе также использовали кремнеземы, химически модифицированные серосодержащими функциональными группами (ХМК): меркаптопропильными (МПС), меркаптофенильными (МФС), дитиокарбаматными (ДТКС), N-аллил N'-пропилтиомочевинными (АТПМС), тетрасульфидными (ТСС). В качестве основы для синтеза ХМК использовали кремнезём марки Силохром С-120. Сорбенты МПС, ТСС синтезировали непосредственным закреплением коммерческих модификаторов соответственно γ-меркаптопропилтриэтоксилана и бис[3-(триэтоксисилил)пропил]тетрасульфида

на поверхности кремнезема. Синтез сорбента МФС проводили по способу, предварительным опубликованному В [118], с аналогичному синтезом модификатора взаимодействия В толуоле ПО реакции γ-(триэтоксисилан)пропилизоцианата с 4-аминотиофенолом. Аналогичным способом синтезирован сорбент АТПМС. Синтез сорбента ДТКС осуществляли [119] обработкой предварительно синтезированного ПО методике амипропилсиликагеля сероуглеродом в абсолютированном этиловом спирте.

2.2 Приборы и оборудование

Концентрацию металлов в растворах определяли атомно-эмиссионным методом с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) на спектрометре iCAP 6500 DUO (Thermo Scientific, США) и масс-спектрометрическим методом с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) на приборе Xseries II (Thermo Scientific, США). Операционные параметры работы приборов приведены в таблице 1.

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. Нагрев образца проводили в платиновом тигле от 30 до 760°C со скоростью 20°C/мин, продувку воздухом осуществляли со скоростью 50 мл/мин.

Олигомерный состав растворов полиаминов и анионный состав природных и техногенных вод определяли методом капиллярного электрофореза на приборе Капель-105 (Люмэкс, Россия). Параметры электрофоретического определения полиаминов: ввод пробы – 30 мБар*10 с, 25мМ фосфатный буфер + 200 мМ сульфата калия, U = +15 кВ, диаметр капилляра 50 мкм. Параметры определения анионов были заданы в соответствии с методическими рекомендациями производителя.

42

Таблица 1 - Операционные параметры атомно-эмиссионного и массспектрометрического определения хрома, мышьяка и селена

Параметр	Значение			
Параметр	АЭС-ИСП	МС-ИСП		
Мощность генератора	1150 Вт	1400 Вт		
Поток газа на распыление	0,7 л/мин	0,94 л/мин		
Вспомогательный поток газа	0,5 л/мин	0,7 л/мин		
Поток газа на охлаждение	13 л/мин	13 л/мин		
Скорость насоса при анализе	60 об/мин	25 об/мин		
Скорость насоса при промывке	100 об/мин	100 об/мин		
Время промывки образцом	30 c	30 c		
Время стабилизации насоса	5 c	5 c		
Время интегрирования	15 c	-		
Режим обзора	Аксиальный	Аксиальный		
Число повторов	3	-		
Параметры масс-детектора				
В импульсном режиме	-	1800 B		
В аналоговом режиме	-	3300 B		
Стандартное разрешение	-	83		
Элемент	Длина волны, нм	Изотоп		
Cr	267,709	⁵² Cr, ⁵³ Cr		
	189,042			
As	193,759	⁷⁵ As		
	197,262			
Se	196,0	⁸¹ Se		

Электронно-микроскопические исследования выполняли на сканирующем электронном микроскопе S5500 (Hitachi, Japan) во вторичных электронах (ускоряющее напряжение 3 кэВ) и на сканирующем электронном микроскопе TM-

4000 (Hitachi, Japan) в отраженных электронах (ускоряющее напряжение 15 кэВ) с системой микроанализа ESpirit 2.1 (Bruker, Германия). Порошковые пробы закрепляли на алюминиевом столике на проводящем двухстороннем углеродном скотче. Для устранения заряжения непроводящей поверхности на образцы напыляли 2,0-2,5 нм платины в системе вакуумного напыления металлов Leica EMACE 200.

ИК-спектры кремнезема, модифицированного полиаминами, регистрировали на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 380 (Thermo Scientific, США) с приставкой неполного внутреннего отражения Smart Performer в диапазоне 4000 - 650 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹. Для накопления спектра использовали 16 сканов. Жидкие пробы полиаминов помещали на кристалл-анализатор (ZnSe) приставки Smart Performer в виде капли. Порошкообразные пробы измельчали в агатовой ступке, помещали на кристалл-анализатор ZnSe и прижимали с усилием 12 psi. Перед каждым новым образцом снимали спектр фона для исключения влияния атмосферы.

Рентгенограммы регистрировали на рентгеновском дифрактометре XRD 7000 (Shimadzu, Япония) (излучение CuK α , монохроматор) в диапазоне от 3 до 70° по шкале 2 θ с шагом 0,03° и скоростью сканирования 1,5 град/мин. Измельченная проба прессовалась в стандартную кювету из кварцевого стекла.

Концентрацию функциональных групп полимеров, закрепленных на поверхности кремнезема, определяли элементным анализом на CHNSанализаторе EURO EA 3000 (Eurovector, Италия).

pH растворов контролировали при помощи ионометра SevenEasy pH Meter S20 (Mettler-Toledo, Швейцария) с комбинированным электродом InLabExpertPro.

Спектры поглощения и оптическую плотность растворов регистрировали на спектрофотометре Cary 100 (Varian, Австралия). Спектры диффузного отражения сорбентов регистрировали на спектрофотоколориметре Пульсар (Химавтоматика, Россия).

Спектры возбуждения люминесценции и люминесценции растворов и сорбентов регистрировали на спектрофлуориметре Cary Exlipse (Varian,

Австралия). Для регистрации спектров поглощения, спектров возбуждения люминесценции растворов люминесценции И использовали стандартные кварцевые кюветы (10 мм х 10 мм). Регистрацию спектров возбуждения люминесценции и люминесценции сорбентов проводили непосредственно в миниколонке В специальном держателе, помещаемом В стандартный кюветодержатель спектрофлуориметра (рисунок 4).



Рисунок 4 - Фото держателя миниколонки для измерения люминесценции сорбентов

Прокачивание растворов через колонку осуществляли с помощью многоканального перистальтического насоса ВТ 100-1F (LongerPump, Китай).

Нагревание растворов проводили с использованием термостата UTU-2 (Horyzont, Польша).

Для перемешивания растворов использовали шейкер WU-4 (Horyzont, Польша).

Деионизованную воду (18,1 М Ω см⁻¹) получали на установке Barnstead Epure D4642-33 (Barnstead International, США).

2.3 Методика эксперимента

2.3.1 Модифицирование поверхности кремнезема полиаминами в статическом и динамическом режимах

Поверхность кремнезема предварительно активировали выдерживанием 10 г кремнезема в растворе NaOH с pH 8,5-9,0 в течение 1 часа с последующим деионизованной водой нейтрального pH. промыванием ДО значения Модифицирование поверхности кремнезема осуществляли следующим образом: при постоянном перемешивании со скоростью 1 мл/мин к 10 г активированного кремнезема добавляли 50 мл 10%-ного раствора ПГМГ, ПДДГ или 2 %-ного раствора ПДДА, ПБ или ПЭИ. Полученные сорбенты SiO₂-ПА (SiO₂-ПГМГ, SiO₂-ПДДГ, SiO₂-ПДДА, SiO₂-ПБ, SiO₂-ПЭИ) отделяли от раствора декантацией, промывали деионизованной водой и высушивали в сушильном шкафу при температуре 40°С.

Для модифицирования поверхности кремнезема в динамическом режиме через стеклянную миниколонку, содержащую 0,1 г кремнезема, пропускали 50 мл 10%-ного раствора соответствующего полиамина. Затем пропускали 20 мл 1 М HNO₃ для удаления низкомолекулярных олигомеров полиаминов, слабо удерживающихся на поверхности кремнезема, и дистиллированную воду до pH 5.

2.3.2 Исследование степени извлечения полиаминов кремнеземом

Изучение сорбции полиаминов на поверхности кремнезёма при различных значениях pH проводили в статическом режиме в стеклянных градуированных пробирках вместимостью 15 мл с притертыми пробками. В пробирки вводили раствор полиамина (ПГМГ, ПДДГ, ПДДА, ПБ, ПЭИ) с концентрацией 1 г/л, добавляли HCl или NaOH для создания необходимого значения pH в диапазоне от 0 до 9, добавляли воду до 10 мл. Вносили 0,1 г кремнезёма, пробирки закрывали пробками и перемешивали в течение 40 мин.

Растворы отделяли от сорбента декантацией, и определяли в них остаточное содержание полиамина фотометрическим методом по реакции с бромфеноловым синим по методике [120].

Методика определения. Аликвоту раствора полиамина до и после сорбции помещали в мерную колбу вместимостью 25 мл, прибавляли 5 мл ацетатного буфера с pH 3, затем 1 мл 0,1 % раствора бромфенолового синего и доводили до метки дистиллированной водой; проводили измерение оптической плотности на длине волны 595 нм. Концентрацию полиамина в растворе определяли по градуировочному графику, построенному в аналогичных условиях. Количество сорбированного полиамина определяли по разности между его исходной концентрацией и остаточной концентрацией после сорбции.

Концентрацию полиэтиленимина определяли фотометрическим методом по методике по окраске комплекса ПЭИ с медью(II) в среде ацетатного буферного раствора [121].

Методика определения. Раствор полиэтиленимина до и после сорбции помещали в мерную колбу вместимостью 25 мл, прибавляли 5 мл ацетатного буфера с pH 5,5, затем 4 мл раствора ацетата меди(II) с концентрацией 0,02 моль/л и доводили до метки дистиллированной водой; проводили измерение оптической плотности раствора на длине волны 295 нм. Концентрацию ПЭИ определяли по градуировочному графику, построенному в аналогичных условиях. Количество сорбированного ПЭИ определяли по разности между его исходной концентрацией и остаточной концентрацией после сорбции.

Для косвенного определения количества закрепленного на поверхности кремнезема полиамина исследовали сорбцию нитрозо-Н-соли (ННС) на аминированной поверхности кремнезема.

2.3.3 Определение олигомерного состава ПГМГ и ПДДГ методом капиллярного электрофореза

Анализ состава растворов ПГМГ и ПДДГ проводили методом капиллярного электрофореза. Для этого аликвоту исследуемого раствора ПГМГ вводили в центрифужную пробирку Эппендорфа емкостью 1,5 см³, добавляли буферную смесь и помещали в центрифугу. Выдерживали 10 минут при частоте вращения

3000 об/мин. Затем пробирку помещали в автосамплер установки для электрофореза и проводили анализ.

Анализ выполнялся на приборе Капель 105 с фотометрическим детектором с переменной длиной волны 190-380 нм и гидравлической системой ввода пробы. Регистрацию поглощения полиаминов проводили на длине волны 200 нм. Использовали кварцевый капилляр с внешним полиимидным защитным покрытием. Размеры капилляра: внутренний диаметр 50 мкм; внешний диаметр 375 мкм; общая длина капилляра 75 см; расстояние до детектора 65 см. 20°C. Термостабилизация капилляра осуществлялась При при выборе оптимальных условий проведения анализа руководствовались следующими критериями: рабочее напряжение варьируется таким образом, чтобы получаемые хроматографические пики были достаточно узкие и симметричные; ток при этом не должен превышать критических значений (200 мкА); время проведения анализа должно быть достаточным для хорошего разделения компонентов. Для подготовки капилляра к работе руководствовались стандартным рекомендациям фирмы-производителя. Активирование поверхности капилляра проводилось промыванием его 0,1 М NaOH, дистиллированной водой, электрофоретическим буферным раствором. Результаты экспериментов обрабатывали с использованием программы "МультиХром" для Windows-95\98\NT.

2.3.4 Определение устойчивости закрепления полиаминов на поверхности кремнезема в растворах неорганических кислот и солевых растворах

Об устойчивость закрепления полиаминов на поверхности кремнезема судили по изменению сорбционной емкости сорбентов SiO₂-ПА по HPC до и после обработки сорбентов растворами NaCl, HCl или HNO₃ различных концентраций по методике [122]. Для этого строили изотерму сорбции HPC на сорбентах SiO₂-ПА и по горизонтальному участку изотермы сорбции определяли сорбционную емкость. Другую порцию сорбентов SiO₂-ПА предварительно обрабатывали растворами 1 – 20 г/л NaCl или 0,01 – 3 М HNO₃. Растворы

декантировали, сорбент промывали деионизованной водой до нейтральной реакции промывных вод и строили изотерму сорбции НРС и по горизонтальному участку изотермы сорбции определяли сорбционную емкость. Степень изменения сорбционной емкости служила критерием устойчивости закрепления полиамина.

2.3.5 Закрепление сульфопроизводных органических реагентов на поверхности аминированного кремнезема

Кремнезем, последовательно модифицированный полиаминами и сульфопроизводными органических реагентов (АрсІ, УТ, МБИ) получали добавлением 50 мл 0,1 %-ного раствора реагента со скоростью 1 мл/мин к 10 г SiO₂-ПА при постоянном перемешивании. Полученные сорбенты (SiO₂-ПА-АрсІ, SiO₂-ПА-УТ, SiO₂-ПА-МБИ) отделяли от раствора декантацией, промывали деионизованной водой и высушивали при температуре 40°С.

2.3.6 Изучение сорбции ионов металлов на модифицированном полиаминами и сульфопроизводными органических реагентов кремнеземе в статическом и динамическом режимах

Изучение сорбции ионов металлов на модифицированном полиаминами, а также и сульфопроизводными органических реагентов кремнеземе в статическом режиме при комнатной температуре проводили в стеклянных градуированных пробирках вместимостью 15 мл с притертыми пробками. В пробирки вводили 10 мкг соответствующего иона металла, добавляли HCl или NaOH для создания необходимого значения pH в диапазоне от 1 до 9 и воду до 10 мл. Вносили 0,1 г сорбента, пробирки закрывали пробками и перемешивали в течение 1-40 мин. Растворы отделяли от сорбента декантацией и определяли в них остаточное содержание металла.

Изучение сорбции в статическом режиме при повышенной температуре проводили в термостатируемых пробирках вместимостью 15 мл с притертыми пробками, закрепленных в ячейках шейкера WU-4 и соединенных с помощью шланга с термостатом UTU-2. В термостатируемые пробирки вводили 10 мкг иона

металла, добавляли HCl или NaOH для создания pH в диапазоне от 1 до 9 и воду до 10 мл. Пробирки закрывали пробками и нагревали до 50°C или 90°C. Вносили 0,1 г сорбента и перемешивали в течение 1-40 мин. Растворы отделяли от сорбента декантацией и определяли в них остаточное содержание металла.

При изучении сорбции ионов металлов в динамическом режиме при комнатной температуре использовали стеклянные миниколонки (внутренний диаметр 3 мм, высота 10 см). При повышенной температуре сорбцию изучали в термостатируемых стеклянных миниколонках (внутренний диаметр 3 мм, высота 10 см).

При исследовании сорбции при комнатной температуре через стеклянную миниколонку, содержащую 0,1 г сорбента (высота слоя сорбента в колонке – 35 мм), пропускали раствор при оптимальном pH с заданной концентрацией иона металла со скоростью потока раствора через миниколонку в диапазоне от 1 до 5 мл/мин. Отбирали каждые 10 мл раствора, прошедшего через колонку, и определяли в нем остаточное содержание металла.

Для изучения сорбции при повышенных температурах раствор с заданной концентрацией иона металла пропускали через термостатируемую миниколонку, содержащую 0,1 г сорбента и нагретую до 50°С или 90°С при помощи термостата, со скоростью потока раствора от 1 до 5 мл/мин. Отбирали каждые 10 мл раствора, прошедшего через колонку, и определяли остаточное содержание металла.

2.3.7 Построение изотерм сорбции

Для построения изотерм сорбции при комнатной температуре в пробирки вводили от 0,1 мкг до 10 мг исследуемого иона металла в виде раствора в 0,1 М HCl, создавали оптимальное значение pH добавлением раствора NaOH, доводили до 10 мл водой. Вносили 0,1 г сорбента, пробирки закрывали пробками и перемешивали в течение оптимального времени контакта фаз. После сорбции растворы декантировали и определяли в них остаточное содержание металла.

При построении изотерм сорбции при повышенной температуре в термостатируемые пробирки вводили от 0,1 мкг до 10 мг исследуемого иона

50

металла в виде раствора в 0,1 М HCl, создавали оптимальное значении pH добавлением раствора NaOH, доводили до 10 мл водой. Пробирки нагревали до температуры 50°C или 90°C. Вносили 0,1 г сорбента, пробирки закрывали пробками и перемешивали в течение оптимального времени контакта фаз. После отделения раствора декантацией и его охлаждения определяли в нем остаточное содержание металла.

Экспериментальные изотермы сорбции анализировали в рамках моделей Ленгмюра и Фрейндлиха. Модель Ленгмюра представлена уравнением:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max} \cdot k_L} + \frac{C_e}{q_{max}},\tag{1}$$

где C_e – это равновесная концентрация иона металла (ммоль/л); q_e – количество адсорбированного иона металла в состоянии равновесия (ммоль/г); q_{max} – максимальная адсорбционная емкость по иону металла (ммоль/г), k_L – константа равновесия Ленгмюра (л/ммоль). Равновесный параметр (R_L) модели Ленгмюра рассчитывали по формуле:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0},\tag{2}$$

где C_0 – исходная концентрация реагента (ммоль/л), а k_L - константа равновесия адсорбции Ленгмюра (л/ммоль). Значение R_L указывает на природу адсорбции: неблагоприятная, если $R_L > 1$, линейный, если $R_L = 1$, благоприятная, если $0 < R_L < 1$.

Модель Фрейндлиха описывается линейным уравнением:

$$lnq_e = \frac{1}{n}lnC_e + lnK_F,\tag{3}$$

где C_e - равновесная концентрация реагента (ммоль/л), q_e - количество реагента, адсорбированного на единице массы адсорбента (ммоль/г), K_F - максимальная адсорбционная емкость по реагенту (ммоль/г).

2.3.8 Изучение селективности сорбционного концентрирования химических форм хрома, мышьяка и селена модифицированным кремнеземом

Изучение влияния сопутствующих компонентов природных и техногенных вод на сорбцию химических форм металлов проводили в динамическом режиме при комнатной или повышенной температуре. Для этого создавали бинарные системы, содержащие заданную концентрацию определяемого иона металла и возрастающие количества сопутствующих компонентов. Бинарные растворы прокачивали через миниколонку, содержащую 0,1 г сорбента, со скоростью потока раствора 1 мл/мин при соответствующей температуре. Отбирали каждые 10 мл раствора и определяли в них содержание форм металлов.

2.3.9 Изучение десорбции с поверхности сорбентов в статическом и динамическом режимах

При изучении десорбции в статическом режиме в пробирку вносили 0,1 г сорбента с известным количеством сорбированного иона металла, добавляли 10 мл десорбирующего раствора. Пробирку закрывали пробкой и перемешивали в течение 10 мин. Раствор отделяли от сорбента декантацией и определяли в нем содержание металла. Десорбцию при повышенной температуре проводили аналогично с использованием термостатируемых пробирок.

В динамическом режиме через миниколонку, содержащую 0,1 г сорбента с известным количеством сорбированного иона металла, пропускали 5 или 10 мл десорбирующего раствора со скоростью потока раствора 1 мл/мин. Аналогичным образом проводили десорбцию при повышенной температуре в термостатированной колонке.

ГЛАВА З ЗАКОНОМЕРНОСТИ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНЕЗЕМА ПОЛИАМИНАМИ. ХАРАКТЕРИСТИКИ МОДИФИЦИРОВАНОГО КРЕМНЕЗЕМА

3.1 Зависимость степени извлечения полиаминов кремнеземом от рН

Зависимость степени извлечения ПГМГ Силохромом от pH имеет вид вогнутой кривой с минимумом в диапазоне pH 2-5 (рисунок 5). В целом ход полученных при прямом (фотометрическом определении с бромфеноловым синим) и косвенном (по сорбции HHC) определении кривых одинаков, что свидетельствует о зависимости между количеством сорбированного полиамина и его способностью извлекать сульфопроизводные органических реагентов из раствора. Минимальная сорбция HHC на ПГМГ наблюдается также в диапазоне pH 2-5.



косвенное определение (1), прямое определение (2) С(ПГМГ)=1 г/л, 0,1 г кремнезёма, время контакта фаз 40 минут Рисунок 5 –Зависимость степени извлечения ПГМГ кремнезёмом от рН

Поскольку природа функциональной группы ПДДГ одинакова с природой функциональной группы ПГМГ, форма зависимости степени извлечения ПДДГ кремнеземом от pH имеет аналогичный вид.

График зависимости сорбции ПДДА от pH имеет вид нисходящей кривой, максимум степени извлечения наблюдается в кислой среде (рисунок 6).



косвенное определение (1), прямое определение (2) С(ПДДА)=1 г/л, 0,1 г кремнезёма, время контакта фаз 40 минут Рисунок 6 – Зависимость степени извлечения ПДДА кремнезёмом от рН

Оптимальное значение pH сорбции полибрена на Силохроме также находится в кислой среде (рисунок 7). Высокие сорбционные свойства кремнезёма по отношению к полиаминам с четвертичными аммониевыми группами могут объясняться тем, что в среде с высокой кислотностью (а значит, и ионной силой) молекулы полиаминов вытесняются из более полярной среды раствора на менее полярную поверхность кремнезёма.



косвенное определение (1), прямое определение (2) С(ПБ)=1 г/л, 0,1 г кремнезёма, время контакта фаз 40 минут Рисунок 7 – Зависимость степени извлечения ПБ кремнезёмом от рН

В отличие от других полиаминов, в случае ПЭИ можно выбрать образцы с различной молекулярной массой, максимально и минимально возможной. Степень извлечения ПЭИ₈₀₀ (М=800 г/моль) Силохромом возрастает по мере увеличения рН и достигает максимальных значений в щёлочной области (рисунок 8), что хорошо согласуется с литературными данными [123], согласно которым при увеличении рН раствора молекула полимера претерпевает превращение в плотный клубок с высоким поверхностным зарядом; кроме того, при высоком значении рН поверхность оксида кремния разрыхляется вследствие частичного растворения, таким образом, увеличивая количество активных центров на поверхности. Интересно, что максимум извлечения ННС полученным сорбентом не совпадает с таковым для извлечения ПЭИ₈₀₀. Это можно объяснить изменением поверхностной конфигурации молекулы ПЭИ₈₀₀ при возрастании рН, вследствие чего клубки макромолекул образуют большее число связей с поверхностью кремнезёма и меньшее – с молекулами ННС.



косвенное определение (1), прямое определение (2) С(ПЭИ)=1 г/л, 0,1 г кремнезёма, время контакта фаз 40 минут Рисунок 8 –Зависимость степени извлечения ПЭИ₈₀₀ кремнезёмом от рН

Исследование сорбции ПЭИ₁₃₀₀ (M=1300 г/моль) на поверхности Силохрома даёт результат, сопоставимый с результатом для ПЭИ₈₀₀. При исследовании сорбции ПЭИ₈₀₀₀₀₀ (М=600000-1000000 г/моль) из растворов при увеличении рН наблюдается менее плавное, чем в случае низкомолекулярных ПЭИ, возрастание степени извлечения полимера (рисунок 9). Согласно литературным данным, при увеличении рН молекула приобретает форму плотного клубка. Кажется логичным допущение, что крупные молекулы ПЭИ приобретают данную конформацию при более высоких значения рН. Однако уже сорбированные молекулы с высокой молекулярной массой держатся на поверхности значительно более прочно: в промывных водах после сорбции ПЭИ полимер практически не обнаруживается.



косвенное определение (1), прямое определение (2)

С(ПЭИ)=1 г/л, 0,1 г кремнезёма, время контакта фаз 40 минут

Рисунок 9 – Зависимость степени извлечения ПЭИ₈₀₀₀₀₀ кремнезёмом от рН

3.2 Исследование сорбции полигуанидинов на поверхности кремнезема методом капиллярного электрофореза

Большинство коммерческих препаратов ПГМГ и ПДДГ характеризуются широким набором низко- и высокомолекулярных соединений (олигомеров) с различной молекулярной массой. Используя метод капиллярного электрофореза, авторы [124] показали, что коммерческие препараты ПГМГ состоят из большого количества молекул различной молекулярной массы. Для определения форм полигуанидинов извлекающихся из водных растворов кремнеземом использован метод капиллярного электрофореза, позволяющий разделить все присутствующие в смеси соединения, зарегистрировать последовательность их выхода и провести сравнительный анализ смеси различных полигуанидинов как до сорбции, так и после сорбции.

Электрофоретическое определение ПГМГ и ПДДГ представляет собой сложную задачу, поскольку в водных растворах они находятся в виде положительно заряженных ионов, способных сорбироваться на отрицательно заряженной стенке кварцевого капилляра, что приводит к искажению

электрофореграмм в виде увеличения сигнала базовой линии и появления широкого неразрешенного максимума. На рисунке 10 представлены электрофореграммы исходного раствора ПГМГ и различных порций его раствора, прошедшего через миниколонку с 0,2 г кремнезема.

Как следует из рисунка 10, при прохождении первой порции в растворе отсутствуют все формы ПГМГ, в последующей порции наблюдается единичный пик соответствующий мономеру гуанидина, в последующей порции наблюдается ряд пиков веществ с малыми временами удерживания, соответствующие мономерным гуанидину, гексаметилендиамину и низкомолекулярным формам ПГМГ. Дальнейшее увеличение объема прошедшего раствора приводит к появлению пиков олигомеров со средним молекулярным весом и отсутствием пиков принадлежащих олигомерам с максимальным молекулярным весом и временами удерживания больше 34 мин. И только после прохождения 50 мл электрофореграмма раствора соответствует электрофореграмме раствора исходного раствора. Таким образом, можно заключить, что наиболее прочно на поверхности кремнезема закрепляются олигомеры ПГМГ с максимальной молекулярной массой.



В

Г



59

С_{ПГМГ} = 1 г/л; 0,2 г кремнезема. Параметры электрофоретического определения: ввод пробы – 30 мБар*10 с, 25мМ фосфатный буфер + 200 мМ сульфата калия, U = +12 кB, d_{капил} = 50 мкм

Рисунок 10 – Электрофореграммы растворов ПГМГ в 5 мМ фосфате натрия до сорбции (а), после прохождения, мл: 1 (б), 5 (в), 10 (г), 15 (д), 25 (е), 30 (ж), 40 (з)

Аналогичные зависимости наблюдаются и при сорбции ПДДГ на поверхности кремнезема. Из приведенных на рисунке 11 электрофореграмм, несмотря на достаточно невысокое разрешение пиков, видно, что исходный раствор ПДДГ содержит различные молекулярные формы, характеризующиеся временами удерживания от 29 до 37 мин (рисунок 11а). При прохождении через первых порций раствора ПДДГ наблюдается сорбция кремнезем всех молекулярных форм: С увеличением объема прошедшего раствора до 5 мл также наблюдается количественное извлечение молекулярных форм ПДДГ с большей массой и увеличение интенсивности пиков молекулярных форм с малой молекулярной массой (рис. 11в).



Рисунок 11 - Электрофореграмма растворов ПДДГ в 5 мМ фосфате натрия до сорбции (а), после прохождения, мл: 0,5 мл (б), 5 мл (в), 10 мл (г), 30 мл (д) С_{ПЛЛГ} = 1 г/л (а), m (SiO₂) = 0,2 г

Выход олигомеров с высокой молекулярной массой при времени удерживания 33-36 мин наблюдается только при прохождении 10 мл раствора ПДДГ (рис. 11г). После прохождения 30 мл раствора электрофореграммы исходного раствора и прошедшего черезминиколонку с сорбентов идентичны, что также свидетельствует о более прочном закреплении на поверхности кремнезема олигомеров ПДДГ с максимальной молекулярной массой. Преимущественное сорбционное извлечение высокомолекулярных олигомерных форм ПГМГ и ПДДГ на поверхности кремнезема и их достаточно прочное закрепление связано с многоцентровым взаимодействием макромолекул ПГМГ и ПДДГ с гидроксильными группами поверхности по электростатическому механизму, и механизму образования водородных связей. Несмотря на слабую энергию электростатического взаимодействия по сравнению с образованием химических связей, за счет многоцентровости прочность закрепления оказывается достаточно высокой.

3.3 Устойчивость закрепления полиаминов на поверхности кремнезема

Полиамины, предлагаемые в качестве модификаторов поверхности, представляют собой олигомеры с различной длиной цепи и имеют аминогруппы разной природы, оба этих фактора могут влиять на стабильность их фиксации на поверхности кремнезема. Стабильность фиксации полиаминов в сильно солевых растворах и разбавленных кислотах определяли по изменению сорбционной способности SiO₂-ПА по HPC после обработки поверхности сорбента растворами NaCl или HNO₃ различной концентрации. HPC была выбрана потому, что спектры этого соединения не изменяются в широком диапазоне pH и молекула HPC содержит две депротонированные сульфогруппы, которые обеспечивают сильную фиксацию реагента на поверхности сорбентов SiO₂-ПА.

Обработка сорбентов растворами 1–20 г/л NaCl и 0,01–3 М HNO₃ приводила к незначительному изменению сорбционной способности всех сорбентов, кроме SiO₂-ПЭИ (таблица 2). Это свидетельствует о высокой стабильности фиксации полиаминов на кремнеземе за счет образования множественных связей между отрицательно заряженными силанольными группами кремнезема и положительно заряженными аминогруппами полиаминов.

Что касается ПЭИ, этот полиамин полностью смывается с поверхности кремнезёма при контакте с растворами кислот, о чём свидетельствует снижение сорбионной емкости указанного сорбента по НРС практиески до нуля; обработка NaCl не оказвает существенного влияния на ёмкость SiO-ПЭИ по НРС. Такое

отличие в устойчивости закрепления ПЭИ на поверхности кремнезема в отличие от закрепления других полиаминов связано с его высокой разветвленностью и, соответственно, легкостью протонирования концевых первичных аминогрупп, что обеспечивает легкость удаления ПЭИ с поверхности кремнезема.

Таблица 2 - Сорбционная емкость модифицированных кремнезёмов по НРС (исходных и обработанных растворами NaCl и HNO₃)

Реагент	Сорбционная емкость, ммоль/г				
i cui citt	SiO ₂ -ΠΓΜΓ	SiO ₂ -ПДДГ	SiO ₂ -ПДДА	SiO ₂ -ПБ	
Необработанный	0,041±0,003	0,030±0,003	0,039±0,003	0,024±0,002	
NaCl, 1 г/л	0,039±0,003	0,029±0,002	0,039±0,003	0,023±0,002	
NaCl, 5 г/л	0,038±0,002	0,029±0,003	0,041±0,003	0,021±0,002	
NaCl, 10 г/л	0,038±0,002	0,031±0,003	0,040±0,003	0,022±0,002	
NaCl, 20 г/л	0,039±0,002	0,031±0,003	0,041±0,003	0,027±0,002	
HNO ₃ , 0,01 моль/л	0,038±0,002	0,033±0,002	0,043±0,003	0,021±0,002	
HNO ₃ , 0,1 моль/л	0,037±0,003	0,032±0,002	0,045±0,003	0,021±0,002	
HNO ₃ , 1 моль/л	0,037±0,003	0,028±0,002	0,042±0,003	0,022±0,002	
HNO ₃ , 2 моль/л	0,038±0,002	0,026±0,003	0,039±0,003	0,020±0,002	
HNO ₃ , 3 моль/л	0,039±0,002	0,025±0,003	0,039±0,003	0,020±0,002	

3.4 Исследование физико-химических характеристик модифицированного полиаминами кремнезема

3.4.1 ТГА-ДСК анализ

Для определения количества полимера, закрепленного на кремнеземе, были получены термограммы SiO₂-ПГМГ, SiO₂-ПЭИ, SiO₂-ПДДГ, SiO₂-ПДДА и SiO₂-ПБ. Разложение всех используемых для модифицирования полиаминов протекало на поверхности кремнезема одноступенчато в интервале температур 150–400°С. Во время разложения ПГМГ в газовой фазе обнаруживали аммиак и циклогексан; ПДДГ - углекислый газ, формалин и аммиак; ПДДА - формалин, метанол и углекислый газ; ПБ - метилпиперидин.



Рисунок 12 - ТГА-ДСК кривые кремнезема, модифицированного полимерными поламинами

Исходя из количества полиаминов на SiO₂-ПА, рассчитано количество анионообменных центров на их поверхности (таблица 3). Например, количество ПГМГ, закрепленного на кремнеземе, составило 2,3%, что соответствует 23 мг

63

ПГМГ на 1 г твердой фазы. Если молекулярная масса одного гуанидинового фрагмента ПГМГ, как анионообменного центра соответствует 142 г/моль, то концентрация анионообменных центров составляет 0,16 ммоль/г. Аналогичный подход был использован при расчете числа анионообменных центов всех исследованных сорбентов. Результаты расчета приведены в таблице 3. Для расчёта количества анионообменных центров на сорбенте SiO₂-ПЭИ учитывали содержание в молекуле первичных, вторичных и третичных аминогрупп (П, В, Т).

Полиамин (ПА)	M(IIA) , r/mojid	Количество ПА %мас.	Формульная единица (ФЕ)		Число анионообменных центров на ФЕ (AII)	Концентрация АЦ, ммоль/г
ΠΓΜΓ	700- 10000	2,3		142	1	0,16
ПДДГ	25000- 55000	2,8		230	1	0,12
ПДДА	400000- 500000	2,1	H ₃ C CH ₃ n	126	1	0,17
ПБ	4000- 6000	0,7	H ₃ C + CH ₃ N H ₃ C CH ₃ N CH ₃	214	2	0,065
ПЭИ	600000- 1000000	1,7	$H_2N \left(\begin{array}{c} & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & $	473	4П, 3В, 4Т	0,144П 0,108В 0,144Т

Таблица 3 - Характеристика модифицированных кремнезёмов

3.4.2 CHN-анализ

Содержание водорода, углерода и азота на поверхности сорбентов, определенное методом элементного анализа, хорошо совпадает с расчетными значениями по данным ТГА (таблица 4), что также свидетельствует о закреплении полиаминов на поверхности кремнезема.

Таблица 4 – Результаты элементного анализа и рассчитанные значения содержания элементов на поверхности модифицированных кремнезёмов, % масс.

Сорбент	Результаты CHN-анализа			Рассчитанные значения		
	С	Н	N	С	Н	N
SiO ₂ -	1,40	0,27	0,66	1,36	0,26	0,68
ΠΓΜΓ						
SiO ₂ -	1.65	0.30	0.49	1.61	0.29	0.51
ПДДГ	1,05	0,50	0,49	1,01	0,29	0,01
SiO ₂ -	1,62	0,28	0,23	1,6	0,27	0.23
ПДДА						0,25
SiO ₂ -ПБ	0,53	0,11	0,09	0,51	0,10	0,09

3.4.3 Рентгенофазовый анализ

Проведен рентгенофазовый анализ исходного кремнезема и кремнезема, модифицированного ПГМГ. Рентгенограммы исходного кремнезема и сорбента SiO₂-ПГМГ не отличаются друг от друга и представляют собой широкую полосу в диапазоне 20 15-30, характерную для аморфного кремнезема (рисунок 12). Аналогичные рентгенограммы характерны и для других сорбентов. На исходного твердого ПГМГ фоне рентгенограмме на широкой полосы наблюдаются уширенные пики, свидетельствующие о том, что в твердом виде ПГМГ находится преимущественно в аморфном состоянии в присутствии небольшого количества кристаллической фазы. Рентгенограммы остальных индивидуальных полиаминов не регистрировали, так как они являются жидкостями. На основании полученных данных можно сделать вывод, что модифицирование поверхности кремнезема водными растворами полиаминов не

приводит к образованию самостоятельных кристаллических фаз на его поверхности.



Рисунок 13 – Рентгенограммы исходного кремнезёма (1), кремнезёма, модифицированного ПГМГ (2), твердого ПГМГ (3)

3.4.4 Анализ модифицированных кремнезёмов методом ИК-Фурьеспектрометрии

Спектры индивидуальных полиаминов регистрировали в режиме неполного внутреннего отражения (рисунок 14).

Интенсивные полосы поглощения в диапазоне 300 - 3500 см⁻¹ и в области 1650 см⁻¹ наблюдаются в спектрах сорбентов и полиаминов, но в спектре исходного кремнезема их нет. Интенсивная полоса при 1000 см⁻¹ в спектрах всех сорбентов и исходного кремнезема относится к колебаниям –Si–O–Si–.

Широкая полоса в области 3400 см⁻¹ является следствием наложения полос симметричных и асимметричных колебаний –СН, –СН₂–группы, полосы валентных колебаний групп –NH₂, –NH– полиаминов, а полоса в области 1650 см⁻¹ принадлежит деформационным колебаниям –NH– групп [125-127].



Рисунок 14 – ИК-Фурье спектры исходного и модифицированного кремнезёма (а – индивидуальный полиамин, б – модифицированный полиамином кремнезем)

3.4.5 Анализ модифицированных кремнезёмов методом сканирующей электронной спектрометрии

Поверхность исходных частиц кремнезема при большом увеличении (×10⁵) представляет собой скопление мелких глобул (20–50 нм) с глубокими порами в структуре (рисунок 15а). После обработки кремнезема ПГМГ на поверхности не

наблюдается самостоятельных фаз полиаминов (рисунок 15б), форма глобул не меняет своей структуры, также наблюдается заметное уменьшение количества пор на поверхности кремнезема. Аналогичная структура поверхности кремнезема наблюдается после ее обработки другими полиаминами: ПДДГ, ПДДА, ПБ.

В отраженных электронах поверхность исходного кремнезема выглядит пористой, с большим количеством выступающих мелких частиц (рисунок 15в). После обработки кремнезема ПГМГ поверхность адсорбентов сохранила свою морфологию. Содержание углерода и азота, определённое микроанализом ЭДС (рисунок 15г) свидетельствует о наличии полиаминов на поверхности.



Рисунок 15 – Результаты сканирующей электронной микроскопии исходного кремнезёма (а, в) и модифицированного ПГМГ (б, г)

ГЛАВА 4 СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ФОРМ ХРОМА, МЫШЬЯКА И СЕЛЕНА МОДИФИЦИРОВАННЫМ КРЕМНЕЗЕМОМ

4.1 Сорбционное концентрирование Cr(VI) и Cr(III), As(V) и As(III), Se(VI) и Se(IV) кремнеземом, модифицированным полиаминами в статическом режиме

Зависимости степени извлечения Cr(VI) и Cr(III) от pH сорбентами SiO₂-ПГМГ, SiO₂-ПДДГ, SiO₂-ПДДА, SiO₂-ПБ и SiO₂-ПЭИ при комнатной температуре от равновесного значения pH приведены на рисунке 16.



С_{сг} = 1 мкг/мл, V = 10 мл, 0,1 г сорбента, время контакта фаз 10 мин Рисунок 16. Зависимость степени извлечения Cr(VI) (1-5) и Cr(III) (6-10) сорбентами SiO₂-ПДДА (1,6), SiO₂-ПБ (2,7) SiO₂-ПГМГ (3,8), SiO₂-ПДДГ (4,9), SiO-ПЭИ (5,10) от pH

Как видно из рисунка 16, количественное ($R \ge 99\%$) извлечение Cr(VI) сорбентами SiO₂-ПГМГ и SiO₂-ПДДГ достигается в диапазоне pH 4,0–7,0, SiO₂-ПДДА и SiO₂-ПБ - в диапазоне pH 3,0–7,0, а SiO₂-ПЭИ - в более узком диапазоне pH 4,0-7,0. При данных значениях pH время установления сорбционного равновесия при извлечении Cr(VI) всеми сорбентами не превышает 5 мин. В

оптимальных условиях коэффициент распределения Cr(VI) достигает 1,8·10⁴ см³/г.

При переходе от ПЭИ к ПГМГ и ПДДГ и далее к ПБ и ПДДА увеличивается основность аминогрупп полиаминов, что приводит к смещению области количественного извлечения Cr(VI) в более кислую область и расширению диапазона pH его количественного извлечения.

Сорбция Cr(VI) протекает по анионообменному механизму за счет взаимодействия аниона HCrO₄, существующего в водных растворах с pH 3,0-7,0 [3], с положительно заряженными группами четвертичных аммониевых оснований ПДДА и ПБ, протонированными гуанидиновыми группами ПГМГ и ПДДГ. протонированными аминогруппами ПЭИ. Сорбция Cr(VI) ПО анионообменному механизму подтверждается идентичностью формы спектра поглощения HCrO₄⁻ в водном растворе и спектров диффузного отражения сорбентов после сорбции Cr(VI) из растворов с pH 5 (Рисунок 17). Батохромный сдвиг максимумов в спектре диффузного отражения HCrO₄⁻ по сравнению со водном спектром поглощения В растворе происходит из-за искажения координационной сферы аниона Cr(VI) при его закреплении на поверхности сорбентов.



С(Cr)=1 мкг/мл, 0,1 г сорбента, V=10 мл Рисунок 17 – Спектр поглощения Cr(VI) (1) в растворе и спектр диффузного отражения Cr(VI) (2) на поверхности сорбента SiO₂-ПГМГ

При одинаковой концентрации HCrO₄⁻ на поверхности всех сорбентов форма спектров диффузного отражения, положение их максимумов и их интенсивность не зависят от природы полиамина, закрепленного на поверхности кремнезема.

Степень извлечения Cr(III) кремнеземом, модифицированным полиаминами, в диапазоне pH 3,0–5,0 не превышает 1% (рис. 16). В данном диапазоне pH Cr(III) существует в виде катионов [3] и не извлекается положительно заряженными сорбентами. При увеличении pH>6 степень извлечения Cr(III) возрастает, что может быть связано с его сорбцией в виде гидроксида Cr(OH)₃ или отрицательно заряженных гидроксокомплексов, образующихся при больших значениях pH [3].

Коэффициент разделения $K_{Cr(VI)/Cr(III)}$ в дапазоне pH 4,0–5,5 составляет 4,1·10³ – 1,8·10⁴, что позволяет проводить количественное сорбционное отделение Cr(VI) от Cr(III) при использовании кремнезема, модифицированного полиаминами.

Сорбционная емкость сорбентов SiO₂-ПГМГ, SiO₂-ПДДГ, SiO₂-ПДДА, SiO₂-ПБ, SiO₂-ПЭИ, определенная из горизонтальных участков изотерм сорбции (рисунок 18) составила 0,125; 0,121; 0,147; 0,065 и 0,240 ммоль/г.

Сравнение сорбционных емкостей сорбентов SiO₂-ПА по Cr(VI) с количеством анионообменных центров на поверхности сорбентов позволяет сделать вывод, что один анион HCrO₄⁻ взаимодействует с одной анионообменной группой полиамина, закрепленного на поверхности кремнезема. В случае разветвленного ПЭИ при расчетах, приведенных в таблице 4, использовали количество первичных и вторичных аминогрупп.



0,1 г сорбента, V=10 мл, время контакта фаз 20 мин 1 – SiO₂-ПГМГ; 2 – SiO₂-ПДДГ; 3 – SiO₂-ПДДА; 4 – SiO₂-ПБ; 5 – SiO₂-ПЭИ Рисунок 18 – Изотермы сорбции Cr(VI) модифицированными кремнезёмами

Зависимость степени извлечения As(V) и As(III) сорбентами SiO₂-ПГМГ, SiO₂-ПДДГ, SiO₂-ПДДА, SiO₂-ПБ при комнатной температуре от равновесного значения pH приведена на рисунке 19. Как видно из рисунка, количественное ($R \ge$ 99%) извлечение As(V) из растворов достигается всеми исследованными сорбентами в диапазоне pH 4,5-7,0. Изменение концентрации As(V) в исходном растворе от 0,01 мг/л до 1 мкг/мл не влияет на диапазон рН его количественного извлечения кремнеземом, модифицированным полиаминами, за исключением SiO₂-ПБ. С увеличением концентрации As(V) более 0,1 мкг/мл степень его извлечения снижается, поэтому сорбент SiO₂-ПБ был исключен из дальнейших исследований. Сорбционное равновесие для всех сорбентов достигается менее чем за 5 мин. В указанном диапазоне pH As(V) присутствует в виде однозарядного аниона $H_2AsO_4^-$, который извлекается сорбентами ПО анионообменному механизму аналогично вышеописанному механизму для сорбции HCrO₄. В оптимальных условиях коэффициент распределения As(V) достигает 8,7·10³ см³/г.

72
Степень извлечения As(III) до pH 7 модифицированным кремнеземом не зависит от природы полиамина и не превышает 1%. Незначительное извлечение As(III) наблюдается только при pH > 7, что, вероятно, связано с началом диссоциации мышьяковистой кислоты (pK_{a1} = 9,2) и сорбцией $H_2AsO_3^-$ по анионообменному механизму.

В интервале pH от 4,5 до 7,0 на кремнеземах, модифицированных полиаминами, отсутствует сорбция As(III). Коэффициент разделения As(V) и As(III) ($K_{As(V)/As(III)}$) в данном дапазоне pH составляет $1 \cdot 10^2 - 4 \cdot 10^3$, что позволяет осуществить количественное сорбционное отделение As(V) от As(III) данными сорбентами.



С_{Аs}=0,1 мкг/мл, 0,1 г сорбента, V=10 мл, время контакта фаз 10 минут 1,6 – SiO₂-ПГМГ; 2,7 – SiO₂-ПДДГ; 3,8 – SiO₂-ПДДА; 4,9 – SiO₂-ПБ; 5,10 – SiO₂-ПЭИ

Рисунок 19 – Зависимости степени извлечения химических форм мышьяка модифицированными кремнеземами от pH

Изотермы сорбции As(V) кремнеземами, модифицированными полиаминами (рисунок 20), как и в случае сорбции Cr(VI), соответствуют L-типу, что свидетельствует о высокой эффективности исследованных сорбентов для

извлечения микроколичеств As(V). Сорбционная емкость сорбентов по As(V), определенная из горизонтальных участков изотерм сорбции, изменяется в ряду SiO_2 -ПДДГ $< SiO_2$ -ПГМГ $\approx SiO_2$ -ПЭИ $< SiO_2$ -ПДДА и коррелирует с количеством закрепленного полиамина и с количеством анионообменных центров сорбентов, соответственно. Вследствие большей величины иона мышьяковой кислоты по сравнению с хромат-ионом равенства сорбционной емкости по металлу и по полиамину не наблюдается.



0,1 г сорбента, V=10 мл, время контакта фаз 20 мин 1 – SiO₂-ПГМГ; 2 – SiO₂-ПДДГ; 3 – SiO₂-ПДДА; 4 – SiO₂-ПЭИ Рисунок 20 – Изотермы сорбции As(V) модифицированными кремнезёмами

Зависимость степени извлечения Se(VI) и Se(IV) сорбентами SiO₂-ПГМГ, SiO₂-ПДДГ, SiO₂-ПДДА, SiO₂-ПЭИ при комнатной температуре от равновесного значения pH приведена на рисунке 21. Сорбент SiO₂-ПБ, продемонстрировавший наихудшие сорбционные характеристики при сорбции арсенат-иона, не использовался при исследовании сорбции близкого к нему селенат-иона.

Как видно из рисунка 21, количественное извлечение Se(VI) сорбентами SiO₂-ПГМГ, SiO₂-ПДДГ и SiO₂-ПДДА наблюдается в диапазоне pH 3,0-7,0. Время установления сорбционного равновесия при извлечении Se(VI) не зависит от

природы полиамина, закрепленного на поверхности кремнезема, и не превышает 5 минут.



С_{Se}=0,1 мкг/мл, 0,1 г сорбента, V=10 мл, время контакта фаз 10 минут 1, 5 – SiO₂-ПГМГ; 2, 6 – SiO₂-ПДДГ; 3, 7 – SiO₂-ПДДА; 4, 8 - SiO₂-ПЭИ Рисунок 21 – Зависимости извлечения химических форм селена модифицированными кремнеземами от pH

В отличие от вышеуказанных сорбентов, содержащих однотипные группы в мономерных фрагментах по всей полимерной цепи, ПЭИ содержит три типа групп, а именно, концевые первичные аминогруппы, вторичные и третичные аминогруппы. Третичные аминогруппы экранированы, и поэтому в растворах с pH 2-7 анионообменными свойствами преимущественно обладают протонированные первичные и вторичные аминогруппы ПЭИ.

Зависимость степени извлечения Se(VI) сорбентом SiO₂-ПЭИ от pH значительно отличается от аналогичных зависимостей его извлечения другими сорбентами и сдвинута в сторону больших значений pH (рисунок 21). Зависимости степени извлечения Se(VI) и Se(IV) на SiO₂-ПЭИ от pH для обеих форм оказались близки, что препятствует возможности отделения Se(VI) от Se(IV) с использованием данного сорбента. Максимальная степень извлечения Se(VI)

сорбентом SiO₂-ПЭИ наблюдается при pH \ge 4 и составляет 80 %, при этом же значении pH степень извлечения Se(IV) составляет 65 %. Наблюдаемые зависимости могут быть связаны с восстановлением Se(VI) до Se(IV) при его контакте с первичными аминогруппами ПЭИ, закрепленного на поверхности кремнезема.

Заметное извлечение Se(IV) сорбентами SiO₂-ПА наблюдается при pH > 3. Максимальное различие в степени извлечения Se(VI) и Se(IV) модифицированными полиаминами кремнезёмом достигается в узком диапазоне pH 2,0 - 2,5 и вряд ли позволит провести эффективное отделение Se(VI) от Se(IV) при их совместном присутствии в растворе. Это связано с тем, что в отличие от мышьяковистой кислоты (pK_{a1}=9,2), селенистая кислота (pK_{a1}=2,35) скорее относится к кислотам средней силы, чем к слабым.

Изотермы сорбции Se(VI) сорбентами SiO₂-ПГМГ, SiO₂-ПДДГ и SiO₂-ПДДА приведены на рисунке 22. Все они имеют L-образную форму, что свидетельствует о высоком сродстве сорбента к низким концентрациям Se(VI).



0,1 г сорбента, V=10 мл, время контакта фаз 20 мин 1 – SiO₂-ПГМГ; 2 – SiO₂-ПДДГ; 3 – SiO₂-ПДДА

Рисунок 22 – Изотермы сорбции Se(VI) аминированными кремнезёмами

Экспериментальные изотермы сорбции Cr(VI), As(V) и Se(VI) кремнеземом, модифицированным полиаминами, проанализированы в рамках моделей сорбции Ленгмюра и Фрейндлиха (таблицы 5-7). Как следует из таблиц, все описанные системы, кроме системы Cr(VI) с сорбентом SiO₂-ПЭИ, соответствуют модели сорбции Ленгмюра с коэффициентом корреляции не менее 0,99; это свидетельствует о заполнении поверхности сорбентов частицами в виде монослоя на энергетически однородной поверхности при отсутствии взаимодействия между ними.

Рассчитанная максимальная емкость исследованных сорбентов по Cr(VI), As(V) и Se(VI) хорошо согласуется с экспериментальными значениями, полученными из горизонтальных участков изотерм сорбции. Для всех систем значения коэффициента разделения по изотерме Ленгмюра R_L находятся в диапазоне 0–1, что указывает на благоприятную сорбцию. Коэффициенты корреляции для модели Фрейндлиха имеют более низкое значение по сравнению с таковыми для модели Ленгмюра, а рассчитанные значения максимальной сорбционной емкости (K_F) существенно отличаются от экспериментальных значений В меньшую сторону, что свидетельствует 0 несоответствие экспериментальных данных модели Фрейндлиха, предполагающей сорбцию на энергетически неоднородных центрах.

Рассмотрение строения полиаминов показывает, что только в структуре SiO_2 -ПЭИ присутствуют сорбционные центры различной природы (первичные, вторичные, третичные амины). Однако, для всех систем в случае сорбции Cr(VI), рассчитанные K_F – значения максимальной сорбционной емкости – сильно отличаются от экспериментальных в меньшую сторону, составляя величины порядка 30% от рассчитанных из горизонтальных участков изотермы сорбции. Сорбция As(V) на SiO₂-ПЭИ протекает согласно модели Лэнгмюра, т.е., вероятно, вторичные аминогруппы вследствие стерических затруднений и больших размеров арсенат-иона в сорбции не участвуют. Для всех систем значения коэффициента разделения R_L находятся в диапазоне 0–1, что указывает на благоприятную сорбцию.

Таблица 5 – Сорбционная емкость модифицированных кремнезёмов и параметры сорбции Cr(VI) по моделям Лэнгмюра и Фрейндлиха

	Сорбент				
Характеристика	SO DEME	SiO. IIIII	SiO ₂ -	SiO. IIE	SiO. II DI
	SIO ₂ -III IVII	5102-11/1/11	ПДДА	510 ₂ -11D	5102-11511
$\Gamma_{\rm max}$, ммоль/г	0,125	0,121	0,147	0,065	0,240
		Модель Лэн	ігмюра		
$\Gamma_{\rm max}$, ммоль/г	0,124	0,124	0,149	0,067	0,252
К _L , л/ммоль	1,33	1,47	2,39	1,43	0,78
R _L	0,95-0,03	0,63-0,04	0,86-0,25	0,84-0,04	0,98-0,07
R^2	0,997	0,999	0,996	0,996	0,981
Модель Фрейндлиха					
$\Gamma_{\rm max}$, ммоль/г	0,039	0,062	0,081	0,028	0,071
n	2,70	3,61	3,86	2,53	1,85
1/n	0,370	0,277	0,259	0,395	0,54
R^2	0,954	0,966	0,977	0,948	0,988

Таблица 6 - Сорбционная емкость модифицированных кремнезёмов и параметры сорбции As(V) по моделям Лэнгмюра и Фрейндлиха

Характеристика	Сорбент				
Характеристика	SiO ₂ -ΠΓΜΓ	SiO ₂ -ПДДГ	SiO ₂ -ПДДА	SiO ₂ -ПЭИ	
$\Gamma_{\rm max}$, ммоль/г	0,0168	0,0097	0,0358	0,0178	
Модель Лэнгмюра					
$\Gamma_{\rm max}$, ммоль/г	0,0168	0,0099	0,0370	0,0180	
К _L , л/ммоль	0,0347	0,0319	0,0055	0,0518	
R _L	0,760-0,006	0,776-0,007	0,995-0,029	0,680-0,009	
R^2	1,00	0,999	0,997	0,993	
Модель Фрейндлиха					
$\Gamma_{\rm max}$, ммоль/г	0,448	0,418	0,615	0,517	
n	2,23	2,39	1,63	1,94	
1/n	0,383	0,298	0,434	0,515	
\mathbb{R}^2	0,910	0,882	0,906	0,912	

Таблица 7 - Сорбционная емкость модифицированных кремнезёмов и параметры сорбции Se(VI) по моделям Лэнгмюра и Фрейндлиха

	Сорбент			
Характеристика	SiO ₂ -ПГМГ	SiO ₂ -ПДДГ	SiO ₂ -ПДДА	
	(pH=5)	(pH=5)	(pH=5)	
Гмах, ммоль/г	0,120	0,028	0,047	
	Мод	ель Лэнгмюра		
Гмах, ммоль/г	0,120	0,024	0,038	
К _L , л/ммоль	33,87	230,19	59,85	
R _L	0,95-0,01	0,92-0,01	0,91-0,01	
R^2	0,994	0,992	0,984	
Модель Фрейндлиха				
Гмах, ммоль/г	0,174	0,044	0,057	
n	1,784	2,027	2,589	
1/n	0,761	0,493	0,386	
R^2	0,813	0,809	0,799	

4.2 Сорбция Cr(III), As(III), и Se(IV) с применением комплексообразующих реагентов в статическом режиме

Модифицирование кремнезема полиаминами придает его поверхности положительный заряд, что позволяет закрепить на предварительно поверхности сульфопроизводные органических реагентов, аминированной селективных к определенным ионам металлов [128]. С другой стороны, в случае слабого сульфопроизводных закрепления органических реагентов на аминированной поверхности кремнезема, возможно использование сорбции иона металла в виде его анионного комплекса с данным реагентом на поверхности кремнезема, модифицированного полиамина, как это было показано в работе [129].

4.2.1 Сорбция Cr(III) кремнеземом, последовательно модифицированным полиаминами и Арсеназо I

Катионы металлов и Cr(III) в частности не извлекаются кремнеземом, модифицированным полиаминами, имеющим положительный заряд поверхности. Поэтому для создания сорбента, селективного к Cr(III), использовали подход модифицирования предварительно аминированного полиаминами кремнезема сульфопроизводными комплексообразующих органических реагентов [128].

В качестве матрицы для модифицирования выбраны сорбенты SiO₂-ПГМГ и SiO₂-ПДДА с наиболее высокой поверхностной концентрацией полиамина. При выборе сульфопроизводного органического реагента руководствовались возможностью данного реагента наиболее селективно взаимодействовать с Cr(III) и, по возможности, не образовывать комплексы с другими ионами металлов, сопутствующими хрому в реальных объектах; доступностью и невысокой стоимостью.

В качестве органического реагента выбран реагент Арсеназо I, который, как и другие производные хромотроповой кислоты, например, хлорфосфоназо [130], характеризуется высокой селективностью по отношению к Cr(III) в слабокислых растворах. Cr(III) является одним из самых кинетически инертных среди ионов цветных металлов в процессах замещения лигандов и его комплексообразование с органическими реагентами протекает достаточно медленно. Для увеличения комплексообразования Cr(III) С органическими реагентами, скорости И производными хромотроповой кислоты, в частности, реакции проводят при повышенных температурах [130]. Извлечение Cr(III) сорбентами SiO₂-ПА-АрсI из растворов с рН 4,5-6,5 при комнатной температуре не превышает 30%. Повышение температуры до 90°С приводит к увеличению степени извлечения Cr(III) до 98-99%. В данных условиях время установления сорбционного равновесия составляет 20 мин.

Сорбционная емкость сорбентов SiO₂-ПГМГ-АрсI и SiO₂-ПДДА-АрсI по Cr(III), определенная из горизонтальных участков изотерм сорбции (рисунок 23), составляет 0,062 и 0,067 ммоль/г соответственно.



0,1 г сорбента, V=10 мл, время контакта фаз 40 мин 1 – SiO₂-ПДДА-АрсI; 2 – SiO₂-ПГМГ-АрсI Рисунок 23 – Изотермы сорбции Cr(III) кремнезёмами, модифицированными полиаминами и Арсеназо I

Экспериментальные изотермы сорбции Cr(III) сорбентами SiO₂-ПДДА-АрсI и SiO₂-ПГМГ-АрсI (таблица 8) соответствуют модели сорбции Ленгмюра с коэффициентом корреляции не менее 0,99. Расчетная максимальная емкость находится в хорошем согласии с экспериментальными значениями, полученными Значения участков изотерм сорбции. коэффициента ИЗ горизонтальных разделения по изотерме Ленгмюра R_L находятся в диапазоне 0 - 1, что указывает на благоприятную сорбцию. Коэффициенты корреляции для модели Фрейндлиха имеют более низкие значения по сравнению с коэффициентами корреляции для модели Ленгмюра, а рассчитанные значения максимальной сорбционной емкости (K_F) существенно отличаются от экспериментальных значений в меньшую сторону, что свидетельствует о несоответствии экспериментальных данных модели Фрейндлиха.

81

Таблица 8 – Сорбционная емкость модифицированных кремнезёмов и параметры сорбции Cr(III) по модели Лэнгмюра и Фрейндлиха

Характеристика	Сорбент				
Марактеристика	SiO ₂ -ΠΓΜΓ-ApcI	SiO ₂ -ПДДА-АрсІ			
$\Gamma_{\rm max}$, ммоль/г	0,062	0,067			
Модель Лэнгмюра					
$\Gamma_{\rm max}$, ммоль/г	0,062	0,07			
К _L , л/ммоль	21,22	39,41			
R _L	0,39-0,02	0,23-0,01			
R^2	0,994	0,998			
Модель Фрейндлиха					
$\Gamma_{\rm max}$, ммоль/г	0,055	0,060			
n	7,45	10,99			
1/n	0,134	0,091			
R^2	0,975	0,988			

4.2.2 Сорбция As(III) и Se(IV) в виде комплексов с унитиолом и меркаптобензимидазолом из растворов модифицированным полиаминами кремнеземом

As(III) в водных растворах находится в виде нейтральной молекулы мышьяковистой кислоты, не извлекаемой кремнеземом, модифицированным полиаминами. Селенистая кислота только частично диссоциирована в этих условиях, и поэтому Se(IV) количественно не извлекается.

Поскольку As(III) и Se(IV) относятся к халькофильным элементам и обладают высоким сродством к серосодержащим реагентам, для функционализирования предварительно модифицированной полиаминами поверхности кремнезема использовали доступные серосодержащие реагенты, содержащие в своем составе сульфогруппы: 2,3-дитиолпропансульфонат натрия (унитиол, УТ) и 2-меркаптобензимидазол-5-сульфокислота (МБИ).

Исследование закрепления УТ и МБИ проводили на поверхности сорбентов SiO₂-ΠΓΜΓ SiO₂-ПДДА, обладающих И максимальным количеством закрепленного полиамина. Максимальная степень извлечения МБИ сорбентами SiO₂-ПГМГ и SiO₂-ПДДА достигается в диапазоне pH 5,0-6,0 и не превышает 85%. Степень извлечения унитиола данными сорбентами SiO₂-ПА с увеличением рН возрастает и составляет ≥ 95% в диапазоне 6,0-7,5. Проведенными исследованиями установлено, что полученные сорбенты SiO₂-ПА-УТ и SiO₂-ПА-МБИ при оптимальном значении pH практически не извлекают As(III) и Se(IV) из растворов во всем изученном диапазоне рН (степень извлечения не превышает 8%), что связано с непрочным закреплением молекул реагентов на поверхности аминированного кремнезёма и их десорбцией в раствор. Поэтому в дальнейшем исследована сорбция анионных комплексов As(III)-УТ, Se(IV)-УТ и As(III)-МБИ, Se(IV)-МБИ, образующихся в водных растворах и извлекающихся сорбентами SiO_2 -ПГМГ и SiO_2 -ПДДА по анионообменному механизму.

Максимальная степень извлечения комплекса как As(III) с МБИ, так и комплекса Se(IV) с МБИ сорбентами SiO₂-ПА не превышает 60% и достигается в узком диапазоне pH 6,0–7,0.

Сорбенты SiO₂-ПДДА и SiO₂-ПГМГ количественно извлекают комплекс Se(IV) с УТ в диапазоне pH 1–7 и pH 2–6 соответственно (рисунок 24). Более широкий диапазон извлечения Se(IV), а также возможность его извлечения из более кислых растворов сорбентом SiO₂-ПДДА обусловлены наличием более высокоосновных групп четвертичного аммониевого основания на его поверхности.

Для исследования сорбции комплекса As(III) с унитиолом использовали кремнезем, модифицированный ПДДА, обладающий лучшими характеристиками при извлечении комплекса Se(IV) с УТ по сравнению с сорбентом SiO₂-ПГМГ. Сорбент SiO₂-ПДДА количественно (степень извлечения > 98%) извлекает комплекс As(III) с УТ ([As(УT)₂]³⁻) в диапазоне pH 3,5–6,5 (рисунок 25, кривая 1), практически совпадающим с оптимальным диапазоном pH комплексообразования As(III) с УТ (рисунок 25, кривая 2).



С_{Se}=1 мкг/мл, мольное соотношение С_{Se}:СУТ=1:20, 0,1 г сорбента, V=10 мл, время контакт фаз 20 минут; 1 – SiO₂-ПГМГ, 2 SiO₂-ПДДА

Рисунок 24 - Зависимость степени извлечения комплекса Se(IV) с унитиолом от рН на модифицированных полиаминами кремнезёмах

Снижение степени извлечения комплексов Se(IV) и As(III) с унитиолом в слабокислых средах (pH < 3) связано с их разрушением за счет протонирования лиганда, а снижение степени извлечения при pH больше 7,0 - с увеличением ионной силы раствора.

Влияние концентрации УТ при сорбции комплекса As(III) сорбентом SiO₂-ПДДА при рН 5 исследовали при мольном соотношении As(III):УТ от 1:5 до 1:200. Количественное извлечение (≥98%) комплекса As(III) с УТ наблюдается при мольном соотношении 1:10, и остается постоянным до соотношения 1:200. Дальнейшее увеличение соотношение As(III):УТ до 1:300 приводит к снижению извлечения As(III) до 80%. Аналогичное влияние концентрации УТ наблюдается и при сорбции комплекса Se(IV) с УТ.



С_{Аs}=0,1 мкг/мл, мольное соотношение С_{As}:С(УТ)=1:20, 0,1 г сорбента, V=10 мл, время контакт фаз 20 минут

Рисунок 25 – Зависимость степени извлечения As(III) в виде комплекса с унитиолом (1) и оптической плотности раствора комплекса As(III)-УТ (2) от pH

4.2.3 Сорбция Se(IV) и As(III) кремнеземом, химически модифицированным серосодержащими функциональными группами

В предыдущих разделах показано, что использование кремнезема, модифицированного полиаминами, позволяет при определенных значениях pH разделить химические формы хрома и мышьяка: формы, в которых элементы находятся в высших степенях окисления в виде кислородсодержащих соединений Cr(VI) и As(V), от форм, в которых элемент находится в низших степенях окисления в виде катиона - Cr(III) или нейтральной молекулы - As(III).

Более состоит в разделении Se(VI) и Se(IV) сложная задача С модифицированного использованием кремнезема, полиаминами, В силу незначительной разности в диапазонах рН их количественной сорбции (рисунок 21). В этом случае необходимо на первой стадии выделить Se(IV) c использованием селективных сорбентов, а на второй стадии сконцентрировать Se(VI) кремнеземом, нековалентно модифицированным полиаминами.

Поэтому для предварительного отделения Se(IV) от Se(VI) использовали модифицированные серосодержащими кремнеземы, химически функциональными меркаптопропильными (MΠC), группами: меркаптофенильными (MΦC), дитиокарбаминатными (ДТКС) И тетрасульфидными (ТСС) (таблица 9), обладающими высоким сродством к халькофильному Se(IV), но не взаимодействующими с Se(VI). Данный подход позволяет отделить Se(IV) от Se(VI), который затем будет сконцентрирован на кремнеземе, модифицированном полиаминами.

Таблица 9 – Характеристики химически модифицированных кремнеземов

Наименование		Концентрация
функциональной группы	Функциональные группы	привитых групп,
и обозначение сорбента		ммоль/г
N-аллил-N'-пропил-		0.20
тиомочевина (АТМС)	$\xrightarrow{Si-O-(CH_2)_3-NH-C-N-C-C=CH_2}_{\begin{array}{c}\parallel\\S\end{array}}$	0,30
Дитиокарбаматная		0.16
(ДТКС)		0,10
Меркаптопропильная		0.51
(МПС)	—_Si—O—(CH ₂) ₃ —_SH	0,31
Меркаптофенильная		0.10
(MФС)	Si-O-R-N-SH	0,10
Тетрасульфидная (4S)	$\begin{array}{c} & \bigcirc & $	0,43

Сорбенты МПС и МФС количественно извлекают Se(IV) из растворов в диапазоне 1 М HCl - pH 7,5, а TCC – 1 М HCl – pH 6 (рисунок 26а). Для сорбента ДТКС количественное извлечение Se(IV) достигается в диапазоне pH 1–4, а

максимальное извлечение Se(IV) сорбентом АПТМС наблюдается при pH 3 и не превышает 80%. Время установления сорбционного равновесия при извлечении Se(IV) не зависит от природы сорбента и не превышает 5 мин.



C_{Se} = 0,1 мкг/мл, 0,1 г сорбента, V= 10 мл, время контакта фаз 10 минут Рисунок 26 - Влияние pH на степень извлечения Se(IV) (а) и Se(VI) (б) серосодержащими сорбентами

Сорбенты ТСС, МПС, МФС не извлекают Se(VI) во всем изученном диапазоне pH (рис. 26 б). Сорбенты ДТКС и АПТМС практически количественно извлекают Se(VI) в диапазоне pH 2–7, соответствующем диапазону pH количественного извлечения Se(IV) кремнеземом, модифицированном полиаминами, и не могут быть использованы для отделения Se(IV) от Se(VI).

Сорбционная емкость, определенная из горизонтальных участков изотерм сорбции, составила 0,11 ммоль/г для МПС, 0,035 ммоль/г для МФС и 0,087 ммоль/г для ТСС (рисунок 27).



0,1 г сорбента, V=10 мл, время контакта фаз 20 минут, pH 5 Рисунок 27 - Изотермы сорбции Se(IV) сорбентами МПС, МФС и ТСС

ДТКС Se(IV) сорбентами MΠC, TCC При концентрировании И происходило окрашивание В оранжевый цвет, что обусловлено ИХ восстановлением Se(IV) до элементного [131, 132]. В течение 24 часов интенсивность окраски сорбентов МПС и ТСС с сорбированным Se(IV) увеличивается с постепенным переходом в красный цвет, соответствующий сорбентов Интенсивность элементному селену. окраски возрастает при увеличении концентрации Se(IV) на поверхности. Интенсивность окраски сорбента ТСС с сорбированным Se(IV) выше, чем окраска МПС при одинаковой концентрации селена на их поверхности, а окраска сорбента ДТКС после сорбции Se(IV) не изменяется с течением времени. Таким образом, тетрасульфидные группы проявляют более выраженные восстановительные свойства, чем тиольные группы сорбента МПС.

В процессе сорбции Se(IV) поверхность сорбента МФС не окрашивается, что свидетельствует о более низком окислительном потенциале меркаптогрупп как заместителей в ароматических соединениях. Поверхность сорбента АТПМС также не окрашивается в процессе сорбции Se(IV).

Сравнение количества сорбированного Se(IV) с поверхностной концентрацией меркаптофенильных групп (таблица 9) свидетельствует об

образовании на поверхности МФС комплексов состава 1:3. Для сорбентов МПС и ТСС наблюдается значительно более высокое отношение количества сорбированного Se(IV) и концентрации привитых групп (от 1:6 до 1:10), что может быть связано с расходованием части серосодержащих групп на восстановление Se(IV) до Se(0).

Экспериментальные изотермы сорбции Se(IV) сорбентами МПС, МФС и ТСС проверены на соответствие моделям сорбции Лэнгмюра и Фрейндлиха (таблица 10).

Таблица 10 - Параметры сорбции Se(IV) XMК по моделям Лэнгмюра и Фрейндлиха

Характеристика	Сорбент			
Характеристика	МПС	МФС	TCC	
$\Gamma_{\rm max}$, ммоль/г	0,110	0,035	0,087	
Модель Лэнгмюра				
$\Gamma_{\rm max}$, ммоль/г	0,101	0,036	0,087	
К _L , л/ммоль	5,19	6,44	140	
R _L	0,933-0,007	0,87-0,03	0,185-0,0004	
R^2	0,999	0,816	1,00	
Модель Фрейндлиха				
$\Gamma_{\rm max}$, ммоль/г	0,052	0,069	0,076	
n	2,73	3,37	4.59	
1/n	0,370	0,433	0,218	
R^2	0,707	0,608	0,841	

Значения коэффициентов корреляции и расчетной максимальной сорбционной емкости свидетельствуют о лучшем соответствии сорбции модели Лэнгмюра, т.е. сорбция происходит в виде монослоя на однородных по энергии центрах. Константа сорбционного равновесия Ленгмюра имеет значения для всех

трех сорбентов >> 1, что связано с полным заполнением поверхности сорбентов сорбатом. Для сорбента ТСС значение K_L в 20 раз выше, чем для сорбентов МПС и МФС, что свидетельствует о более высокой энергии взаимодействия Se(IV) с тетрасульфидными функциональными групп.

Кремнеземы, химически модифицированные серосодержащими группами, проявляют высокую сорбционную способность по отношению и к As(III). Количественное извлечение (степень извлечения R ≥ 95 %) As(III) сорбентами МПС и МФС достигается в диапазоне от 1 М HCl до pH 7.

4.3 Динамическое концентрирование Cr(VI) и Cr(III), As(V) и As(III), Se(VI) и Se(IV) модифицированными кремнеземами

Использование метода динамического концентрирования позволяет увеличить объемы пропускаемых через фиксированную массу сорбента растворов, что приводит к пропорциональному снижению пределов обнаружения определяемых компонентов. Динамический режим концентрирования, в отличие от статического, удачно сочетается с современными спектрометрическими методами в on-line режиме, что увеличивает возможность автоматизации анализа и гибридизацию сорбционно-спектрометрических методов.

4.3.1 Динамическое концентрирование Cr(VI), As(V) и Se(VI) кремнеземом, модифицированным полиаминами

Сорбцию Cr(VI) в динамическом режиме проводили в стеклянной миниколонке, содержащей 0,1 г сорбента, при оптимальном значении pH 5, при котором достигается его количественное отделение от Cr(III). При пропускании растворов Cr(VI) через миниколонку верхний слой сорбентов в ней приобретает желтую окраску характерную для аниона $HCrO_4^-$. Длина окрашенной зоны увеличивается пропорционально увеличению объема пропущенного раствора и, соответственно, увеличению содержания хрома на сорбенте в колонке (рисунок 28). Окрашивание сорбента в миниколонке позволяет визуально контролировать процесс сорбции Cr(VI).



m_{Cr}=10 (1); 30 (2); 50 (3); 100 (4) мкг; 0,1 г сорбента, pH=5, скорость потока 1 мл/мин

Рисунок 28 – Внешний вид миниколонок, наполненных SiO₂-ПДДА, с сорбированным Cr(VI)

Объем раствора, из которого происходит количественное извлечение Cr(VI) (рисунок 29) увеличивается пропорционально увеличению количества анионообменных центров на поверхности сорбентов SiO₂-ПА (таблица 4). Сорбенты SiO₂-ПГМГ и SiO₂-ПДДА имеют максимальную и примерно одинаковую емкость по Cr(VI) в статическом и динамическом режимах, поэтому дальнейшие исследования проводились с использованием этих сорбентов.

При пропускании раствора Cr(VI) через колонку с сорбентом SiO_2 -ПЭИ сорбент приобретал не желтый или оранжевый цвет, как на других сорбентах, (рисунок 28), а темно-зелёный, характерный для соединений хрома(III). В то же время количественной сорбции ионов Cr(VI) в динамическом режиме не происходило при его любой концентрации. Отсутствие количественного извлечения Cr(VI) сорбентом SiO_2 -ПЭИ связано с восстановлением Cr(VI) аминогруппами ПЭИ, закрепленного на поверхности кремнезема, до Cr(III) не извлекаемого сорбентом SiO_2 -ПЭИ. Таким образом, несмотря на высокую сорбционную ёмкость SiO_2 -ПЭИ, продемонстрированную в статическом режиме, в динамическом режиме сорбции его применение невозможно.



С_{сг}=1 мкг/мл, 0,1 г сорбента, pH=5, скорость потока 1 мл/мин 1 – SiO₂-ПГМГ, 2 - SiO₂-ПДДГ, 3 - SiO₂-ПДДА, 4 - SiO₂-ПБ Рисунок 29 – Влияние природы полиамина на степень извлечения Cr(VI)

модифицированными полиаминами кренезёмом

Влияние скорости потока раствора на извлечение Cr(VI) с концентрацией 1 мкг/мл исследовали на примере сорбента SiO₂-ПГМГ (рисунок 30). Увеличение скорости потока раствора от 1 до 4 мл/мин приводит к размыванию окрашенной зоны сорбента в миниколонке и увеличению ее длины, что в свою очередь приводит к уменьшению пропущенного объема раствора до точки проскока с 170 до 80 мл. Таким образом, оптимальной является скорость потока раствора через миниколонку 1 мл/мин.



Скорость потока: 1 – 1 мл/мин, 2 – 2 мл/мин, 3 – 4 мл/мин Рисунок 30 – Зависимость степени извлечения Cr(VI) SiO₂-ПГМГ от скорости потока раствора

Увеличение концентрации Cr(VI) в исходном растворе приводит к пропорциональному уменьшению объема прошедшего через миниколонку раствора до точки проскока. Емкость 0,1 г сорбента SiO_2 -ПГМГ в миниколонке не зависит от начальной концентрации Cr(VI) в исходном растворе и составляет порядка 0,033 ммоль/г (рисунок 31).

Практически идентичное влияние скорости потока раствора через миниколонку с сорбентом и концентрации Cr(VI) в исходном растворе наблюдается при использовании сорбента SiO₂-ПДДА, обладающего практически равной динамической сорбционной емкостью, как и сорбент SiO₂-ПГМГ. Аналогичные зависимости наблюдаются и при использовании сорбентов SiO₂-ПДДГ и SiO₂-ПБ; максимальная емкость указанных сорбентов составляет 0,015 и 0,0058 ммоль/г, соответственно.



0,1 г сорбента, pH=5, скорость потока 1 мл/мин C_{Cr}=0,5 мкг/мл (1), 1,0 мкг/мл (2), 2 мкг/мл (3); 5 мкг/мл (4) Рисунок 31 – Зависимость степени извлечения Cr(VI) SiO₂-ПГМГ от концентрации Cr(VI)

Аналогичные зависимости наблюдаются И при динамическом концентрировании анионной формы As(V). Как видно из рисунка 32, при скорости потока 1 мл/мин максимальная динамическая сорбционная емкость по As(V)наблюдается сорбента SiO₂-ПДДА лля с высокоосновными четвертичного функциональными группами аммониевого Для основания. сорбентов SiO₂-ПГМГ и SiO₂-ПДДГ динамическая сорбционная емкость по As(V) практически в два раза меньше.

При использовании сорбента SiO₂-ПЭИ в динамическом режиме количественное извлечение As(V) не наблюдается при различных концентрациях As(V) в исходном растворе и различных скоростях потока раствора через миниколонку с сорбентом. Это, вероятно, как и в случае с сорбцией Cr(VI), связано с частичным восстановлением As(V) при его взаимодействии с первичными аминогруппами ПЭИ до As(III). Поэтому, от использования сорбента SiO₂-ПЭИ для динамического концентрирования As(V) пришлось отказаться.



С_{As}=1,0 мкг/мл, 0,1 г сорбента, pH=5, скорость потока 1 мл/мин 1 – SiO₂-ПДДГ, 2 – SiO₂-ПГМГ, 3 – SiO₂-ПДДА Рисунок 32 – Динамические кривые сорбции As(V) модифицированными

кремнезёмами

Влияние скорости потока раствора через миниколонку с сорбентом на извлечение As(V) исследовали на примере сорбента SiO₂-ПДДА. Увеличение скорости потока раствора от 1 до 2 мл/мин не влияет на извлечение As(V) из 300 мл раствора с концентрацией 1 мкг/мл. Дальнейшее увеличение скорости потока до 4 мл/мин приводит к снижению извлечения As(V) до 85%. В качестве оптимальной скорости потока была выбрана скорость 1 мл/мин.

Выходные динамические кривые сорбции As(V) при pH 5 сорбентом SiO_2 -ПДДА при его различных концентрациях и скорости потока раствора 1 мл/мин приведены на рисунке 33. Как видно из рисунка, увеличение концентрации As(V)в исходном растворе приводит к пропорциональному уменьшению объемов растворов, пропущенных через миниколонку до точки проскока. Динамическая сорбционная емкость 0,1 г SiO₂-ПДДА составила 150 мкг As(V) или 0,020 ммоль/г. Соответственно, уменьшение концентрации As(V) в исходном растворе приводит к увеличению объема раствора, из которого может быть достигнуто количественное извлечение; так при концентрации As(V) 0,01–0,1 мкг/мл количественное извлечение наблюдается при пропускании через миниколонку 1 л раствора. Аналогичные зависимости влияния концентрации As(V) в исходном растворе и скорости потока раствора через миниколонку наблюдаются для сорбентов SiO₂-ПГМГ и SiO₂-ПДДГ. Их динамическая сорбционная емкость по As(V) составила 0,010 и 0,0067 ммоль/г соответственно.



0,1 г сорбента, pH=5, скорость потока 1 мл/мин C_{As}=0,1 мкг/мл (1), 0,5 мкг/мл (2), 1,0 мкг/мл (3), 1,5 мкг/мл (4), 3,0 мкг/мл (5), 5,0 мкг/мл (6)

Рисунок 33 – Динамические кривые извлечения As(V) сорбентом SiO₂-ПДДА при различных исходных концентрациях As(V)

В динамическом режиме концентрирования Se(VI) количественно (степень извлечения $\geq 99\%$) извлекается SiO₂-ПГМГ, SiO₂-ПДДГ и SiO₂-ПДДА при pH 5. Все вышеописанные закономерности, полученные при исследовании сорбции Cr(VI) и As(V) на модифицированными полиаминами кремнезёмах, верны и для Se(VI). Так оптимальная скорость потока раствора через миниколонку с сорбентом составляет 1 мл/мин, а максимальный объем пропускаемого раствора точки проскока пропорционален концентрации селена В ДО растворе. Динамическая сорбционная емкость по Se(VI) до точки проскока дляSiO₂-ПГМГ равна 0,060, SiO₂-ПДДГ – 0,013, SiO₂-ПДДА – 0,023 ммоль/г при рН 5, т.е. оказалась пропорциональна емкости сорбентов в статическом режиме.

4.3.2 Динамическое концентрирование Cr(III) кремнеземом, последовательно модифицированным полиаминами и Арсеназо I

Концентрирование Cr(III) сорбентами SiO₂-ПГМГ-АрсI и SiO₂-ПДДА-АрсI исследовали в динамическом режиме с использованием термостатируемой стеклянной миниколонки при скорости потока раствора 1 мл/мин. Сорбцию проводили при pH 5 и температуре 90 °C, так как при этом значении pH и данной температуре наблюдается количественное извлечение Cr(III) сорбентами SiO₂-ПГМГ-АрсІ и SiO₂-ПДДА-АрсІ в статическом режиме. При пропускании через миниколонку раствора Cr(III) с pH 5 наблюдается количественное (степень извлечения ~ 99%) его извлечение. Объем раствора, из которого достигается количественное извлечение Cr(III), зависит от его концентрации в исходном растворе. С увеличением концентрации Cr(III) в исходном растворе, объем раствора, ИЗ которого достигается количественное извлечение Cr(III) пропорционально уменьшается (рисунок 34).



0,1 г сорбента, pH=5, скорость потока 1 мл/мин C_{Cr}=0,25 мкг/мл (1), 0,5 мкг/мл (2), 1,0 мкг/мл (3), 5,0 мкг/мл (4) Рисунок 34 - Зависимость степени извлечения Cr(III) SiO₂-ПГМГ-АрсI от концентрации Cr(III)

Так, при концентрации 0,5 мкг/мл Сг(III) количественно извлекается из 200 мл раствора, при концентрации 1 мкг/мл - из 100 мл, при концентрации 5 кмг/мл - из 40 мл раствора (рисунок 34). Таким образом, максимальная динамическая емкость сорбента SiO₂-ПГМГ-АрсI по Cr(III) составила 0,090 ммоль/г, а определённая аналогично емкость сорбента SiO₂-ПДДА-АрсI – 0,093 ммоль/г. Полученные значения пропорциональны значениям, полученным в статическом режиме.

4.3.3 Динамическое концентрирование мышьяка(III) в виде комплекса с унитиолом на кремнеземе, модифицированном полиаминами

Исследование сорбции As(III) с концентрацией 0,1 мкг/мл в виде его комплекса с УТ в динамическом режиме проводили при pH 5 с использованием сорбентов SiO₂-ПГМГ, SiO₂-ПДДГ и SiO₂-ПДДА при мольном соотношении As(III):УТ=1:20 (рисунок 35а).



Рисунок 35 – Динамические кривые извлечения As(III) в виде комплекса с

унитиолом

Максимальная динамическая сорбционная емкость по As(III), равная 250 мкг/г была получена для сорбента SiO₂-ПДДА. Снижение концентрации As(III) с 0,2 мкг/мл до 0,1 мкг/мл приводит к увеличению объёма пропускаемого раствора до точки проскока пропорционально в два раза (рисунок 35б).

Более низкая сорбционная емкость (0,0033 ммоль/г) сорбента SiO₂-ПДДА по комплексу As(III) с УТ по сравнению с сорбционной емкостью по As(V) (в виде $H_2AsO_4^-$) (0,020 ммоль/г) связана со значительно бо́льшим размером комплекса As(III) с УТ и его более высоким отрицательным зарядом.

Увеличение соотношения As(III):УТ в растворе от 1:20 до 1:200 и при скорости потока 1 и 2 мл/мин не влияет на степень извлечения As(III) из 125 мл раствора с концентрацией 0,2 мкг/мл. Увеличение скорости потока до 3 мл/мин снижает извлечение As(III) до 90%.

4.3.4 Динамическое концентрирование Se(IV) кремнеземом, химически модифицированным серосодержащими группами

Извлечение Se(IV) из растворов с его концентрацией 0,1–1 мкг/мл сорбентами МПС, МФС и ТСС в динамическом режиме не зависит от скорости потока раствора в диапазоне 1–4 мл/мин и достигает 99%. Динамическая сорбционная емкость сорбента МПС по Se(IV) составляет 0,051 ммоль/г, сорбента МФС – 0,021 ммоль/г, ТСС – 0,014 ммоль/г. Следует отметить, что окрашивания сорбентов МПС и ТСС в миниколонке при динамическом концентрировании Se(IV) из 100 мл раствора не наблюдали даже при его высокой исходной концентрации 5 мкг/мл. В дальнейшем для концентрирования Se(IV) использовали скорость потока раствора 1 мл/мин.



0,1 г сорбента, pH=5, скорость потока 1 мл/мин С_{Se}=0,5 мкг/мл (1), 2 мкг/мл (2), 5 мкг/мл (3)

Рисунок 36 - Динамические кривые концентрирования Se(IV) сорбентом МФС

С увеличением концентрации Se(IV) объём раствора, из которого наблюдается его количественное извлечение, также пропорционально увеличивается (рисунок 36).

4.3.5 Динамическое концентрирование Se(IV) в виде 4,5-пиазоселенола кремнеземом C16

Второй прием предварительного отделения Se(IV) от Se(VI) включал комплексообразование Se(IV) в 0,01-1 М HCl с 2,3-диаминонафталином - селективным реагентом на Se(IV), не взаимодействующим с Se(VI) [133]. Образующийся в результате реакции гидрофобный 4,5-пиазоселенол концентрировался в динамическом режиме на обращенно-фазовом сорбенте на основе кремнезема (SiO₂-C16), со степенью извлечения на уровне 99% в широком диапазоне концентрации реагента 0,001–0,1%. Максимальная емкость (0,0064 ммоль/г) обращенно-фазового сорбента достигается при скорости потока раствора 0,5 мл/мин через миниколонку, содержащую 0,1 г сорбента. Увеличение скорости потока раствора приводит к уменьшению емкости сорбента по Se(IV).

Образующийся в растворе и сорбированный на поверхности сорбента SiO₂-C16 пиазоселенол обладает интенсивной люминесценцией. Спектры возбуждения

100

люминесценции и люминесценции пиазоселенола на поверхности SiO₂-C16 представляют широкие полосы с максимумами при 380 нм и 577 нм, соответственно (рисунок 37). Наличие люминесценции позволяет определять содержание Se(IV) по люминесценции его комплекса 2,3-диаминонафталином непосредственно в фазе сорбента, что значительно упрошает методику за счет отсутствия стадии десорбции элемента в раствор.



С_{Se(IV)} = 0,1 мкг/0,025 г сорбента

Рисунок 37 - Спектры возбуждения люминесценции (а) и люминесценции (б) комплекса Se(IV) с 2,3-диаминонафталином на поверхности сорбента SiO₂-C16.

ГЛАВА 5 СОРБЦИОННО-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ФОРМ ХРОМА, МЫШЬЯКА И СЕЛЕНА

Сочетание предварительного сорбционного концентрирования форм элементов с последующим их спектрометрическим определением позволяет значительно снизить предел обнаружения за счет концентрирования, а также повысить селективность их определения за счет отделения от мешающих компонентов растворов.

5.1 Сорбционно-атомно-эмиссионное и сорбционно-массспектрометрическое определение химических форм хрома

Для определения элементов, в том числе их форм, наиболее целесообразно использовать атомно-спектрометрические методы, не требующие использования дополнительных реагентов для получения окрашенных или люминесцирующих соединений. При определении одного элемента, например, при исследовании форм нахождения химических элементов в окружающей среде целесообразно выглядит выбор для этой цели одноэлементного атомно-абсорбционного метода анализа. Однако, в силу его ограничений, связанных с узким диапазоном определяемых содержаний, высокими пределами обнаружения с пламенным источником атомизации, высокой погрешностью определения при использовании электротермического атомизатора, наиболее целесообразен выбор методов атомно-эмиссионной спектрометрии И масс-спектрометрии С индуктивно связанной плазмой. отличающихся большим диапазоном линейности градуировочных графиков и более низкими пределами обнаружения элементов. При сочетании предварительного концентрирования С последующим определением элементов методами атомно-эмиссионной и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, важное значение имеет возможность количественной десорбции сорбированных элементов. В этом случае, кратность снижения предела обнаружения пропорциональна коэффициенту При концентрирования элемента. условии количественной сорбции И

количественной десорбции элемента коэффициент концентрирования равен отношению объемов исходного и десорбирующего растворов.

Десорбция форм хрома с поверхности модифицированного кремнезёма. Для десорбции Cr(VI) с сорбентов с анионообменными группами в литературе предложено использование растворов NaOH различных концентраций [34, 40, 41], различных восстановителей для восстановления Cr(VI) до Cr(III), который не удерживается сорбентами с анионообменными группами [34] и разбавленных растворов неорганических кислот (HNO₃, HCl) [23, 58].

Использование растворов NaOH для десорбции Cr(VI) с поверхности кремнеземов, модифицированных полиаминами, нецелесообразно, поскольку в щелочных растворах происходит разрушение матрицы сорбентов – кремнезема.

В качестве десорбирующих растворов в настоящей работе использовали слабые кислоты - щавелевую, лимонную и аскорбиновую, которые помимо кислотных свойств обладают сильными восстановительными свойствами, способными восстановить Cr(VI) до Cr(III), который в условиях сорбции Cr(VI) не извлекается сорбентами с анионообменными группами и должен перейти в раствор. Как следует из представленных в таблице 11 данных, на примере сорбента SiO₂-ПГМГ, степень десорбции Cr(VI) при увеличении концентрации слабых кислот закономерно растёт, однако при их использовании количественная десорбция не была достигнута.

Сорбция Cr(VI) на модифицированном полиаминами кремнеземе происходит по анионообменному механизму за счет взаимодействия хромат-иона с протонированными гунидиновыми группами сорбентов SiO₂-ПГМГ и SiO₂-ПДДГ и четвертичными аммониевыми основаниями сорбентов SiO₂-ПДДА и SiO₂-ПБ. Поскольку в кислых водных растворах с pH<1 Cr(VI) преимущественно присутствует в виде нейтральной молекулы H_2 CrO₄ [3] то увеличение кислотности растворов должно приводить к снижению степени его извлечения кремнеземами, модифицированными полиаминами. Как следует из рисунка 16, степень извлечения Cr(VI) уменьшается при понижении pH раствора и достигает минимального значения при pH 0, что соответствует 1M HNO₃ или 1M HCl. В качестве десорбирующих растворов для хрома(VI) использовали растворы HNO₃ и HCl. Десорбирующая способность сильных кислот заключается в протонировании хромат-иона до нейтральной формы H₂CrO₄, не извлекаемой анионообменными сорбентами. Проведено исследование влияния концентрации сильных (азотной и хлороводородной) и органических (щавелевой, лимонной и аскорбиновой) кислот и их объема (5 или 10 мл) на степень десорбции Cr(VI) с поверхности сорбентов в статическом и динамическом режимах при комнатной температуре.

Как следует из таблицы 11, количественная десорбция 10 мкг Cr(VI) с поверхности 0,1 г сорбентов SiO₂-ПА в статическом режиме достигается при использовании 10 мл 1 М HNO₃ или 5 мл 2 М HNO₃.

Таблица 11 – Степень десорбции 10 мкг ионов Cr(VI) с поверхности 0,1 г сорбента SiO₂-ПГМГ

	Концентрация	Объем раствора	Степень десорбции,
Кислота	кислоты, моль/л		%
Шаранарад	0,1	10	58
щавелевая	0,5	10	76
Пириониод	0,1	10	30
Лимонная	1,0	10	52
A	0,1	10	42
Аскороиновая	1,0	10	35
Азотная	1.0	5	86
	1,0	10	97
	2.0	5	99
	2,0	10	99
	1.0	5	94
Хлороводородная	1,0	10	99
	2.0	5	99
	2,0	10	99

Для десорбции хрома(III) с поверхности сорбентов с комплексообразующими функциональными группами предложено использовать реагенты с окислительными, комплексообразующими и кислотными свойствами [51, 52, 54].

Выбор реагентов с окислительными свойствами основан на возможности окисления Cr(III) до Cr(VI) и его переход в раствор в виде H₂CrO₄. Действие второй группы реагентов основано на образовании более устойчивых комплексов с Cr(III), чем его комплексы с функциональными группами сорбентов, а действие сильных кислот основано на протонировании реагента, приводящем к разрушению поверхностного комплекса.

В качестве десорбирующих использовали растворы перекиси водорода, ее смеси с азотной кислотой, тиомочевины CH_4N_2S , ЭДТА $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8$, роданида аммония, азотной и хлороводородной кислот. Результаты по десорбции Cr(III) с поверхности сорбента SiO₂-ПГМГ-АI с использованием растворов данных реагентов при 90°C приведены в таблице 12.

Таблица 12 – Степень десорбции Cr(III) с поверхности сорбента SiO₂-ПГМГ-АI при 90°С с использованием различных реагентов

Состав десорбирующего	Температура, °С	Степень десорбции, %
раствора		
H ₂ O ₂ 1 M	20	60
$H_2O_2 1 M + HNO_3 1 M$	20	89
$CH_4N_2S \mid M$	20	0,2
$C_{10}H_{14}N_{2}Na_{4}O_{8}0,01 M$	20	24
NH ₄ SCN 1 M	20	11
HCl 2 M	20	52
HNO ₃ 2 M	20	59
HNO ₃ 1 M	90	89
HNO ₃ 2 M	90	99

Как видно из таблицы, большинство сочетаний реагентов не позволяет достичь количественной десорбции хрома. Количественная десорбция Cr(III) с

поверхности сорбента SiO₂-ПГМГ-АІ достигается при использовании в качестве десорбирующего раствора 10 мл 2М HNO₃.

Комплексы Cr(III) характеризуются высокой кинетической инертностью в реакциях замещения лигандов, поэтому количественное элюирование Cr(III) с сорбента SiO₂-ПА-АрсI с использованием 2М HNO₃ достигается при 90°С. В процессе разрушения поверхностного комплекса Cr(III) с АрсI, часть реагента переходит в раствор. Однако его концентрация в десорбирующем растворе на уровне 10⁻³ М не мешает определению хрома методами АЭС-ИСП и МС-ИСП.

Поскольку в статическом режиме количественная десорбция как Cr(VI) с поверхности сорбентов SiO₂-ПА, так и Cr(III) с поверхности сорбентов SiO₂-ПА-АрсI достигалась при их обработке растворами 2М HNO₃, то данный раствор был выбран в качестве десорбирующего раствора в динамическом режиме.

При пропускании 5 мл 2 М HNO₃ со скоростью потока раствора 1 мл/мин при комнатной температуре через миниколонку с сорбентами SiO₂-ПГМГ, SiO₂-ПДДГ, SiO₂-ПДДА, SiO₂-ПБ достигается количественная десорбция Cr(VI). С поверхности сорбентов SiO₂-ПГМГ-АрсI, SiO₂-ПДДА-АрсI количественная десорбция Cr(III) достигается при пропускании 5 мл 2 М HNO₃ при 90°C со скоростью потока раствора 1 мл/мин.

При ограниченной сорбционной емкости сорбента в колонке достигаемый коэффициент концентрирования зависит от объема пропускаемого раствора и концентрации иона металла. При извлечении хрома из 300 мл раствора с концентрацией 0,5 мкг/мл и десорбцией 5 мл 2 М HNO₃ коэффициент концентрирования равен 60.

Сорбция Селективность концентрирования форм хрома. Cr(VI) кремнеземами, модифицированными полиаминами, осуществляется ПО анионообменному механизму, поэтому значительное влияние на сорбцию HCrO₄⁻ будут оказывать анионы, присутствующие в водах. Влияние анионов на сорбцию сорбента SiO₂- $\Pi\Gamma$ M Γ . Cr(VI) исследовали на примере Как видно ИЗ представленных на рисунке 38 выходных кривых, увеличение концентрации анионов приводит к уменьшению пропускаемого объема раствора до точки проскока. Однозарядные анионы Cl⁻, NO₃⁻, HCO₃⁻, H₂PO₄⁻, существующие в растворах с pH 5 оказывают меньшее мешающее влияние на сорбцию Cr(VI), чем двухзарядный анион SO₄²⁻. Поэтому влияние концентрации анионов, и в первую очередь сульфат-иона, необходимо учитывать при проведении концентрирования Cr(VI) из реальных растворов. При сорбции Cr(VI) данными сорбентами из 50 мл раствора концентрация хлорид-, фосфат-, карбонат- и нитрат-ионов не должна превышать 200 мг/л, а сульфат-ионов - 10 мг/л.

Определение влияние концентрации собственно катионов на сорбционное извлечение хрома(VI) кремнеземом, модифицированным полиаминами, представляется весьма проблематичным, поскольку при увеличении концентрации соли соответствующего катиона возрастает и концентрация аниона.



С_{сг}= 1,0 мкг/мл, 0,1 г сорбента, pH 5, скорость потока раствора 1 мл/мин Рисунок 38 – Влияние посторонних ионов на степень извлечения Cr(VI) SiO₂-ПГМГ

Для изучения влияния природы одно- (K⁺, Na⁺, NH₄⁺) и двузарядных (Mg²⁺, Ca²⁺) катионов на сорбционное концентрирование Cr(VI) использовали их в виде

хлоридных солей. В присутствии растворов хлоридов двухзарядных катионов, объем раствора, из которого достигается количественное извлечение Cr(VI), до точки проскока в два раза меньше, чем при использовании хлоридов однозарядных катионов (рисунок 39). Это может свидетельствовать о том, что заряд катиона собственно не влияет на сорбцию Cr(VI), а основное влияние на его извлечение оказывает концентрация аниона, образующегося в результате диссоциации соли.

Сорбционному концентрированию Cr(III) сорбентами SiO₂-ПГМГ-АрсI и SiO₂-ПДДА-АрсI в динамическом режиме при 90°С не мешают 10^6 -кратные избытки щелочных и щелочноземельных металлов, 10^5 -кратные избытки Fe(III), Cu(II), Zn(II), Al(III), Co(II), Ca(II), Mg(II), а также солевой фон до 10 г/л по NaCl или Na₂SO₄.



C_{Cr}= 1,0 мкг/мл, 0,1 г сорбента, pH 5, скорость потока раствора 1 мл/мин NH₄Cl(1); KCl(2); NaCl(3); CaCl₂(4); MgCl₂(5)

Рисунок 39 – Влияние концентрации катионов (в хлоридной форме) на степень извлечения Cr(VI) SiO₂-ПГМГ

Высокая селективность выделения Cr(III) определяется тем, что ионы цветных и ряда других металлов при pH 3-6 не образуют прочных комплексов с
производными хромотроповой кислоты [72], а также тем, что заметное извлечение данных ионов металлов сорбентом SiO₂-ПГМГ-АрсI наблюдается при pH > 7 [128]. Сорбционному концентрированию Cr(III) не мешает солевой фон до 10 г/л по NaCl или Na₂SO₄.

Сорбиионно-атомно-эмиссионное сорбционно-масс-U спектрометрическое определение форм хрома в техногенных водах гальванического производства. Результаты исследования сорбции форм хрома были использованы для разработки двухколоночной системы ИХ последовательного сорбционного разделения и последующего определения атомно-эмиссионным и масс-спектрометрическим с индуктивно связанной плазмой методами (рисунок 40). Для сорбционного концентрирования Cr(VI) сорбенты SiO₂-ПГМГ и SiO₂-ПДДА, а для сорбционного использовали концентрирования Cr(III) сорбенты SiO₂-ПГМГ-АрсI и SiO₂-ПДДА-АрсI. Данные сорбенты обладают высокой селективностью и сорбционной емкостью к соответствующим формам хрома и позволяют извлекать их в динамическом режиме из растворов с одним значением рН 5, что позволяет избежать дополнительных стадий доведения рН до других соответствующих значений.



1 – исходный раствор; 2 – элюент; 3, 6 – краны; 4 – насос; 5 – миниколонка; 7 – термостатируемая миниколонка

Рисунок 40 – Двухколоночная система разделения и определения форм

хрома

Предлагаемая двухколоночная система использована для определения содержания хрома в промывных и сточных водах участка пассивации нержавеющей стали гальванического цеха ОАО «ЭНЕКО» (г. Минусинск, Россия), содержащих Cr(VI) и Cr(III). После пассивации в растворе бихромата калия в серной кислоте стальные изделия промывают последовательно в трех ваннах с проточной умягченной водой, в которую попадают Cr(VI) и Cr(III). Далее промывная вода поступает в коллектор и резервуар для хранения сточных вод для последующего обезвреживания.

Поскольку анионы оказывают существенное влияние на извлечение Cr(VI), содержание анионов в промывной воде предварительно определяли методом капиллярного электрофореза. Содержание Cl⁻ и NO₃⁻ в промывной воде составляет 1,0 мг/л, SO_4^{2-} - 5,4 мг/л, $H_2PO_4^-$ <0,25 мг/л, что позволяет проводить концентрирование Cr(VI) из этих вод с использованием сорбентов SiO₂-ПГМГ и SiO₂-ПДДА.

Аликвоту (2 мл) анализируемой промывной или сточной воды разбавляли деионизованной водой до 50 мл, доводили до pH 5 и пропускали через систему двух последовательно соединенных миниколонок (рисунок 40) со скоростью потока раствора 1 мл/мин, первую, содержащую 0,1 г сорбента SiO₂-ПГМГ или SiO₂-ПДДА при комнатной температуре, вторую, содержащую 0,1 г сорбента SiO₂-ПГМГ-АрсI или SiO₂-ПДДА-АрсI и нагретую до 90°С. После прохождения анализируемого раствора через миниколонки раздельно пропускали по 5 мл 2 М HNO₃, через первую колонку при комнатной температуре, а через вторую при 90°С. Содержание хрома в десорбирующих растворах определяли методами МС-ИСП или АЭС-ИСП.

Результаты определения Cr(VI) и Cr(III) в двухколоночном варианте с использованием сорбентов SiO₂-ПГМГ и SiO₂-ПГМГ-АрсI приведены в таблице 12. Как видно из таблицы, предложенные сорбенты и двухколоночная система позволяют проводить эффективное разделение форм хрома и их последующее определение в десорбирующих растворах с использованием атомно-эмиссионного и масс-спектрометрического метода. Полученные результаты для различных

независимых методов анализа характеризуются высокой правильностью и воспроизводимостью. Кроме того, полученные с использованием предлагаемой двухколоночной системы результаты хорошо совпадают с результатами, полученными по сертифицированной методике [134] используемой в аналитической лаборатории ОАО «ЭНЕКО» (таблица 13).

Таблица 13 – Результаты определения Cr(VI) и Cr(III) в технологических растворах с использованием двухколоночной системы в сравнении с сертифицированной методикой; n=5, P=0,95

	C	Най	дено с ис	ием	Найдено по		
Ofnanay		двухк	олоночно	сертифицированой			
Ооразец	оощее,	MC-	ИСП АЭС-		-ИСП	методике, мг/л	
	MI7JI	Cr(VI)	Cr(III)	Cr(VI)	Cr(III)	Cr(VI)	Cr(III)
Промывная	25,7	15,6	10,1	15,4	10,1	15,5	10,2
вода 1	±1,2	±0,6	±0,5	±0,5	±0,4	±1,6	±0,6
Промывная	9,9	5,3	4,5	5,4	4,6	5,3	4,5
вода 2	±0,3	±0,2	±0,4	±0,2	±0,3	±0,5	±0,5
Промывная	5,5	0,9	4,6	0,88	4,5	1,06	4,5
вода 3	±0,2	±0,1	±0,1	±0,04	±0,2	±0,12	±0,2
Сточная вода	1,93	0,93	1,05	0,96	0,97	0,51	1,10
(коллектор)	±0,07	$\pm 0,08$	±0,05	±0,04	±0,05	±0,13	±0,06
Сточная вода	0,54	0,05	0,48	0,05	0,47	0,06	0,5
(резервуар)	±0,07	±0,01	±0,04	±0,01	±0,03	±0,01	±0,04

5.2 Сорбционно-спектрометрическое определение химических форм мышьяка

Десорбция As(V) и As(III) в виде комплекса с УТ с поверхности модитфицированного полиаминами кремнезёма. Сорбция As(V), присутствующего в водных растворах с pH 2-7 в виде однозарядного гидроарсенат-иона, на кремнеземе, модифицированном полиаминами, происходит по анионообменному механизму, аналогично сорбции Cr(VI) в виде хромат-иона. Как следует из рисунка 19, степень извлечения As(V) сорбентами SiO₂-ПА уменьшается с повышением кислотности раствора и достигает минимального значения в 1 М HNO₃ или 1 М HCl. Поэтому для десорбции As(V) с поверхности сорбентов SiO₂-ПА использовали разбавленные растворы неорганических кислот: азотной и хлоророводородной. Элюирующая способность сильных кислот заключается в протонировании арсенат-иона при р $H \le 0$ до нейтральных молекул H₃AsO₄, которые не удерживаются данными анионообменниками на основе кремнезема. Количественная десорбция As(V) с поверхности SiO₂-ПА достигается при использовании 5 мл 2М HNO₃ или 5 мл 1М HCl. Поскольку после обработки разбавленными растворами неорганических кислот полиамины остаются закрепленными поверхности повторное на кремнезема, то возможно использование сорбента SiO₂-ПДДА для извлечения As(V).

Аналогичная зависимость снижения степени извлечения при уменьшении pH раствора наблюдается и при сорбции комплекса As(III) с УТ сорбентом SiO₂-ПДДА (рисунок 25). При pH 0 отсутствует заметная сорбция комплекса As(III) с УТ, что также позволяет использовать в качестве десорбирующих растворов разбавленные растворы неорганических кислот. При использовании 5 мл 2M HNO₃ или 5 мл 1M HCl достигается количественная десорбция As(III) с поверхности сорбента SiO₂-ПДДА.

Количественная десорбция As(V) и As(III) в виде комплекса с УТ с поверхности сорбента SiO₂-ПДДА в статическом режиме достигается при использовании 5 мл 2М HNO₃ или 5 мл 1М HCl.

При пропускании 5 мл 2М HNO₃ или 5 мл 2М HCl со скоростью потока раствора 1 мл/мин при комнатной температуре через колонку с сорбентом SiO₂-ПДДА, содержащим на поверхности от 1 до 50 мкг As(V) или As(III) в виде комплекса с УТ, достигается их количественная (\geq 99%) десорбция.

В качестве десорбирующего раствора в динамическом режиме выбрана 2 М HNO₃, поскольку использование азотной кислоты является более

предпочтительным при дальнейшем определении мышьяка в десорбирующем растворе методами АЭС-ИСП и МС-ИСП.

Сорбент SiO₂-ПДДА выдерживает, по крайней мере, 5 циклов – «сорбция – десорбция» без снижения сорбционной способности по отношению как к As(V), так и к As(III) в виде комплекеса с УТ.

Селективность концентрирования химических форм мышьяка. При изучении влияния состава матричных компонентов природных вод на сорбцию As(V) сорбентом SiO₂-ПДДА было установлено, что катионы щелочных и щелочно-земельных металлов Na(I), K(I), Ca(II), Mg(II) в 300-кратных избытках, а Mn(II), Zn(II), Cu(II), Pb(II), Co(II), Ni(II) в 100-кратных избытках не мешают извлечению As(V) сорбентом SiO₂-ПДДА. Значительное влияние на извлечение As(V) оказывает природа аниона и его концентрация. Однозарядные анионы (Cl^{-} , HCO_3^- , $H_2PO_4^-$, NO_3^-) существующие в растворах с pH 5 оказывают меньшее и практически одинаковое влияние на степень извлечения As(V) сорбентом SiO₂-ПДДА (рисунок 41). Наибольшее влияние на степень извлечения As(V) (рисунок оказывают сульфат-ионы 41). Co снижением концентрации однозарядных анионов и двухзарядных сульфат-ионов в растворе возрастает объем раствора, из которого достигается количественное извлечение As(V).

При As(V)необходимо проведении концентрирования учитывать концентрацию анионов. Как следует из рисунка 40, при сорбции 1 мкг/мл As(V) из 100 мл раствора концентрация хлорид-, фосфат-, карбонат-, нитрат-ионов не должна превышать 40 мг/л, а сульфат-ионов – 5 мг/л. Увеличение концентрации анионов В исходном растворе будет приводить к пропорциональному уменьшению объема раствора при котором будет достигаться количественное извлечение As(V), а уменьшение концентрации анионов – к его увеличению.



С_{As}= 1 мкг/мл, 0,2 г сорбента, pH 5, скорость потока раствора 1 мл/мин 1 – без добавок; 2 – NaCl (20 мг/л); 3 – Na₂SO₄ (2 мг/л); 4 - Na₂SO₄ (5 мг/л); 5 - Na₂SO₄ (10 мг/л); 6 - Na₂SO₄ (20 мг/л);

Рисунок 41 - Выходные кривые извлечения As(V) SiO₂-ПДДА в присутствии хлорид и сульфат-ионов различной концентрации



С_{Аs}= 0,2 мкг/мл, 0,2 г сорбента, pH 5, скорость потока раствора 1 мл/мин 1 – без добавок; 2 – Na₂SO₄ (5 мг/л); 3 - NaCl (20 мг/л); 4 - Na₂SO₄ (20 мг/л) Рисунок 42 – Динамические кривые извлечения As(III) сорбентом SiO₂-ПДДА в присутствии посторонних ионов

Сорбционному извлечению 0,2 мкг/мл As(III) из 50 мл раствора в виде комплекса с УТ сорбентом SiO₂-ПДДА не мешают 300-кратные избытки катионов целочных и целочно-земельных элементов не сорбирующиеся на положительно заряженной аминированной поверхности кремнезема, 100-кратные избытки Mn(II), Co(II), Ni(II), не образующие комплексов с УТ при рН 5 и 20-кратные количества Zn(II), Cu(II), Pb(II), образующих в водных растворах комплексы с УТ состава $[M(YT)_2]^{4-}$ и константами устойчивости log $\beta_2 \sim 10$ [135], сопоставимыми с константой устойчивости комплекса As(III) с УТ [136] и извлекающиеся сорбентом SiO₂-ПДДА по анионообменному механизму.

Наибольшее влияние на степень извлечения комплекса As(III) с УТ сорбентом SiO₂-ПДДА оказывает двухзарядный сульфат-ион (рисунок 42).

Сорбционно атомно-абсорбционное и сорбционно-массспектрометрическое определение форм мышьяка в природных водах Республики Тыва. На основании полученных результатов сорбционного концентрирования As(V) и As(III) в виде комплекса с УТ сорбентами SiO₂-ПА предложен двухколоночный вариант разделения и определения химических форм мышьяка (рисунок 43) с использованием сорбента SiO₂-ПДДА, обладающего максимальной динамической сорбционной емкостью по As(V) и комплексу As(III) с УТ.

Поскольку концентрация отдельных форм мышьяка, например As(III), в природных водах может быть незначительной, для концентрирования форм мышьяка использовали полипропиленовые концентрирующие патроны фирмы БиоХимМак (Москва, Россия) вмещающие 0,2 сорбента.

Раствор с pH 5,0, содержащий As(V) и As(III), пропускают через систему двух последовательно соединенных концентрирующих патронов (2, 3), содержащих по 0.2 г сорбента SiO₂-ПДДА со скоростью потока раствора 1 мл/мин. К раствору. прошедшему через первый патрон, через тройник (4) вводят 0.5 мМ раствор УТ со скоростью потока раствора 1 мл /мин. В первом патроне происходит сорбция As(V), во втором – сорбция As(III) в виде его комплекса с УТ. Десорбцию As(V) и As(III) осуществляют раздельным пропусканием через

каждый патрон по 5 мл 2 М HNO₃. Содержание мышьяка в десорбирующих растворах определяют методом АЭС-ИСП или МС-ИСП.



1 – исходный раствор; 2 – элюент; 3 – раствор комплексообразователя; 4 – насос; 5, 8 - миниколонки; 6 – кран; 7 – тройник

Рисунок 43 – Двухколоночная система разделения и определения форм мшьяка

Эффективность разделения и правильность раздельного определения форм мышьяка при совместном присутствии проверяли на модельных растворах (таблица 14).

Правильность определения химических форм мышьяка проверяли при его определении в стандартном образце состава подземной воды ERM-CA615. Поскольку не указана форма нахождения мышьяка в стандартном образце, содержащийся в стандартном образце мышьяк переводили в одну из его форм окислением перекисью водорода до As(V) по методике [86], или восстановлением до As(III) аскорбиновой кислотой по методике [87].

Введенс	, мкг/мл	Найдено, мкг/мл		
As(V)	As(III)	As(V)	As(III)	
1	5	1,1±0,1	4,9±0,2	
5	1	5,1±0,2	0,95±0,08	
10	90	10,8±0,8	89±2	
50	50	50±1	49±1	
90	10	90±2	9,8±0,8	

Таблица 14 – Результаты анализа на содержание форм мышьяка модельных растворов (n=3, P=0,95)

20 мл раствора с pH 5 после окисления мышьяка пропускали через концентрирующий патрон, содержащий 0,2 г сорбента SiO₂-ПДДА, со скоростью 1 мл/мин. В 20 мл раствора с pH 5 после восстановления мышьяка добавляли 1 мл 0,5 мМ УТ и пропускали через концентрирующий патрон, содержащий 0,2 г сорбента SiO₂-ПДДА со скоростью потока раствора 1 мл мин.

Раздельную десорбцию As(V) и As(III) осуществляли пропусканием через патроны по 5 мл 2М HNO₃. Концентрацию мышьяка в десорбирующих растворах определяли методом МС-ИСП. Результаты приведены в таблице 15.

Таблица 15 – Результаты анализа содержания форм мышьяка в ССМ с использованием МС-ИСП (n=3, P=0,95)

Содержание	Сертифицированное			
As(V)	As(V) As(III)			
9,7±0,5	Не обнаружен	9,9±0,7		
Не обнаружен	9,8±0,6	9,9±0,7		

Полученные результаты показали хорошую правильность и воспроизводимость определения химических форм мышьяка. Как обсуждалось выше, динамическая адсорбционная емкость картриджа SiO₂-ПДДА с 0,2 г сорбента составляла около 300 мкг As(V) или 50 мкг As(III) в виде комплекса с

УТ. В идеальном случае, когда извлечение и десорбция обеих форм количественные, коэффициент концентрирования зависит от соотношения объемов пробы и элюата. Для образцов с низким содержанием As(V) или As(III) могут быть пропущены бо́льшие объемы до точки проскока, что увеличивает коэффициент концентрирования при условии постоянного объема 2 М HNO₃. используемого для элюирования мышьяка из картриджей. Таким образом, если для извлечения As(V) из раствора с концентрацией 5 мкг/мл максимальный объем составляет 60 мл, а объём элюента – 5 мл, то минимальный коэффициент концентрирования будет равен 12.

Разработанный метод использовали для определения содержания химических форм мышьяка в шахтных водах выведенного из эксплуатации завода «Тувакобальт» (поселок Хову-Аксы, Республика Тыва, Россия), родниковой и колодезной вода из п. Сайлыг - поселка, расположенного на расстоянии 5 км от завода. Поскольку анионы оказывают существенное влияние на сорбционное извлечение As(V) и As(III) в виде комплекса с унитиолом, определяли содержание анионов, а также катионов в шахтной и колодезной воде методом капиллярного электрофореза. Среднее содержание анионов и катионов приведено в таблице 16.

Таблица 16 – Среднее содержание анионов и катионов в шахтных и колодезных водах

Тип вод рН		Содер	Содержание металлов, мг/л								
Тип вод	P	HCO ₃ ⁻	Cl	SO_4^{2-}	NO ₃ -	Zn	Pb	Cu	Cd	Co	Ni
Шахтная	7,5	54	23	15	1	<1	2,0	5,2	<1	7	5
Колодезная	7,7	67	8	7	не об.	<1	2,1	2,5	<1	5	5

As(III), присутствующий в подземных, в том числе шахтных природных водах, достаточно быстро окисляется при его поднятии на поверхность. Скорость окисления As(III) возрастает при усилении освещения и в присутствии железа(III) [10, 11]. Поскольку место отбора проб находится на значительном расстоянии от аналитической лаборатории, предварительно исследовано влияние условий

хранения растворов As(III) в течение двух суток на степень его окисления. Результаты приведены в таблице 17.

Таким образом, по проведенным экспериментам можно сделать вывод, что наибольшее влияние на степень окисления As(III) оказывает освещение, а температура раствора и окружающей среды не оказывает заметного влияния. По крайней мере, при хранении в течение двух суток в темноте не наблюдается значительного окисления As(III) до As(V).

Таблица 17 - Результаты определения изменения степени окисления As(III) от условий хранения.

	Исходное	Найдено	Найлено	Кол-во
Условия хранения	содержание	As(V) в,		неокисленного
	As(III), мкг	МКГ	AS(III), MKI	As(III), %
На холоде (+4°С),	84.91	1 53	83 38	98
в темноте	04,91	1,55	05,50	70
На холоде(+4°С)				
при освещении	84,91	83,8	1,11	1,3
солнечным светом				
При комнатной				
температуре в	84,91	5,63	79,28	97
темноте				
При комнатной				
температуре и	8/1 91	84 77	0.14	0.2
освещении	07,91	07,77	0,14	0,2
солнечным светом				

Для определения As(V) и As(III) в пробах природной воды к 50 мл образца прибавляли необходимый объем NaOH для доведения pH до 5 и деионизированной воды до общего объёма 200 мл. Разбавление образца позволило снизить концентрацию анионов и свести к минимуму их негативное

влияние на извлечение соединений мышьяка. Например, разбавление шахтной воды в 4 раза позволило снизить концентрацию сульфат-иона, как наиболее мешающего определению, до приемлемого значения ~4 мг/л. При этой концентрации сульфата максимальный объем раствора, который может быть пропущен через картридж для количественного извлечения As(III), составляет около 70 мл. Для сокращения времени разделения и концентрирования проб был взят объем 30 мл.

Через разработанную систему пропускали 30 мл приготовленной пробы (рисунок 43) при скорости потока 1 мл/мин. Раствор, прошедший через первый картридж, смешивали с 30 мл 0,5 мМ раствора УТ, подаваемого через тройник со скоростью потока 1 мл/мин. Элюирование As(V) из первого картриджа и As(III) из второго проводили отдельно, пропуская 5 мл 2М HNO₃ через каждый из них уже в условиях лаборатории. Содержание мышьяка в элюатах определяется методами МС-ИСП и АЭС-ИСП. Содержание As(V) и As(III) в шахтной и колодезной воде, определенное в разные годы и сезоны (таблица 18 и 19), в пределах погрешности не различались. Это указывает на то, что внешние факторы, в том числе атмосферные осадки, не влияют на концентрацию мышьяка в подземных водах. Содержание мышьяка в шахтных водах находится на уровне 3,5-4,5 мкг/мл. Это соответствует концентрации мышьяка в природных водах районов залегания мышьяковистых руд по данным Всемирной организации здравоохранения [137]. Также общее содержание мышьяка в колодезной воде села Сайлыг и аржаане не превышает максимальной концентрации (0,05 мг/л), допускаемой санитарными правилами РФ Федерации [138]. Разработанная обеспечивает методика определения содержания мышьяка точные И воспроизводимые результаты.

	As(общ),	As(V), мг/л	As(III), мг/л	As(общ),	As(V), мг/л	As(III), мг/л
Образец	мг/л	Введено	Найдено	Введено	Найдено	мг/л	Введено	Найдено	Введено	Найдено
			Июль 2016			Сентябрь 2016				
Выхол	3 48+0 11	-	2,86±0,09	-	0,58±0,05	3 42+0 11	-	2,60±0,08	-	0,89±,06
Былод	5,40±0,11	3	5,84±0,13	1	1,56±0,08	5,42-0,11	3	5,63±0,13	1	1,92±0,08
30 м от	3 43+0 10	-	2,82±0,08	-	0,53±0,05	3 32+0 10	-	2,43±0,09	-	0,83±0,07
выхода	5,45±0,10	3	5,82±0,13	1	1,55±0,08	5,52-0,10	3	5,44±0,13	1	1,85±0,08
60 м от	3 36+0 10	-	2,78±0,08	-	0,51±0,05	3 29+0 10	-	2,42±0,09	-	0,80±0,06
выхода	5,50±0,10	3	5,76±0,13	1	1,52±0,08	5,27-0,10	3	5,41±0,13	1	1,79±0,08
			Май 2019		1			Август 2019		1
BUYOT	4 01+0 12	-	3,66±0,11	-	0,35±0,04	4 73+0 13	-	4,10±0,12	-	0,7±0,06
Быход	4,01±0,12	3	6,70±0,18	1	1,33±0,07	4,75±0,15	3	7,0±0,2	1	1,75±0,08
30 м от	3 58+0 11	-	3,45±0,10	-	0,18±0,02	A 60+0 12	-	3,911±0,11	-	0,68±0,06
выхода	5,56±0,11	3	6,42±0,17	1	1,19±0,07	4,00±0,12	3	6,9±0,2	1	1,7±0,08
60 м от	3 50+0 10	-	3,30±0,10	-	0,16±0,02	4 59+0 12	-	3,88±0,11	-	0,64±0,06
выхода	5,50-0,10	3	6,33±0,17	1	1,15±0,07	7,37-0,12	3	6,9±0,2	1	1,61±0,08

Таблица 18 – Результаты определения химических форм мышьяка в шахтных водах комбината Хову-Аксы (Тыва, Российская федерация)

Таблица 19 - Результаты определения химических форм мышьяка в природной воде (природный источник Аржаан Онгача) и колодезных водах с. Сайлыг (Тыва, Российская федерация)

	Аs(общ),	As(V), мг/л	As(III), мг/л	As(общ),	As(V), мг/л	As(III), мг/л
Образец	мг/л	Введено	Найдено	Введено	Найдено	мг/л	Введено	Найдено	Введено	Найдено
	Июль 2016					Сентябрь 2016				
Аржаан	0 26+0 05	-	0,16±0,04	-	0,11±0,03	0 51+0 07	-	0,31±0,06	-	0,21±0,05
Тржаан	0,20-0,05	1	1,20±0,09	1	1,11±0,09	0,51±0,07	1	1,34±0,11	1	1,22±0,11
Колодец, ул		-	4,23±0,26	-	0,25±0,03	4 24+0 27	-	4,15±0,24	-	0,11±0,02
Маяковского		3	7,21±0,38	1	1,26±0,08	1,21-0,27	3	7,17±0,38	1	1,11±0,09
Колодец, ул.		-	3,42±0,29	-	0,22±0,03	3 11+0 26	-	2,81±0,19	-	0,31±0,06
Степная		3	6,42±0,54	1	1,22±0,06	5,11-0,20	3	5,83±0,49	1	1,30±0,14
			Май 2019					Август 2019		
Аржаан	071+007	-	0,33±0,03	-	0,38±0,03	2 66+0 18	-	0,68±0,09	-	1,97±0,21
<i>i</i> ipikuun	0,7120,07	1	1,30±0,09	1	1,40±0,11	2,00-0,10	1	1,67±0,12	1	3,01±0,24
Колодец, ул	4 32+0 29	-	4,16±0,26	-	0,15±0,02	3 50+0 21	-	3,30±0,22	-	0,18±0,05
Маяковского	4,52-0,27	3	7,20±0,43	1	1,14±0,12	5,50±0,21	3	6,30±0,43	1	1,20±0,08
Колодец, ул.	3 23+0 28	-	3,01±0,28	-	0,21±0,02	3 31+0 24	-	3,10±0,18	-	0,24±0,04
Степная	5,25-0,20	3	5,95±0,47	1	1,22±0,16	5,51-0,24	3	6,14±0,48	1	1,22±0,18

5.3 Сорбционно-масс-спектрометрическое определение химических форм селена

Десорбция Se(VI) с поверхности модифицированного полимиинами кремнезема. Для десорбции закреплённого по механизму ионного обмена Se(VI) с поверхности сорбентов в литературе рекомендуют применять сильные кислоты [8, 107, 108]. Это объясняется протонированием кислотных остатков селеновой кислоты до нейтральных молекул, которые не удерживаются анионообменниками. Это подтверждается тем, то при увеличении кислотности среды на графиках зависимостей степени извлечения Se(VI) от pH степень Применение проявляющих извлечения уменьшается. реагентов, восстановительные свойства, нецелесообразно, поскольку в большинстве случаев при восстановлении Se(VI) сущственный вклад вносит образование элементного селена. В таблице 20 приведены значения степени десорбции Se(VI) с поверхности SiO₂-ПА в зависимости от природы кислоты и её объема.

Таблица 20 - Степень десорбции Se(VI) с поверхности аминированных кремнеземов

Десорбент	SiO ₂ -ΠΓΜΓ	SiO ₂ -ПДДГ	SiO ₂ -ПДДА
1M HCl, 5 мл	70	76	73
1M HCl, 10 мл	84	90	81
2M HCl, 5 мл	99	99	99
1M HNO ₃ , 5 мл	83	90	94
1M HNO ₃ , 10 мл	90	95	96
2M HNO ₃ , 10 мл	99	99	99

Данные, приведенные в таблице 20, свидетельствуют, что количественная десорбция Se с поверхности SiO₂-ПА достигается с помощью 5 мл 2 М HNO₃ или HCl. В качестве элюента в динамическом режиме была выбрана 2 М HNO₃, т.к. азотнокислые растворы обычно применяют в АЭС-ИСП и МС-ИСП в качестве фоновых.

Se(IV) Десорбция поверхности кремнеземов, С химически *модифицированных серосодержащими группами*. Поскольку Se(IV) извлекается МПС и МФС в интервале 1 М HCl (HNO₃) - pH 7,5 за счет комплексообразования поэтому поверхностными серосодержащими группами, использование С разбавленных растворов неорганических кислот нецелесообразно. В качестве десорбирующих растворов применяли растворы NaOH (0,1 – 1 М), действие которых основано на частичном растворении матрицы сорбента, и растворы комплексообразователей (тиомочевины и 2,3-димеркапто-1-пропансульфоновой кислоты (Унитиол), образующих прочные комплексы с Se(IV). Степень десорбции Se(IV) приведена в таблице 21.

Таблица 21 – Степень десорбции Se(IV) с поверхности XMK (объем элюата 5 мл; время элюирования 5 мин)

	Концентрация	Томпоротура	Степень десорбции селена,			
Десорбент	десорбирующего	°C	D%			
	реагента	C	МПС	МФС	TCC	
Тиомочевина	10%	20	16	18	20	
THOMO IODIIIu	1070	50	38	32	35	
	0.05 M	20	16	48	21	
	0,00 101	50	16	64	25	
Vhutuot	0.1 M	20	16	62	26	
5 11/11/10/1	0,1 111	50	17	78	30	
	0.25 M	20	16	84	33	
	0,23 11	50	19	99	36	
NaOH	0,1 M	20	99	99	99	
Ινάθη	0,5 M	20	99	99	99	

Использование 0,1-0,5 М растворов NaOH позволило добиться количественной десорбции селена; это связано с тем, что в щелочной среде происходит разрушение верхнего слоя кремнеземной матрицы и Se вместе с

функциональными группами смывается с поверхности сорбента. Но, во-первых, это делает невозможным повторное использование сорбентов; кроме того, элюат представляет собой щелочной раствор, который может разрушать кварцевую систему распыления приборов для анализа методами МС-ИСП и АЭС-ИСП.

Как следует из таблицы 21, количественная десорбция селена с поверхности МФС достигается при использовании 0,25 М раствора унитиола. При этом десорбция селена с поверхности МПС при использовании растворов унитиола с концентрацией 0,05-0,25 М не была количественной даже при повышении температуры и составила не более 19%. Это связано с тем, что Se(0), образующийся на поверхности сорбента МПС, не взаимодействует с унитиолом.

При ограниченной сорбционной емкости сорбента в колонке достигаемый коэффициент концентрирования зависит от объема пропускаемого раствора и концентрации иона металла. При извлечении селена из 200 мл раствора с концентрацией 0,01 мкг/мл и десорбцией 5 мл соответствующего раствора коэффициент концентрирования составляет 40.

Селективность концентрирования химических форм селена. На твердофазную экстракцию Se(VI), который при pH 5 присутствует в растворе в анионной форме, не влияют катионы Na(I), K(I), Ca(II), Mg(II), Sr(II), Cu(II), Cd (II), Zn(II), Pb(II), Mn(II), которые присутствуют в природной воде. Было установлено, что эти катионы извлекались изученными сорбентами при pH > 6. Гидрокарбонат- и хлорид-ионы в концентрациях до 40 мг/л при pH 5 также не влияли на сорбцию Se(VI) (рисунок 44 а,б).

Как то было отмечено для Cr(VI) и As(V), наибольшее влияние на извлечение Se(VI) также оказывают сульфат-ионы при pH 5. При фиксированной концентрации Se(VI) снижение концентрации сульфат-ионов с 50 до 10 мг/л приводило к пятикратному увеличению объема раствора Se(VI) до проскока (рисунок 44в). С уменьшением концентрации Se(VI) объем раствора, из которого он количественно извлекался, увеличивался (рисунок 44г). Так, при концентрации Se(VI) менее 50 мкг/л объем раствора до проскока увеличился до 200 мл.

Полученные результаты показали, что в случае сорбции Se(VI) из природной воды с высоким содержанием анионов разбавление растворов с целью снижения их концентрации не приведет к снижению степени извлечения Se(VI).



Рисунок 44 – Влияние анионов на извлечение Se(VI) сорбентом SiO₂-ПДДГ при pH=2 (а) и pH=5 (б-г)

На извлечение Se(IV) сорбентами МПС, МФС и ТСС не влиял солевой фон до 50 г/л (по NaCl или Na₂SO₄). Указанные сорбенты не извлекали Ca(II), Mg(II), Sr(II), Al(III), Na(I), K(I) в диапазоне pH 1-9. Количественное извлечение Cd(II), Zn(II), Pb(II), Ni(II) наблюдали при pH > 4; Cu(II) извлекался из слабокислых сред. Однако эти металлы присутствуют в природной воде в очень низких концентрациях, а число функциональных групп на поверхности серосодержащих сорбентов очень велико; таким образом, присутствие этих металлов не влияло на извлечение Se(IV) из 200 мл раствора с концентрацией 0,5 мг/л.

Сорбционно-масс-спектрометрическое определение форм селена в природных водах. По результатам исследования сорбции форм селена была предложена двухколоночная система для разделения и концентрирования его химических форм с последующим их раздельным элюированием и определением в элюатах методом МС-ИСП (рисунок 45).





1 – элюенты; 2 – насос; 3, 5-миниколонки; 4 - кран

Рисунок 45 – Схема раздельного определения форм селена в водах

Для собционного концентрирования Se(VI) использовали SiO₂-ПДДГ, а для сорбционного концентрирования Se(IV) – XMK с меркаптофенильными функциональными группами. Одним из преимуществ является то, что адсорбция Se(VI) и Se(IV) осуществляется при одном и том же pH = 5.

Раствор (pH 5), содержащий Se(VI) и Se(IV), пропускали через систему из двух последовательно соединенных стеклянных колонок, заполненных соответствующими сорбентами. Скорость потока раствора составляла 1 мл/мин. МФС в первой колонке избирательно извлекал Se(IV); прошедший раствор поступал во вторую колонку (2), заполненную 0,1 г модифицированного кремнезема $(SiO_2-\Pi\Gamma M\Gamma)$ SiO₂-ПДДГ SiO₂-ПДДА), полиаминами или Se(VI). Затем разделения элюентов удерживающего для переключали многоходовой кран. Для элюирования Se(IV) через первую колонку пропускали 5 мл 0,25 М раствора УТ при температуре 50°С, а для элюирования Se(VI) через вторую – 5 мл 1 М HNO₃. Содержание селена в элюате определяли методом МС-ИСП.

Характеристики метода оценивали в оптимальных условиях; пределы обнаружения, рассчитанные по 3s-критерию при n=10 для Se(VI) и Se(IV), составили 0,075 и 1,25 нг/л соответственно. Относительные стандартные отклонения (RSD, %) для целевых концентраций соединений селена 10 нг/л и n = 5 составили 3,6 и 7,8% для Se(VI) и Se(IV) соответственно. Коэффициент концентрирования был равен 40, если Se(VI) и Se(IV) извлекали из 200 мл раствора и использовали 5 мл элюента.

Эффективность описанной схемы была оценена с помощью метода «введено-найдено» (таблица 22). В природной воде концентрация Se(VI) значительно превышает концентрацию Se(IV); кроме того, по предложенной схеме Se(IV) отделяют от Se(VI) на первой стадии. Поэтому мы исследовали модельные системы, в которых содержание Se(VI)>>Se(IV). На извлечение Se(IV) не влиял 50-кратный избыток Se(VI).

Se (I	V), мкг/л	Se (VI)), мкг/л
Введено	Найдено	Введено	Найдено
-	< LOD	1	$0,95 \pm 0,10$
5	$4,9 \pm 0,5$	1	$1,07 \pm 0,11$
5	$5,1 \pm 0,5$	5	$4,9 \pm 0,5$
1	$1,04 \pm 0,11$	5	$5,0 \pm 0,5$
1	$0,97 \pm 0,10$	10	$10,2 \pm 0,9$
1	$0,97 \pm 0,10$	50	51 ± 2
10	$10,4 \pm 0,9$	1	$1,03 \pm 0,11$

Таблица 22 – Результаты разделения Se(IV) и Se(VI) с последующим МС-ИСП определением в модельных растворах при помощи двухколоночной системы

Для проверки правильности предложенная методика использована при анализе сертифицированного эталонного материала (CO) природной воды GSBZ50029-94 с общей концентрацией селена 17,9 \pm 1,4 мкг/л. Так как информация о химической форме селена в CO отсутствовала, весь селен предварительно переводили в Se(VI) путем окисления H₂O₂. Найденное содержание селена 17,7 \pm 0,9 мкг/л подтверждает высокую точность предлагаемого метода.

В качестве реальных образцов были взяты: хлоридно-натриевая природная минеральная вода «Мальтинская» (г. Усолье-Сибирское, Иркутская обл., Россия), «Стельмас I,Сг» (Тульская обл., Россия), содержащая природный селен; шахтные воды (Хову-Аксы, Республика Тыва) и подземные воды (поселок Сайлыг, Республика Тыва). Пробы шахтных вод были взяты с заброшенного завода по добыче мышьяково-кобальтовой руды «Тувакобальт». Отбор проб производился непосредственно у входа в шахту и на расстоянии 30 м от нее в августе 2020 и 2021 гг. Пробы подземных вод были отобраны из скважины в поселке Сайлыг, который расположен в 3 км по рельефу ниже завода. Поскольку на твердофазную экстракцию Se(VI) модифицированными кремнезёмами существенное влияние оказывают сульфат-ионы, природную воду предварительно анализировали на

анионы. Содержание анионов в минеральной воде было достаточно высоким (200 мг/л HCO₃⁻, 500 мг/л Cl⁻, 200 мг/л SO₄²⁻), поэтому перед анализом воду разбавляли в 5 раз, доводили до pH 5 и проводили анализ так, как описано выше. При определении форм селена в шахтных водах концентрирование производили непосредственно на месте отбора проб; десорбцию и последующее определение MC-ИСП - в лаборатории.

Достоверность результатов, полученных при раздельном определении Se(IV) и Se(VI) с помощью предложенной двухколоночной системы в природной воде, подтверждена анализом проб с добавкой (таблица 23). Представленные результаты показывают, что разработанная методика определения форм селена позволяет получать точные и воспроизводимые результаты и может быть использована для определения форм селена в природной воде.

Таблица 23 – Результаты определения содержания Se(IV) и Se(VI) в природной воде сорбционно-спектрометрическим методом с МС-ИСП окончанием (P = 95, n = 3)

Образец	Введено, мкг/л		Найдено, мкг/л		
	Se (VI)	Se (IV)	Se(VI)	Se (IV)	
		2020 год	•	· · · ·	
Минеральная вода	-	-	$9,5 \pm 0,8$	$0,50 \pm 0,06$	
	10	0,5	$20,0 \pm 1,2$	$1,05 \pm 0,10$	
Шахтная вода,	-	-	$0,62 \pm 0,08$	$0,40 \pm 0,05$	
30 м от входа	1	0,5	$1,60 \pm 0,14$	$0,\!88\pm0,\!09$	
Шахтная вода,	-	-	$0,84 \pm 0,09$	$0,55 \pm 0,07$	
у входа	1	0,5	$1,83 \pm 0,20$	$1,04 \pm 0,11$	
		2021 год			
Минеральная	-	-	$14,2 \pm 1,0$	$0,\!68 \pm 0,\!08$	
«Мальтинская»	10	0,5	$24,1 \pm 1,3$	$1,15 \pm 0,11$	
Минеральная	-	-	$0,91 \pm 0,09$	$0,10 \pm 0,02$	
«Стельмас»	1	0,5	$1,94 \pm 0,20$	$0,58 \pm 0,07$	
Шахтная вода,	-	-	$0,74 \pm 0,08$	$0,17 \pm 0,02$	
у входа	1	0,5	$1,75 \pm 0,20$	$0,\!69 \pm 0,\!07$	
Колодец,	-	-	$3,60 \pm 0,27$	$0,38 \pm 0,04$	
с. Сайлыг	5	0,5	$8,6 \pm 0,6$	$0,\!88\pm0,\!09$	

5.4 Сорбционно-люминесцентное определение Se(IV) и сорбционномасс-спектрометрическое определение Se(VI)

Двухколоночная система использована для разделения Se(IV) и Se(VI) с использованием сорбентов SiO₂-C16 и SiO₂-ПГМГ с люминесцентным определением Se(IV) непосредственно в фазе сорбента SiO₂-C16 в миниколонке, элюированием Se(VI) с сорбента SiO₂-ПГМГ и его определением в элюате методом MC-ИСП (рисунок 46).



```
NaOH 0.01 M
```

исходный раствор; 2 – нейтрализующий раствор; 3 – насос; 4,8 – миниколонки; 5 – тройник; 6 – кран; 7 - элюент
 Рисунок 46 – Схема раздельного определения форм селена в водах

К 9 мл анализируемого раствора, содержащего обе формы селена в 0,01 М HCl, добавляли 1 мл 0,01% раствора 2,3 диаминонафталина. Раствор нагревали до 50°С и выдерживали в течение 20 мин. После охлаждения до комнатной температуры раствор со скоростью 0,5 мл/мин пропускали через систему из двух последовательно соединенных стеклянных миниколонок, первая содержала 0,025 г обращенно-фазового SiO₂-C16 избирательно извлекающего Se(IV) в виде гидрофобного 4,5-пиазоселенола, а вторая – 0,1 г сорбента SiO₂-ПДДА, извлекающего Se(VI). После первой миниколонки в прошедший раствор перед

второй миниколонкой вводили 0,01 М NaOH для нейтрализации кислоты и создания pH 5-6 - оптимального для извлечения анионной формы Se(VI).

Отсоединяли первую миниколонку и помещали в специальный держатель, который помещали в кюветное отделение спектрофлуориметра и регистрировали интенсивность люминесценции при 587 нм при возбуждении люминесценции светом с длиной волны 380 нм (рисунок 47).



m_{Se(IV)}= 1 мкг; 0,025 г сорбента; λ_{возб}=380 нм

Рисунок 47 – Фото держателя миниколонки с люминесцирующим сорбентом внутри кюветного отделения спектрофлуориметра

Предел сорбционно-люминесцентного обнаружения Se(IV), рассчитанный по 3s-критерию - 2 нг/0,025 г сорбента SiO₂-C16, что при использовании 10 мл раствора соответствует концентрации 0,2 нг/мл, а при использовании 100 мл раствора – 0,02 нг/мл. Линейность градуировочного графика сохраняется до 2 мкг/0,025 г сорбента. Количество сорбента SiO₂-C16 ограничено массой в 0,025 г и обусловлено возможностью его эффективного освещения в стандартных По кюветных отделениях спектрофлуориметров. достигаемому пределу обнаружения Se(IV) сорбционно-люминесцентная методика превосходит прямое атомно-эмиссионное с индуктивно связанной плазмой определение и не уступает масс-спектрометрическому С индуктивно связанной плазмой прямому определению селена.

Через вторую колонку пропускали 5 мл 1 М HNO₃ для элюирования Se(VI). Содержание селена в элюате определяли методом МС-ИСП.

гидрофобного 4,5-Следует отметить, ЧТО при концентрировании сорбцию. Аналогичные пиазоселенола солевой фон улучшает эффекты наблюдались при концентрировании элементов виде гидрофобных пирролидиндитиокарбаминатов на различных гидрофобных сорбентах, в том числе на сорбенте SiO₂-C16 [139]. Присутствие в растворе 2,3-диаминонафталина при его концентрации до $6 \cdot 10^{-3}$ М не мешает сорбционному концентрированию Se(VI). его элюированию И последующему определению массспектрометрическим методом.

Правильность получаемых результатов по предлагаемой методике оценена методом «введено-найдено» (таблица 24) при условии, что концентрация Se(VI) в большинстве природных вод значительно превышает концентрацию Se(IV). Полученные результаты показывают, что разработанная методика разделения и Se(IV) Se(VI) последующего определения люминесцентным И массспектрометрическим методами позволяет получать правильные И воспроизводимые результаты.

Таблица 24 – Результаты разделения и сорбционно-люминесцентного определения Se(IV) в виде 4,5 пиазоселенола и сорбционно-массспектрометрического определения Se(VI) в варианте двухколоночной системы

Se (I	V), мкг/л	Se (VI), мкг/л		
Введено	Найдено	Введено	Найдено	
1	$0,9 \pm 0,1$	10	$10,7 \pm 0,6$	
10	$10,1 \pm 0,5$	100	$98,9 \pm 0,9$	
100	102 ± 4	1000	990 ± 100	

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках настоящей работы предложен подход к решению задачи разделения химических форм хрома, мышьяка и селена с использованием кремнезема, нековалентно модифицированного полимерными полиаминами. Существование Cr(VI), As(V) и Se(VI) в слабокислых и нейтральных растворах в виде анионов позволяет проводить их эффективное концентрирование на аминированном кремнеземие в статическом и динамическом режимах и отделение от Cr(III), As(III) и Se(IV).

Для концентрирования Cr(III), существующего в водных растворах преимущественно в виде катионов, предложен кремнезем, последовательно модифицированный полиаминами и Арсеназо I, а для концентрирования As(III) и Se(IV) предложено проводить их сорбцию в виде комплексов с унитиолом или использовать кремнезем, химически модифицированный серосодержащими функциональными группами.

Проведенные исследования использованы для разработки двухколоночной динамического сорбционного системы последовательного разделения И последующего определения химических форм хрома в техногенных водах, мышьяка селена в природных водах атомно-эмиссионным и И массспектрометрическим с индуктивно связанной плазмой методами. На первой колонке, содержащей кремнезем, модифицированный полиаминами, извлекались As(V),Cr(VI) или второй колонке с кремнеземом, послойно на модифицированным полиаминами и Арсеназо I, при повышенной температуре извлекался Cr(III). Концентрирование As(III) на второй колонке осуществляли в виде его комплекса с унитиолом. При определении форм селена на первой колонке с кремнеземом, химически модифицированном меркаптофенильными группами, концентрировали Se(IV), а на второй колонке - Se(VI).

Эффективность разделения химических форм хрома, мышьяка и селена с использованием кремнезема, нековалентно модифицированного полиаминами, и правильность полученных результатов подтверждена анализом стандартных

образцов состава, методом «введено-найдено», а также сопоставлением с результатами, полученными независимыми методами анализа.

Результаты исследования опубликованы в 3 работах [140–142].

Проведенные исследования показывают перспективность использования сорбентов с анионообменными группами для сорбционного концентрирования анионных форм Cr(VI), As(V) и Se(VI) и их отделения от данных элементов в низших степенях оксиления. На второй стадии сорбционное концентрирование Cr(III), As(III) и Se(IV) может осуществляться с использование разнообразных комплексообразующих реагентов, в том числе ковалентно закрепленных на поверхности различных твердых матриц.

выводы

1 Синтезированы сорбенты на основе кремнезема, нековалентно модифицированного полимерными (ΠA): полиаминами полигексаметиленгуанидином $(SiO_2-\Pi\Gamma M\Gamma),$ поли-4,9-диоксадодекан-1,12гуанидином (SiO₂-ПДДГ), гексадиметрином (1,5-диметил-1,5-диазаундекаметилен полибреном) (SiO₂-ПБ), полиметобромидом, полидиаллилдиметиламмонием (SiO₂-ПДДА), полиэтиленимином (SiO₂-ПЭИ). Синтезированные сорбенты охарактеризованы дифференциально-термическим анализом, ИК-спектрометрией, элементным анализом, электронной микроскопией. Методом капиллярного электрофореза установлено преимущественное закрепление на поверхности кремнезема молекул полиаминов с максимальной молекулярной массой. Устойчивость закрепления полимерного слоя на поверхности кремнезема сохраняется в слабокислых (до 3 М HCl или HNO₃) и высокосолевых растворах (до 150 г/л по NaCl).

2 Сорбенты SiO₂-ПА количественно (степень извлечения \geq 98%) извлекают Cr(VI), As(V) и Se(VI) в диапазоне pH 3-7 в виде анионов соответствующих кислот по анионообменному механизму со временем установления сорбционного равновесия, не превышающем 5 мин. В данном диапазоне pH Cr(III) и As(III) сорбентами SiO₂-ПА не извлекаются, что позволяет отделить от них Cr(VI) и As(V).

3 Для концентрирования Cr(III), As(III) и Se(IV) предложено использование сульфопроизводных комплексообразующих органических реагентов. При Cr(III) в сорбента концентрировании качестве использован кремнезем, последовательно модифицированный полиаминами и Арсеназо I. Количественное извлечение Cr(III) сорбентами SiO₂-ПА-АрсI достигается при 90°C в диапазоне pH 4,5-6,5 и времени установления равновесия равном 20 мин. Для концентрирования As(III) и Se(IV) использована сорбция их комплексов с унитиолом из растворов в диапазоне pH 3,5-6,0 на поверхности сорбентов SiO₂-ПА. Для отделения Se(IV) от Se(VI) предложены кремнеземы, химически серосодержащими группами,

количественно извлекающие Se(IV) из растворов в диапазоне 1 М HCl – pH 7,5, а также 2,3-диаминонафталин, образующий с Se(IV) 4,5-пиазоселенол, количественно извлекающийся на обращенно фазовых сорбентах.

4 В качестве оптимальных условий динамического концентрирования Cr(VI), As(V) и Se(VI) сорбентами SiO₂-ПА выбраны: pH 5 и скорость потока раствора через миниколонку - 1 мл/мин. Показано, что на концентрирование значительное влияние оказывают сульфат-ионы, тогда как однозарядные хлорид-, дигидрофосфат-, гидрокарбонат- и нитрат-ионы не оказываю заметного влияния до их концентраций 100 мг/л. Динамическое концентрирование Cr(III) сорбентами SiO₂-ПА-А1 достигается при рН 5, температуре 90°С. Динамическому 10⁶-кратные количества мешают концентрированию Cr(III) не катионов щелочных, щелочноземельных и 10⁵-кратные количества цветных металлов, а также анионы. Концентрированию As(III) и Se(IV) в виде комплексов с унитиолом в динамическом режиме не мешают минимум 100-кратные количества цветных и других металлов и 20-кратные количества Zn(II), Cu(II), Pb(II).

5 Cr(VI), As(V) и Se(VI), а также As(III) и Se(IV) в виде их комплексов с унитиолом количественно десорбируются с поверхности сорбентов SiO₂-ПА в динамическом режиме 5 мл 2 М HNO₃. Количественная десорбция Cr(III) с поверхности сорбента SiO₂-ПГМГ-АI достигается 5 мл 2М HNO₃ при 90°C, а Se(IV) с поверхности сорбента МФС - 0,25 М раствором унитиола при 50°C.

6 Предложена двухколоночная система последовательного разделения и концентрирования Cr(VI) и Cr(III), As(V) и As(III), Se(IV) и Se(VI) С модифицированного С использованием кремнезема, полиаминами. использованием двухколоночной системы и модифицированного полиаминами кремнезема разработаны методики сорбционно-атомно-эмиссионного, сорбционно-масс-спектрометрического определения форм хрома в техногенных водах, мышьяка и селена в природных водах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1 Kabata-Pendias, A. Trace Elements From Soil to Human / A. Kabata-Pendias, A. Mukherjee — Berlin; Heidelberg: Springer, 2007. – 561 p.

2 Xiaowei, Z. Preconcentration procedures for the determination of chromium using atomic spectrometric techniques: A review / Z. Xiaowei, S. Naizhong, Z. Weihong, J. Qiong // Cent. Eur. J. Chem. – 2012. –.V. 10. – P. 927-937.

3 Sperling, M. 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 / M. Sperling, S. Xu, B. Welz // Anal. Chem. – 1992. – V. 64. – P. 3101-3108.

4 Szabó, M. Equilibria and kinetics of chromium(VI) speciation in aqueous solution – A comprehensive study from pH 2 to 11 / M. Szabó, J. Kalmár, T. Ditróói et al. // Inorganica Chimica Acta. – 2018. – V. 472. – P. 295-301.

5 Issa, N.B. Determination of inorganic arsenic species in natural watersbenefits of separation and preconcentration on ion exchange and hybrid resins / N.B. Issa, V.N. Rajaković-Ognjanović, B.M. Jovanović, L.V. Rajaković // Analytica Chimica Acta. – 2010. – V. 673. – P. 185-193.

6 Radke, B. Many faces of arsenic / B. Radke, G. Dembska, G. Pazikowska-Sapota, K.Galer-Tatarowicz // Oceanological and Hydrobiological Studies. – 2019. – V. 48. – P. 90-104.

7 Yan, M. Dissolved organic matter differentially influences arsenic methylation and volatilization in paddy soils / M. Yan, X. Zeng, J. Wang et al. // Journal of Hazardous Materials. – 2020. – V. 388. – Art. № 121795.

8 Xiong, C. On-line separation and preconcentration of inorganic arsenic and selenium species in natural water samples with CTAB-modified alkyl silica microcolumn and determination by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry / C. Xiong, M. He, B. Hu // Talanta. – 2008. – V. 76. – P. 772-779.

138

9 Mohan, D. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents-A critical review / D. Mohan, C.U.Pittman Jr. // Journal of Hazardous Materials. – 2007. – V. 142. – P. 1-53.

10 Wang, S. Arsenic release and speciation during the oxidative dissolution of arsenopyrite by O_2 in the absence and presence of EDTA / S. Wang, B. Jiao, M. Zhang et al. // J Hazard. Mater. – 2018. – V. 346. – P. 184-190.

11 Hartley, W. Remediation of arsenic contaminated soils by iron-oxide application, evaluated in terms of plant productivity, arsenic and phytotoxic metal uptake / W. Hartley, N.W. Lepp // Science of the total environment. – 2008. – V. 390. – P. 35-44.

12 Bednar, A.J. Preserving the distribution of inorganic arsenic species in groundwater and acid mine drainage samples / A.J. Bednar, J.R. Garbarino, J.F. Ranville, T.R. Wildeman // Environmental Science and Technology. – 2002. – V. 36. – P. 2013-2018.

13 Le, X.C. Speciation of submicrogram per liter levels of arsenic in water: On-site species separation integrated with sample collection / X.C. Le, S. Yalcin, M. Ma // Environ. Sci. Technol. – 2000. – V. 34. – P. 2342–2347.

14 Scott, R.C. Radiochemical analysis of ground and surface water in Colorado / R.C. Scott, P.T. Voegeli // Colorado water conservation board. – 1961. – №55. – P.1313-1320.

Крайнов, С.Р. Геохимия селена в подземных водах / С.Р.Крайнов, З.Г.
 Гудзь, В.П. Закутин, Н.И. Еникеев // Геохимия. – 1983. – №3. – с. 359-374.

16 Oyamada, N. Fractional determination of dissolved selenium com-pounds of trimethylselenonium ion, selenium(IV) and selenium(VI) in environmental water samples / N.Oyamada, M.Ishizaki // Analytical sciences. – 1986. – V.2. – P.365-369.

17 Lakin, H.W. Selenium in our environment / H.W.Lakin // Advances in chemistry series. – 1973. – № 123. – P.228.

18 Колмыкова, Л.И. Особенности водной миграции йода и селена в геохимически контрастных ландшафтах Брянской области: дис. канд. геологоминералогических наук 25.00.09 / Л.И. Колмыкова. – М., 2017. – 179 с. 19 Пашкова, Г.В. Рентгенофлуоресцентное определение элементов в воде с использованием спектрометра с полнм внешним отражением // Г.В. Пашкова, А.Г. Ревенко // Аналитика и контроль. - 2013. – Т. 17. – № 2. – С. 122-140.

20 Pyrzynska, K. Non-chromatographic speciation analysis of chromium in natural waters / K. Pyrzynska // Intern. J. Environ. Anal. Chem. – 2012 – V. 92. – No. 11. – P. 1298–1311.

21 Uluozlu, O.D. Speciation and separation of Cr(VI) and Cr(III) using coprecipitation with $Ni^{2+}/2$ -Nitroso-1-naphthol-4-sulfonic acid and determination by FAAS in water and food samples / O.D. Uluozlu, M. Tuzen, M. Soylak // Food and Chemical Toxicology. – 2009. – V. 47. – P. 2601–2605.

22 Soylak, M. Speciation of Cr(III) and Cr(VI) in environmental samples by using coprecipitation with praseodymium(III) hydroxide and determination by flame atomic absorption spectrometry / M. Soylak, A. Aydin // J. Iran. chem. soc. -2012. - V.9. - P. 263-267.

23 Şahan, S. Development of a new on-line system for the sequential speciation and determination of chromium species in various samples using a combination of chelating and ion exchange resins / S. Şahan, Ş. Saçmaci, Ş. Kartal et al.// Talanta. -2014. -V. 120. -P. 391-397.

24 Marczenko, Z. Separation, Preconcentration, and Spectrophotometry in Inorganic Analysis / Z. Marczenko, M. Balcerzak // Elsevier Science B.V, New York. – 2000. – 528 P.

25 Myalowenkosi, S. A box-behnken design and response surface approach for the simultaneous determination of chromium (III) and (VI) using catalytic differential pulse polarography / S. Myalowenkosi, K. Suvardhan, A. Bathinapatla, B. Krishna // International journal of electrochemical science. – 2014. – V. 9. – P. 6751-6764.

26 Korolczuk, M. Determination of Cr(VI) in the presence of high excess of a Cr(III) by adsorptive stripping voltammetry / M. Korolczuk, A. Stępniowska // Talanta. - 2012. - V. 88. - P. 427-431. 27 Chen, Z. Separation of chromium (III) and chromium (VI) by capillary electrophoresis using 2,6-pyridinedicarboxylic acid as a pre-column complexation agent / Z. Chen, R. Naidu, A. Subramanian // Journal of Chromatography A. – 2001. – V. 927. – P. 219-227.

28 Barnoxski, C. Speciation of Chromium by Direct Coupling of Ion Exchange Chromatography With Inductivaly Coupled Plasma mass Spectrometry / C. Barnoxski, N. Jakubovski, D. Stuewer et al. // Journal of Analytical Atomic Spectrometry. – 1997. – V. 12. – P. 1155-1161.

29 Ali, I. Speciation of arsenic and chromium metal ions by reserved phase high performance liquid chromatography / I. Ali, H.Y. Aboul-Enein // Chemosphere. – 2002. – V. 48. – P. 275-278.

30 Pantsar-Kallio, M. Speciation of chromium by coupled column HPLC-ICP-MS – the effects of interfering ions / M. Pantsar-Kallio, P.K.G. Manninen // Analytical and Bioanalytical Chemistry. – 1995. – V. 355. – P. 716-718.

31 Jia, 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 / X. Jia, D. Gong, B. Xu et al. // Talanta. – 2016. – V. 147. – P. 155-161.

32 Martínes-Bravo, Y. Multielemental determination of arsenic, selenium and chromium(VI) species un water by high-performance liquid chromatographyinductively coupled plasma mass spectrometry / Y. Martínes-Bravo, A.F. Roig-Navarro, F.J. Lópes, F. Hermández // Journal of chromatography A. – 2001. – V. 926. – P. 265-274.

33 Bernar, A.J. Comparison of standard and reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry in the determination of chromium and selenium species by HPLC-ICP-MS / A.J. Bernar, R.A. Kingan, W.T. Jones // Analytica Chimica acta. – 2009. – V. 632. – P. 27-34.

34 Dai, J. Adsorption of Cr(VI) and Speciation of Cr(VI) and Cr(III) in aqueous Solution Using Chemically Modified Chitosan / J. Dai, F.L. Ren, C.Y. Tao // Int. J. Environ. Res. Public Health. -2012. - V. 9. - P. 1757-1770.

35 Saygi, K.O. Chromium speciation by solid phase extraction on Dowex M
4195 chelating resin and determination by atomic absorption spectrometry / K.O. Saygi,
M. Tusen, M. Soylak, L. Elci // Journal of Hazardous Materials. – 2008. – V. 153. – P.
1009-1014.

36 Liu, Y. Speciation, adsorption and determination of chromium(III) and chromium(VI) on a mesoporous surface imprinted polymer adsorbent by combining inductively coupled plasma atomic emission spectrometry and UV spectrometry / Y. Liu, X. Meng, J. Han et al. // J. Sep. Sci. – 2013. – V. 36. – P. 3949-3957.

37 Demirata, B. Speciation of Cr(III) and Cr(VI) by Means of Melamine-Urea-Formaldehyde Resin and FAAS / B. Demirata // Mikrochim. Acta. – 2001. – V. 136. – P. 143-146.

38 Dai, J. Adsorption of Cr(VI) and Speciation of Cr(VI) and Cr(III) in aqueous Solution Using Chemically Modified Chitosan / J. Dai, F.L. Ren, C.Y. Tao // Int. J. Environ. Res. Public Health. -2012. - V. 9. - P. 1757-1770.

39 Saygi, K.O. Chromium speciation by solid phase extraction on Dowex M
4195 chelating resin and determination by atomic absorption spectrometry / K.O. Saygi,
M. Tusen, M. Soylak, L. Elci // Journal of Hazardous Materials. – 2008. – V. 153. – P.
1009-1014.

40 Doğutan, M. 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 / M. Doğutan, H. Filik, İ. Tor // Talanta. – 2003. - V.59. - P.1053-1060.

41 Demirata, B. Speciation of Cr(III) and Cr(VI) by Means of Melamine-Urea-Formaldehyde Resin and FAAS / B. Demirata // Mikrochim. Acta. – 2001. – V. 136. – V. 143-146.

42 Lia, Y. Synthesis of polyethyleneimine capped carbon dots for Preconcentration and slurry sampling analysis of trace chromium in environmental water samples / Y. Lia, J. Hu, Y. Li et al. // Talanta. – 2015. – V. 13. – P. 16-23.

43 Liu, B. Polyethyleneimine modified eggshell membrane as a novel biosorbent for adsorption and detoxification of Cr(VI) from water / B. Liu, Y. Huang // Journal of materials chemistry. -2011. - V. 21. - P. 17413-17418.

44 Feng, X. Facile fabrication of grapheme oxide-polyethyleneimine composite and its application for the Cr(VI) removal / X. Feng, C. Liang, J. Yu, X. Jiang // Separation science and technology. – 2018. – V. 53. – P. 2376-2387.

45 Kim, 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 / M. Kim, J. Stripeikis, M. Tudino // Spectrochimica Acta Part B. – 2009. – V. 64. – P. 500-505.

46 Wang, Z. Modified mesoporous silica materials for on-line separation and preconcentration of hexavalent chromium using a microcolumn coupled with flame atomic absorption spectrometry / Z. Wang, D.M. Fang, Q. Li et al. // Analytica Chimica Acta. – 2012. – V. 725. – P. 81-86.

47 Ma, J. On-line separation and preconcentration of hexavalent chromium on a novel mesoporous silica adsorbent with determination by solution-cathode glow discharge-atomic emission spectrometry / J. Ma, Z. Wang, Q. Li et al. // J. Anal. At. Spectrom. -2014. -V. 29. -P. 2315-2322.

48 Pérez-Quintanilla, D. Cr(VI) adsorption on functionalized amorphous and mesoporous silica from aqueous and non-aqueous media / D. Pérez-Quintanilla, I. del Hierro, M. Fajardo, I. Sierra // Materials Research Bulletin. – 2007. – V. 42. – P. 1518-1530.

49 Ebrahimzadeh, H. Separation and spectrophotometric determination of very low levels of Cr(VI) in water samples by novel pyridine-functionalized mesoporous silica / H. Ebrahimzadeh, A.A. Asgharinazhad, N. Tavassoli et al. // Intern. J. Environ. Anal. Chem. – 2012. – V. 92. – P. 509-521.

50 Qiu, J. Adsorption of Cr(VI) using silica-based adsorbent prepared by radiation –induced grafting / J. Qiu, Z. Wang, H. Li et al. // Journal of Hazardous Materials. – 2009. – V. 166. – P. 270-276.

51 Zhu, Q. Speciation analysis of chromium by carboxylic group functionalized mesoporous silica with inductively coupled plasma mass spectrometry / Q. Zhu, L. Zhao, D. Sheng et al. // Talanta. -2019. - V. 195. - P. 173-180.

52 Mashadizadeh, M.H. Atomic absorption spectrometric determination of Al3+ and Cr^{3+} after preconcentration and separation on 3-mercaptopropionic acid modified silica coated-Fe₃O₄ nanoparticles / M.H. Mashadizadeh, M. Amoli-Diva // J. Anal. At. Spectrom. – 2013. – V. 28. – P. 251-258.

53 Bartyzel, A. Solid phase extraction method for the separation and determination pf chromium(III) in the presence of chromium(VI) using silica gel modified by N,N'-bis-(α -methylsalicylidene)-2,2-dimethil-1,3-propanediimine / A. Bartyzel, E.M. Cukrowska // Analytica Chimica Acta. – 2011. – V. 707. – P. 204-209.

54 Zhang, N. Chromium(III)-imprinted silica gel for speciation analysis of chromium in environmental water samples with ICP-MS detection / N. Zhang, J.S. Suleman, M. He, B.Hu // Talanta. -2008. - V.75. - P.536-543.

55 Liu, Y. Speciation, adsorption and determination of chromium(III) and chromium(VI) on a mesoporous surface imprinted polymer adsorbent by combining inductively coupled plasma atomic emission spectrometry and UV spectrometry / Y. Liu, X. Meng, J. Han et al. // J. Sep. Sci. – 2013. – V. 36. – P. 3949-3957.

56 An, F. Adsorption characteristics of Cr(III) ionic imprinting polyamine on silica gel surface / F. An, B. Gao // Desalination. – 2009. – V. 249. – P. 1390.

57 Kamakura, N. Determination of Chromium(III), Chromium(VI), and Chromium(III) acetylacetonate in water by ion-exchange disk extraction/metal furnace atomic absorption spectrometry / N. Kamakura, T. Inui, M. Kitano, T. Nakamura // Spectrochimica Acta Part B. -2014. -V. 93. -P. 28-33.

58 Tarley, C.R.T. Novel on-line sequential preconcentration system of Cr(III) and Cr(VI) hyphenated with flame atomic absorption spectrometry exploiting sorbents based on chemically modified silica / C.R.T. Tarley, G.F. Lima, D.R. Nascimento et al. // Talanta. -2012. - V. 100. - P. 71-79.

59 Adriá-Cerezo, D.M. Preconcentration and speciation of chromium in waters using solid-phase extraction and atomic absorption spectrometry / D.M. Adriá-
Cerezo, M. Llobat-Estellérs, A.R. Maurí-Aucejo // Talanta. – 2000. – V. 51. – V. 531-536.

60 Memon, J.R. Use of modified sorbent for the separation and preconcentration of chromium species from industrial waste water / J.R. Memon, S.Q. Memon, M.I. Bhanger, M.Y. Khuhawar // Journal of Hazardous materials. – 2009. – V. 163. – P. 511-516.

61 Francesconi, K. A., Kuehnelt, D. Determination of arsenic species: A critical review of methods and applications 2000–2003. // Analyst. – 2004. – № 129. – P. 373-395.

62 Карандашев, В.К. Использование метода масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой в элементном анализе объектов окружающей среды / В.К. Карандашев, А.Н. Туранов, Т.А. Орлова и др. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2007. – Т. 73. – С. 12-22.

63 Kohlmeyer, U. Benefits of high resolution IC–ICP–MS for the routine analysis of inorganic and organic arsenic species in food products of marine and terrestrial origin / U. Kohlmeyer, E. Jantzen, J. Kuballa, S. Jakubik // Anal. Bioanal. Chem. -2003. - V.377. - P.6-13.

64 Shanmugam, T. Speciation of arsenic in ground water samples by ion exchange chromatography with improved sample preparation technique / T. Shanmugam, J. Selvaraj, A. Surendiran / Journal of Chromatographic Science. -2018. -V.56. -P.853-857.

65 Borges, G.A. Speciation analysis of arsenic in rice using high performance liquid chromatography coupled with hydride generation atomic fluorescence spectrometry / G.A. Borges, G. de O. Souza, P.S.F. Lopes, et al. // Quimica Nova. – 2020. – V. 43. – P. 697-704.

66 Francesconi, K. Arsenic species in an arsenic hyperaccumulating fern *Pityrogramma calomelanos*: a potential phytoremediator of arsenic-contaminated soils / K. Francesconi, P. Visoottiviseth, W. Sridokchan, W. Goessler // The Science of the Total Environment – 2002. – V. 284. – P. 27-35.

67 Firat, M. Arsenic speciation in water and biota samples at trace levels by ion chromatography inductively coupled plasma-mass spectrometry / M. Firat, S. Bakırdere, S. Sel et al. // International Journal of Environmental Analytical Chemistry. -2017. - V. 97. - P. 684-693.

68 Son, S.H. An alternative analytical method for determining arsenic species in rice by using ion chromatography and inductively coupled plasma-mass spectrometry / S.H. Son, W.B. Lee, D. Kim et al. // Food Chemistry. – 2019. – V. 270. – P. 353-358.

69 Lin, Y. A universal method for the speciation analysis of arsenic in various seafood based on microwave-assisted extraction and ion chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry / Y. Lin, Y. Sun, X. Wang et al. // Microchemical Journal. – 2020. – V. 159. – Art. No 105592.

70 Komorowicz, I. Arsenic speciation in mushrooms using dimensional chromatography coupled to ICP-MS detector / I. Komorowicz, A. Hanć, W. Lorenc et al. // Chemosphere. – 2019. – V. 233. – P. 223-233.

71 Herath, I. A fast analytical protocol for simultaneous speciation of arsenic by Ultra-High Performance Liquid Chromatography (UHPLC) hyphenated to Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) as a modern advancement in liquid chromatography approaches / I. Herath, P. Kumarathilaka, J. Bundschuh, A. Marchuk, J. Rinklebe // Talanta. – 2019. – V. 208. – Art. № 120457.

72 Araujo-Barbosa, U. Simultaneous determination and speciation analysis of arsenic and chromium in iron supplements used for iron-deficiency anemia treatment by HPLC-ICP-MS / U. Araujo-Barbosa, E. Peña-Vazquez, M.C. Barciela-Alonso et al. // Talanta. – 2017. – V. 170. – P. 523-529.

73 Jabłońska-Czapla, M. Variability in different antimony, arsenic and chromium species in waters and bottom sediments of three water reservoirs in Upper Silesia (Poland): a comparative study / M. Jabłońska-Czapla, S. Szopa, A. Łyko, K. Grygoyć // International Journal of Environmental Analytical Chemistry. – 2016. – V. 96. – P. 682-693.

74 Issa, N.B. Separation and determination of arsenic species in water by selective exchange and hybrid resins / N.B. Issa, V.N. Rajaković-Ognjanović, A.D. Marinković, L.V. Rajaković // Analytica Chimica Acta. – 2011. – V. 706. – P. 191-198.

Tunçeli, A. Development of a method for speciation of inorganic arsenic in waters using solid phase extraction and electrothermal atomic absorption spectrometry / A. Tunçeli, G. Ocak, O. Acar, A. Rehber // International Journal of Environmental Analytical Chemistry. – 2015. – V. 95. – P. 1395-1411.

76 Mihucz, V.G. A simple method for monitoring removal of arsenic species from drinking water / V.G. Mihucz, D. Enesei, Á. Veszely et al. // Microchemical Journal. – 2017. – V. 135. – P. 105-113.

Kim, M.J. Arsenic species and chemistry in groundwater of southeast
Michigan / M.J. Kim, J. Nriagu, S. Haack // Environ Pollut. – 2002. – V. 120. – P. 37990.

78 Barakat, M.A. Utilization of anion exchange resin Spectra/Gel for separation of arsenic from water / M.A. Barakat, S. Ismat-Shah // Arabian Journal of Chemistry. – 2013. – V. 6. – P. 307-311.

Chen, M.L. A green sorbent of esterified egg-shell membrane for highly selective uptake of arsenate and speciation of inorganic arsenic / M.L. Chen, C.B. Gu,
T. Yang et al. // Talanta. – 2013. – V. 116. – P. 688-694.

80 Müller, K. A comparative study of As(III) and As(V) in aqueous solutions and adsorbed on iron oxy-hydroxides by Raman spectroscopy / K. Müller, V.S.T.Ciminelli, M.S.S. Dantas, S. Willscher // Water Research. – 2010. – V. 44. – P. 5660-5672.

81 Jegadeesan, G. Arsenic sorption on TiO_2 nanoparticles: Size and crystallinity effects / G. Jegadeesan, S.R. Al-Abed, V. Sundaram et al. // Water Research. – 2010. – V. 44. – P. 965-973.

82 Elçi, L. Inorganic arsenic speciation in various water samples with GFAAS using coprecipitation / L. Elçi, Ü. Divrikli, M. Soylak // International Journal of Environmental Analytical Chemistry. – 2008. – V. 88. – P. 711-723.

83 Baranik, A. Determination and speciation of ultratrace arsenic and chromium species using aluminium oxide supported on graphene oxide / A. Baranik, I. Gagor, E. Queralt et al. // Talanta. – 2018. – V. 185. – P. 264-274.

84 Chen, S. Use of fibrous TiO2@graphitic carbon nitride nanocomposites in dispersive micro-solid phase extraction for arsenic species before inductively coupled plasma mass spectrometry determination / S. Chen, C. Wang, J. Yan, D. Lu // Microchemical Journal. – 2020. – V. 158. – Art. № 105211.

85 Zawisza, B. Cellulose mini-membranes modified with TiO2 for separation, determination, and speciation of arsenates and selenites / B. Zawisza, R. Sitko, I. Queralt et al. // Microchimica Acta. – 2020. – V. 187. – Art. № 430.

86 Chen, M. Arsenic sorption and speciation with branch-polyethyleneimine modified carbon nanotubes with detection by atomic fluorescence spectrometry / M. Chen, Y. Lin, C. Gu, J. Wang // Talanta. -2013. -V. 104. -P. 53-57.

87 Tuzen, M. Selective speciation and determination of inorganic arsenic in water, food and biological samples / M. Tuzen, K.O. Sygi, I. Karaman, M. Soylak // Food and Chemical Toxicology. – 2010. – V. 48. – P. 41-46.

88 Saçmacı, Ş. Grafting of glutathione to magnetic graphene oxide and application for the determination of As(III)/(V) in food samples via a zeta potential analyzer / Ş. Saçmacı, M. Saçmacı, C. Kök // New J. Chem. – 2018. – V. 42. – P. 5345-5355.

89 Montoro Leal, P. Speciation analysis of inorganic arsenic by magnetic solid phase extraction on-line with inductively coupled mass spectrometry determination / P. Montoro Leal, E. Vereda Alonso, M.M. López Guerrero et al. // Talanta. – 2018. – V. 184. – P. 251-259.

90 dos Santos, Q.O. An online preconcentration system for speciation analysis of arsenic in seawater by hydride generation flame atomic absorption spectrometry / Q.O. dos Santos, M.M. Silva Junior, V.A. Lemos et al. // Microchemical Journal. – 2018. – V. 143. – P. 175-180.

91 Santos, L.B. A new method for the speciation of arsenic species in water, seafood and cigarette samples using an eggshell membrane / L.B. Santos, D.M. de

Oliveira, A.O. de Souza, V.A. Lemos // Journal of the Iranian Chemical Society. – 2019. – V. 16. – P. 1879–1889.

92 Wu, H. Simultaneous speciation of inorganic arsenic and antimony in water samples by hydride generation-double channel atomic fluorescence spectrometry with on-line solid-phase extraction using single-walled carbon nanotubes micro-column / H. Wu, X. Wang, B. Liu et al. // Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. – 2011. – V. 66. – P. 74-80.

93 Ahmad, H. Magnetic Fe3O4@poly(methacrylic acid) particles for selective preconcentration of trace arsenic species / H. Ahmad, A. Ahmad, S.S. Islam // Microchimica Acta. – 2017. – V. 184. – P. 2007-2014.

94 Ansone, L. Use of peat-based sorbents for removal of arsenic compounds /
L. Ansone, M. Klavins, L. Eglite // Cent. Eur. J. Chem. – 2013. – V. 11. – P. 988-1000.

95 Ahmad, H. Preconcentration and speciation of arsenic by using a graphene oxide nanoconstruct functionalized with a hyperbranched polyethyleneimine / H. Ahmad, K. Umar, S.G. Ali et al. // Microchimica Acta. -2018. - V. 185. - Art. No 290.

96 Hansen, E.H. Flow injection and atomic absorption spectrometry - An effective and attractive analytical chemical combination / E.H. Hansen, S. Nielsen // Laboratory Robotics and Automation. – 1998. – V. 10. – P. 347-354.

97 Tao, G. Determination of Ultra-trace Amounts of Selenium(1V) by Flow Injection Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry With On-line Preconcentration by Coprecipitation With Lanthanum Hydroxide / G. Tao, E.H. Hansent // Analyst. – 1994. – V. 119. – P. 333-337.

98 Sun, Y.C. Simultaneous determination of arsenic(III,V), selenium(IV,VI), and antimony(III,V) in natural water by coprecipitation and neutron activation analysis / Y.C. Sun, J.Y. Yang // Analytica Chimica Acta. – 1999. – V. 395. – P. 293-300.

99 Назаренко, И.И. Аналитическая химия селена и теллура / И.И. Назаренко, А.Н. Ермаков. – М.: Наука. – 1971 г. – 251 с.

100 Elleouet, C. Determination of inorganic and organic selenium species in natural waters by cathodic stripping voltammetry / C. Elleouet, F. Quentel, C. Madec // Water Research. – 1996. – V. 30. – P. 909-914.

101 Deng, B. Speciation of inorganic selenium using capillary electrophoresisinductively coupled plasma-atomic emission spectrometry with on-line hydride generation / B. Deng, J. Feng, J. Meng // Anal. Chim. Acta. – 2007. – V. 583. – P. 92-97.

102 Pyrzyńska, K. Analysis of selenium species by capillary electrophoresis /
 K. Pyrzyńska // Talanta. - 2001. - V. 55. - 657-667.

103 Qu, H. Capillary Electrophoresis/Inductively-Coupled Plasma-Mass Spectrometry: Development and Optimization of a High Resolution Analytical Tool for the Size-Based Characterization of Nanomaterials in Dietary Supplements / H. Qu, T.K. Mudalige, S.W. Linder // Anal. Chem. – 2014. – V. 86. – P. 11620–11627.

104 Vassileva, E. Determination of arsenic and selenium species in groundwater and soil extracts by ion chromatography coupled to inductively coupled plasma mass spectrometry / E. Vassileva, A. Becker, J.A. C. Broekaert // Analytica Chimica Acta. -2001. - V.441. - P.135-146.

105 Wallschläger, D. Determination of inorganic selenium species in rain and sea waters by anion exchange chromatography-hydride generation-inductively-coupled plasma-dynamic reaction cell-mass spectrometry (AEC-HG-ICP-DRC-MS) // D. Wallschläger, J. London // J. Anal. At. Spectrom. – 2004. – V. 19. – P. 1119-1127.

106 Vonderheide, A.P. Characterization of Selenium Species in Brazil Nuts by HPLC–ICP-MS and ES-MS / A.P. Vonderheide, K. Wrobel, S.S. Kannamkumarath et al. // J. Agric. Food Chem. – 2002. – V. 50. – P. 5722-5728.

107 Peng, H. Simultaneous speciation analysis of inorganic arsenic, chromium and selenium in environmental waters by 3-(2-aminoethylamino) propyltrimethoxysilane modified multi-wall carbon nanotubes packed microcolumn solid phase extraction and ICP-MS / H. Peng, N. Zhang, M. He, B. Chen, B. Hu // Talanta. – 2015. – V. 131. – P. 266-272.

108 Dai, J. Synthesis of Cross-Linked Chitosan and Application to Adsorption and Speciation of Se (VI) and Se (IV) in Environmental Water Samples by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry / J. Dai, F.L. Ren, C.Y. Tao, Y. Bai // *Int. J. Mol. Sci.* -2011. - V. 12. - P. 4009-4020. 109 LLaver, M. High performance preconcentration of inorganic Se species by dispersive micro-solid phase extraction with a nanosilicaionic liquid hybrid material / M. Llaver, E.A. Coronado, R.G. Wuilloud // Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. – 2017. – V. 138. – P. 23-30.

110 Llaver, M. Separation and preconcentration of inorganic Se species in tap and natural waters using unfunctionalized nanosilica as sorption material in dispersive micro-solid phase extraction / M. Llaver, R.G. Wuilloud // Microchemical Journal. – 2019. – V. 146. – P. 763-770.

111 Lu, C. Flow injection on-line sorption preconcentration coupled with hydride generation atomic fluorescence spectrometry using a polytetrafluoroethylene fiber-packed microcolumn for determination of Se(IV) in natural water / C. Lu, X. Yan, Z. Zhang et al. // J. Anal. At. Spectrom. – 2004. – V. 19. – P. 277-281.

112 Serra, A.M. Solid phase extraction – Multisyringe flow injection system for the spectrophotometric determination of selenium with 2,3-diaminonaphthalene / A.M. Serra, J.M. Estelaa B. Coulomb et al. // Talanta. – 2010. – V. 81. – P. 572-577.

113 Depecker, G. Synthesis and applications of XAD-4-DAN chelate resin for the separation and determination of Se(IV) / G. Depecker, C. Branger, A. Margaillan et al. // Reactive and Functional Polymers. -2009. - V. 69, Iss. 12. - P. 877-883.

114 He, M. Simultaneous speciation of inorganic selenium and tellurium in environmental water samples by polyaniline functionalized magnetic solid phase extraction coupled with ICP-MS detection / M. He, S. Su, B. Chen, B. Hu // Talanta. – 2020. – V. 207. – ID 120314.

115 Mendil, D. A new separation and preconcentration method for selenium in some foods using modified silica gel with 2,6-diamino-4-phenil-1,3,5-triazine / D. Mendil, Z. Demirci, O.D. Uluozlu et al. // Food Chem. – 2017. – V. 221. – P. 1394-1399.

116 Pyrzyńska, K. Preconcentration and separation of inorganic selenium species on activated alumina / K. Pyrzyńska, P. Drzewicz, M. Trojanowicz // Analytica Chimica Acta. – 1998. – V. 363. – P. 141-146.

117 Lin, T.-S. Inorganic selenium speciation in groundwaters by solid phase extraction on Dowex 1X2 / T.-S. Lin // J. Hazard. Mater. – 2007. – V. 149. – P. 80-85.

118 Трохимчук, А.К. Комплексоутворення Pd(II) на поверхності силикагелю, активованого N-(меркапто-1,3,4-тіодіазол)-N'-пропілсечовинними группами / А.К. Трохимчук, І.М. Бойченко, В.М. Лещенко // Укр. хим. журнал. – 2007. – Т. 73. – №7. – С. 9.

119 Namor, A.D. Diethil sulfide modified silica and calix[4]pyrrole chelating resin: Synthesis and mercury(II)cation retention properties / A.D. Namor, I. Abbas // Analytical Methods. -2010. - V. 2. - P. 63-71.

120 Кельина, С.Ю. Доочистка нефтесодержащих сточных вод с помощью флокулянтов и определение их остаточных содержаний / С.Ю. Кельина, Е.И.Личко // ЕКОЛОГІЧНА БЕЗПЕКА. – 2010. – С. 143-149.

121 Гембицкий, П.А. Полиэтиленимин / П.А. Гембицкий, Д.С. Жук, В.А. Каргин. – Москва, 1971. – 203 С.

122 Losev, V.N. Using silica modified by poly(hexamethylene guanidine) and nitroso-r-salt for the preconcentration and determination of cobalt / V.N. Losev, S.L. Didukh, A.N. Mukhina, A.K. Trofimchuk // J. Anal. Chem. – 2015. – V. 70. – N_{2} 6. – P. 677-684.

123 Пастухов, А.С. Исследование влияния pH среды на заряд и размер макромолекулярных клубков полиэтиленимина в водных растворах / А.С. Пастухов, Ф.С. Радченко // Известия ВолЕТУ: Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. – 2006. – В. 3. – № 1. – С. 147-150.

124 Руднев, А.В. Определение полигексаметилегуанидина методом капиллярного электрофореза / А.В. Руднев, Т.Г. Джераян // Журнал аналитической химии. – 2006. – Т. 61. – №10. – С. 1086-1089.

125 Cao, W. Surface chemical bonding with poly(hexamethylene guanidine) for non-leaching antimicrobial poly(ethyleneterephthalate) / W. Cao, D. Wei, Y. Jiang et al. // J. Mater. Sci. -2018. -V. 54. -P. 2699-2711.

126 Gamiz, B. Hexadimethrine-montmorillonite nanocomposite: characterizationand application as a pesticide adsorbent / B. Gamiz, M.C. Hermosin, J. Cornejo, R. Celis // Appl. Surf. Sci. – 2015. – V. 332. – P. 606-613.

127 Liu, L.-J. Ultrasensitive detection of ferulic acid using poly(diallyldimethylammonium chloride) functionalized graphene-based electrochemical sensor / L.-J. Liu, X. Gao, P. Zhang et al. // J. Anal. Methods Chem. – 2014. – Art. ID 424790.

128 Losev, V.N. Silica sequentially modified with polyhexamethylene guanidine and Arsenazo I for preconcentration and ICP-OES determination of metals in natural waters / V.N. Losev, O.V. Buyko, A.K. Trofimchuk, O.N. Zuy // Microchemical Journal. – 2015. – V. 123. – P. 84-89.

129 Лосев, В.Н. Люминесцентное определение меди(I), серебра(I), золота(I) И платины(II) с использованием 2-меркапто-5мензимидазолсульфокислоты, в том числе закрепленной на поверхности кремнезема/ В.Н. Лосев, С.И. Метелица, С.Л. Дидух и др. // Журнал аналитической химии – 2018. – Т. 73. – № 1. – С. 38–46.

130 Zhang, H. Estimation of Cr(III) in water with the presence of Cr(VI) by Chlorophosphonazo I color reaction spectrophotometry / H. Zhang, W. Wu // Anal. Sci. -2018. - V. 34. - V. 305-310.

131 Pommier, A.-L. Evaluation of a mercapto-functionalized silica binding phase for the selective sampling of SeIV by Diffusive Gradients in Thin films / A.-L. Pommier, S. Simon, R. Buzier, G. Guibaud // Talanta. – 2019. – V. 199. – P. 590-595.

132 Yang, T. Thiolated eggshell membranes sorb and speciate inorganic selenium / T. Yang, M.-L. Chen, X.-W. Hu et al. // The Analyst. – 2011. – V. 136. – P. 83–89.

133 Parker, C.A. Luminescence of some piazselenols. A new fluorimetric reagent for selenium / C.A. Parker, L.G. Harvey // Analyst. – 1962. – V. 87. – P. 558-565.

134 ГОСТ 31956 – 2012. Вода. Методы определения содержания общего хрома и хрома(VI). Дата введения 2014-01-01.

135 De la Gala-Morales, M. Study of the Complexation of Pb(II) with meso-2,3- Dimercaptosuccinic Acid (DMSA) and 2,3-Dimercapto-1-propanesulfonic acid (DMPS) Using a Bismuth-Bulk Rotating Disk Electrode / M. de la Gala-Morales, C. Ariño, J.M. Díaz-Cruz, M. Esteban / Electroanalysis. – 2014. – V. 26. – N_{2} 9. – P. 1912-1919.

136 Cavanillas, S. Electroanalytical and isothermal calorimetric study of As(III) complexation by the metal poisoning remediators, 2,3-dimercapto-1-propanesulfonate and meso-2,3-dimercaptosuccinic acid / S. Cavanillas, E. Chekmeneva, C. Ariño et al. / Analytica Chimica Acta. – 2012. – V. 746. – P. 47-52.

137 Arsenic in Drinking-water. Background document for development of WHO, Guidelines for Drinking-water Quality // World Health Organization: Geneva, Switzerland. - 2003.

138 Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы "Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. СанПиН 2.1.4.1074-01". Дата утверждения Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации 26.09.2001. Дата введения 01.01.2002.

139 Gordeeva, V. P. X-ray fluorescence determination of As, Bi, Co, Cu, Fe, Ni, Pb, Se, V and Zn in natural water and soil extracts after preconcentration of their pyrrolidinedithiocarbamates on cellulose filters / V.P.Gordeeva, M.A. Statkus, G.I. Tsysin, Y.A. Zolotov // Talanta. – 2003. – V. 61. – P. 315-329.

140 Losev, V.N. Effective separation of chromium species in technological solutions using amino-immobilized silica prior to their determination / V.N. Losev, S.L. Didukh-Shadrina, A.S. Orobyeva et al. // Journal of Hazardous Materials. - 2021. - V. 407. - ID 124383.

141 Losev, V.N. A new method for highly efficient separation and determination of arsenic species in natural water using silica modified with polyamines / V.N. Losev, S.L. Didukh-Shadrina, A.S. Orobyeva et al. // Analytica Chimica Acta. - 2021. - V. 1178. - ID 338824.

142 Losev, V.N. Speciation of inorganic selenium in natural water by in situ solid-phase extraction using functionalized silica / V.N. Losev, S.L. Didukh-Shadrina, A.S. Orobyeva et al. // Anal. Methods. – 2022. – V. 14. – P. 2771-2781.