

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

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2023

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор, старший научный сотрудник
Владимир Николаевич Лосев

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор **Григорий Ильич Цизин**,
ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени
М.В. Ломоносова», главный научный сотрудник

кандидат химических наук **Тамара Евгеньевна Романова**
ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
г. Новосибирск, научный сотрудник

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт водных и экологических проблем Сибирского отделения Российской академии наук,
г. Барнаул

Защита состоится «24» мая 2023 года в 10 часов
на заседании диссертационного совета 24.1.086.01
на базе ИНХ СО РАН по адресу:
630090, г. Новосибирск, просп. Ак. Лаврентьева, 3

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНХ СО РАН и на сайте
института по адресу:

<http://www.niic.nsc.ru/institute/dissertatsionnyj-sovet/>

Автореферат разослан «23» марта 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук, доцент



А.С. Потапов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 из задач современной аналитической химии - определения форм химических элементов необходимо осуществление их разделения перед последующим спектрометрическим определением. Одним из эффективных методов разделения форм химических элементов является сорбционный. Существование хрома(VI), мышьяка(V) и селена(VI) в водных растворах в виде анионов, 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 полимерными полиаминами. Синтез сорбентов отличается простотой выполнения, а за счет многоцентровости взаимодействия, закрепление полиаминов на поверхности кремнезема 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 полиаминами.

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-масс-спектрометрического 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 полиаминами, 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 модифицированным 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 обращенофазовом 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 полиаминами. Предложен алгоритм исследования физико-химических 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 формы 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-спектроскопии, 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 масс-спектрометрию 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-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.

Степень достоверности результатов исследований. Достоверность полученных результатов подтверждается выполнением всех экспериментов с использованием современных физико-химических методов исследования и анализа, и современного оборудования: электронной микроскопии с рентгеновским микроанализом для определения морфологии поверхности сорбентов и ее 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 масс-спектрометрии 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.; «III Съезд аналитиков России» - Москва, 2017 г.; «Перспектив Свободный-2017» - Красноярск, 2017 г.; «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов» - Иваново, 2018 г.; «Перспектив 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 опубликованы 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 спектроскопия,

хроматография, рентгеновская спектроскопия, масс-спектрометрия, ядерно-физические 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.

В Главе 1, раздел 1 приведены литературные данные о формах нахождения хрома, мышьяка и селена в водных растворах. В **разделах 2, 3 и 4** литературного обзора приведены данные о способах разделения и определения химических форм хрома, мышьяка и селена, соответственно.

Глава 2 посвящена описанию использованных в работе реактивов, оборудования и методик эксперимента. Исходные вещества: растворы с концентрацией 1 г/л Cr(VI) и Cr(III) готовили растворением навесок K_2CrO_4 и $Cr(NO_3)_3$; As(V) и As(III) - растворением навесок солей $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$ и Na_3AsO_3 ; Se(IV) и Se(VI) - растворением навесок H_2SeO_3 и H_2SeO_4 в деионизованной воде. Растворы для построения калибровочных зависимостей готовили из соответствующих одноэлементных стандартных растворов ГСО разбавлением в 2% HNO_3 .

Для создания необходимого значения pH использовали растворы HCl, HNO_3 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). Для модифицирования его поверхности использовали 2–10%-ные растворы полимерных полиаминов: полигексаметиленгуанидина хлорида (ПГМГ), поли(4,9-диоксадодекан-1,12-гуанидина) хлорида (ПДДГ), гексадиметрина бромиды (ПБ), поли(диаллилдиметиламмония) хлорида линейного строения (ПДДА), полиэтиленimina (ПЭИ) разветвленного строения в деионизованной воде.

В качестве реагентов в работе использовали Арсенazo I, 1-нитрозо-2-нафтол-3,6-дисульфокислоты динатриевую соль (нитрозо-R-соль, НРС), 2-нитрозо-1-нафтол-4-сульфокислоты натриевую соль (нитрозо-N-соль, ННС), 2,3-дителиолпропансульфонат натрия (унитиол, УТ), 2-меркаптобензимидазол-5-сульфокислоту (МБИ), 2,3-диаминонафталин (2,3-ДАН). Растворы реагентов с концентрацией 0,1% (масс.) готовили растворением точных навесок реагентов в деионизованной воде.

В качестве сорбентов в работе также использовали кремнеземы, химически модифицированные (ХМК) серосодержащими функциональными группами: меркаптопропильными (МПС), меркаптофенильными (МФС), дитиокарбаматными (ДТКС), тиадиазольными (ТДТС), тетрасульфидными (ТСС).

Концентрацию металлов в растворах определяли атомно-эмиссионным с индуктивно связанной плазмой методом (АЭС-ИСП) на спектрометре iCAP 6500 DUO (Thermo Scientific, США) и масс-спектрометрическим с индуктивно связанной плазмой методом (МС-ИСП) на приборе Xseries II (Thermo Scientific, США). Термический анализ проводили на синхронном термическом анализаторе STA449 C (Netzsch, Германия) совмещенном с ИК-Фурье спектрометром Nicolet 380 (Thermo Scientific, США) с TGA/FT-IR интерфейсом для анализа газовой фазы. Олигомерный состав растворов полиаминов и анионный состав природных и техногенных вод определяли методом капиллярного электрофореза на приборе

Капель-105 (Люмэкс, Россия). Электронно-микроскопические исследования выполняли на сканирующем электронном микроскопе S5500 во вторичных электронах и на сканирующем электронном микроскопе ТМ-4000 в обратно-отраженных электронах с системой микроанализа ESpirit 2.1 (Bruker, Германия). ИК-спектры снимали на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 380 (Thermo Scientific, США) с приставкой неполного внутреннего отражения Smart Performer. Рентгенограммы регистрировали на рентгеновском дифрактометре XRD7000 (Shimadzu, Япония). Элементный анализ проводили на CHNS-анализаторе 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), а спектры диффузного отражения сорбентов - на спектрофотокориметре Пульсар (Химвавтоматика, Россия). Спектры возбуждения люминесценции и люминесценции растворов и сорбентов регистрировали на спектрофлуориметре Cary Eclipse (Varian, Австралия).

Пропускание 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).

Глава 3 описывает способы получения и характеристики кремнезема, модифицированного полиаминами, электрофоретическое исследование молекулярного состава закрепляемых полиаминов и устойчивость их закрепления на поверхности кремнезема в кислых и высокосолевых растворах. Показано, что наиболее прочно на поверхности закрепляются молекулы полиаминов с максимальной молекулярной массой. Обработка сорбентов растворами 1–20 г/л NaCl и 0,01–3 М HNO₃ не приводит к изменению количества закрепленного полиамина, кроме ПЭИ, что свидетельствует о высокой прочности фиксации полиаминов на поверхности кремнезема. По результатам ТГА-ДСК анализа рассчитано количество полиамина, нанесенного на поверхность кремнезема, и количество анионообменных центров (таблица 1). Для расчета количества анионообменных центров на сорбенте SiO₂-ПЭИ учитывали содержание в молекуле первичных, вторичных и третичных аминогрупп (II, В, Т). Содержание водорода, углерода и азота на поверхности модифицированных кремнезёмов, определенное методом элементного анализа, хорошо совпадает с расчетными значениями.

В разделе 1 Главы 4 приведены результаты концентрирования химических форм хрома, мышьяка и селена модифицированным полиаминами кремнеземом. Количественное извлечение ($R \geq 99\%$) Cr(VI) сорбентами SiO₂-ПГМГ и SiO₂-ПДДГ достигается в диапазоне pH 4–7, SiO₂-ПДДА и SiO₂-ПИБ - в диапазоне pH 3–7, а SiO₂-ПЭИ - в диапазоне pH 4–7 (рисунок 1) с временем установления сорбционного равновесия, не превышающем 5 мин. В оптимальных условиях коэффициент разделения Cr(VI) достигает $1,8 \cdot 10^4 \text{ см}^3/\text{г}$.

В данных диапазонах pH степень извлечения Cr(III) кремнеземом, модифицированным полиаминами, не превышает 1%. Коэффициент разделения $K_{\text{Cr(VI)/Cr(III)}}$ в данном диапазоне pH составит $4,1 \cdot 10^3$ – $1,8 \cdot 10^4$, что позволяет проводить количественное отделение Cr(VI) от Cr(III).

Таблица 1 – Характеристика модифицированных кремнезёмов

Полиамин (ПА)	М(ПА), г/моль	Количество ПА % (масс.)	Формульная единица (ФЕ)	М(ФЕ), г/моль	Число анионообменных центров на ФЕ (АЦ)	Концентрация АЦ, ммоль/г
ПГМГ	700-10000	2,3		142	1	0,16
ПДДГ	25000-55000	2,8		230	1	0,12
ПДДА	400000-500000	2,1		126	1	0,17
ПБ	4000-6000	0,7		214	2	0,065
ПЭИ	600000-1000000	1,7		473	4П, 3В, 4Т	0,144П 0,108В 0,144Т

Сорбционная емкость сорбентов SiO₂-ПГМГ, SiO₂-ПДДГ, SiO₂-ПДДА, SiO₂-ПБ, SiO₂-ПЭИ по Cr(VI), определенная из горизонтальных участков изотерм сорбции, составляет 0,12; 0,12; 0,15; 0,065 и 0,24 ммоль/г соответственно. Сопоставление сорбционной емкости сорбентов SiO₂-ПА по Cr(VI) с количеством анионообменных центров на поверхности сорбентов (таблица 1) позволяет сделать вывод о взаимодействии одного аниона HCrO₄⁻ с одной анионообменной группой полиамина, закрепленного на поверхности кремнезема.

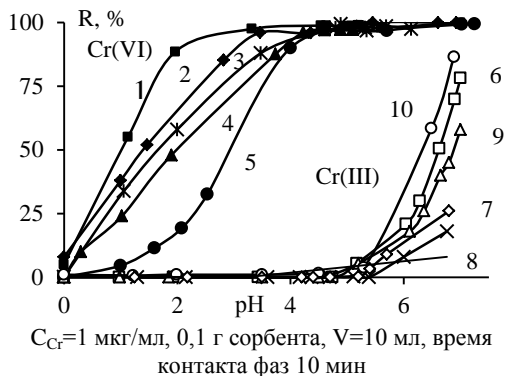


Рисунок 1 – Зависимость степени извлечения Cr(VI) (1-5) и Cr(III) (6-10) сорбентами SiO₂-ПДДА (1,6), SiO₂-ПБ (2,7) SiO₂-ПГМГ (3,8), SiO₂-ПДДГ (4,9), SiO-ПЭИ (5,10) от pH

сорбентами по анионообменному механизму. As(III) в данном диапазоне pH находится в виде нейтральной молекулы мышьяковистой кислоты, не извлекаемой кремнеземом, модифицированным полиаминами. Заметное извлечение As(III) сорбентами SiO₂-ПА наблюдается при pH>7, что позволяет осуществлять количественное отделение As(V) от As(III) в диапазоне pH 4,5–7. В оптимальных условиях коэффициент распределения As(V) достигает $8,7 \cdot 10^3$ см³/г, а коэффициент разделения As(V) и As(III) ($K_{As(V)/As(III)}$) в данном диапазоне pH составляет $1 \cdot 10^2$ – $4 \cdot 10^3$.

Изотермы сорбции As(V) кремнеземами, модифицированными полиаминами, как и в случае сорбции Cr(VI), соответствуют L-типу. Сорбционная емкость сорбентов по As(V), определенная из горизонтальных участков изотерм сорбции, для исследованных сорбентов изменяется в ряду SiO₂-ПДДГ < SiO₂-ПГМГ ≈ SiO₂-ПЭИ < SiO₂-ПДДА и коррелирует с количеством закрепленного полиамина.

Зависимость степени извлечения Se(VI) и Se(IV) сорбентами SiO₂-ПГМГ, SiO₂-ПДДГ, SiO₂-ПДДА, SiO₂-ПЭИ от равновесного значения pH приведена на рисунке 2. Как видно из рисунка 2, количественное извлечение Se(VI) сорбентами SiO₂-ПГМГ, SiO₂-ПДДГ и SiO₂-ПДДА наблюдается в диапазоне pH 2–7 при времени установления сорбционного равновесия, не превышающем 5 минут.

Максимальное различие в степени извлечения Se(VI) и Se(IV) модифицированным полиаминами кремнеземом достигается в узком диапазоне pH 1,5–2,5, что затрудняет эффективное отделение Se(VI) от Se(IV) при их совместном присутствии в растворе.

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. При этом зависимости степени извлечения Se(VI) и Se(IV) на SiO₂-ПЭИ от pH оказались близки, что препятствует их разделению с использованием данного сорбента.

Аналогичные зависимости степени извлечения от pH наблюдаются при концентрировании As(V) и As(III) сорбентами SiO₂-ПГМГ, SiO₂-ПДДГ, SiO₂-ПДДА, SiO₂-ПБ, SiO₂-ПЭИ при комнатной температуре. Количественное извлечение ($R \geq 99\%$) As(V) достигается сорбентом SiO₂-ПЭИ в диапазоне pH 5–7, остальными сорбентами в диапазоне pH 4,5–7 при времени контакта фаз 5 мин. В данном диапазоне pH As(V) присутствует в виде однозарядного аниона H₂AsO₄⁻, который извлекается

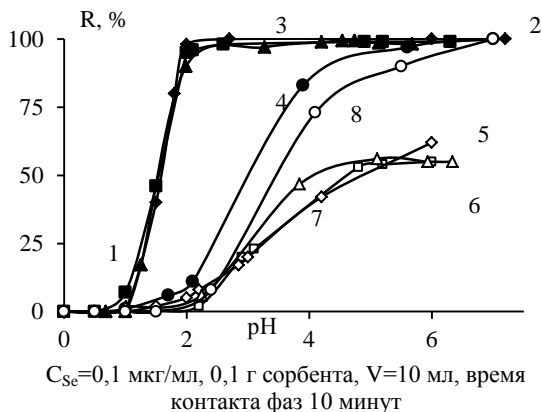


Рисунок 2 – Зависимость степени извлечения Se(VI) (1-4) и Se(IV) (5-8) сорбентами SiO₂-ПГМГ(1,4); SiO₂-ПДДГ (2,5); SiO₂-ПДДА (3,6); SiO₂-ПЭИ (4,8) от pH

Сорбционная емкость сорбентов SiO₂-ПГМГ, SiO₂-ПДДГ и SiO₂-ПДДА по Se(VI) составила 0,120, 0,028 и 0,047 ммоль/г, соответственно. Экспериментальные изотермы сорбции Cr(VI), As(V) и Se(VI) кремнеземом, модифицированным полиаминами, кроме сорбента SiO₂-ПЭИ, соответствуют модели сорбции Ленгмюра с коэффициентом корреляции не менее 0,99.

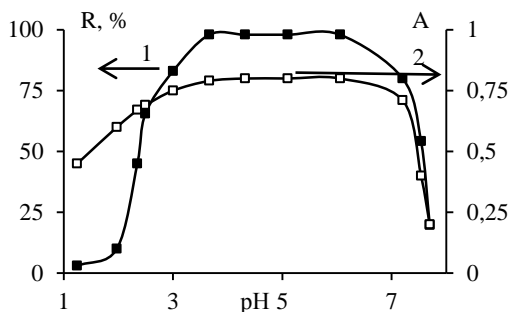
В Разделе 2 главы 4 приведены результаты исследования сорбции Cr(III), As(III) и Se(IV) с применением комплексообразующих органических реагентов, в том числе нековалентно закрепленных на поверхности кремнезема. В качестве сорбентов для селективного выделения Cr(III) использовали кремнезем, последовательно модифицированный полиаминами и Арсеназо I. Количественное извлечение Cr(III) сорбентами SiO₂-ПА-АрсI достигается при 90°C из растворов с pH 4,5–6,5 с временем установления сорбционного равновесия равном 20 мин. Емкость сорбентов SiO₂-ПГМГ-АрсI и SiO₂-ПДДА-АрсI по Cr(III), определенная из горизонтальных участков изотерм сорбции, составляет 0,062 и 0,067 ммоль/г соответственно. Экспериментальные изотермы сорбции Cr(III) сорбентами SiO₂-ПДДА-АрсI и SiO₂-ПГМГ-АрсI соответствуют модели сорбции Ленгмюра.

As(III) и Se(IV) относятся к халькофильным элементам, поэтому для функционализации предварительно модифицированного полиаминами кремнезема использовали доступные серосодержащие реагенты, имеющие в своем составе сульфогруппы: 2,3-дителипропансульфонат натрия и 2-меркаптобензимидазол-5-сульфокислота. МБИ и УТ слабо удерживаются на поверхности модифицированного полиаминами кремнезема, поэтому исследована сорбция анионных комплексов As(III)-УТ, Se(IV)-УТ и As(III)-МБИ, Se(IV)-МБИ, образующихся в водных растворах сорбентами SiO₂-ПГМГ и SiO₂-ПДДА.

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

Комплекс As(III) с УТ количественно (R>98%) извлекается сорбентом SiO₂-ПДДА в диапазоне pH 3,5–6,5 (рисунок 3, кривая 1), совпадающим с оптимальным диапазоном pH комплексообразования As(III) с УТ (рисунок 3, кривая 2).

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 увеличении pH больше 7 - с увеличением ионной силы раствора.



$C_{As}=0,1$ мкг/мл, мольное соотношение $C_{As}:C_{УТ}=1:20$, 0,1 г сорбента, $V=10$ мл, время контакт фаз 20 минут

Рисунок 3 – Зависимость степени извлечения As(III) в виде комплекса с унитиолом (1) и оптической плотности раствора комплекса As(III)-УТ (2) от pH

Комплекс As(III) с УТ количественно ($R>98\%$) извлекается сорбентом SiO₂-ПДДА в диапазоне pH 3,5–6,5 (рисунок 3, кривая 1), совпадающим с оптимальным диапазоном pH комплексообразования As(III) с УТ (рисунок 3, кривая 2).

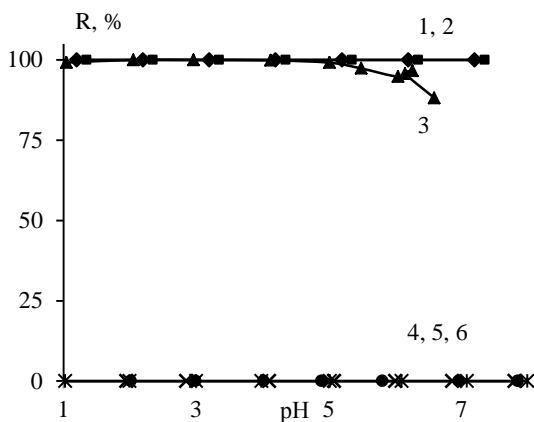
Снижение степени извлечения комплексов Se(IV) и As(III) с унитиолом в слабосильных средах (pH<3) связано с их разрушением за счет протонирования лиганда, а снижение степени извлечения при увеличении pH больше 7 – с увеличением ионной силы раствора.

Количественное извлечение ($R>98\%$) комплекса As(III) с УТ наблюдается при мольном соотношении 1:10 и остается постоянным до соотношения 1:200. Дальнейшее увеличение соотношения As(III):УТ до 1:300 приводит к снижению извлечения As(III) до 80%. Сорбенты SiO₂-ПДДА и SiO₂-ПГМГ также количественно извлекают комплекс Se(IV) с УТ в диапазоне pH 1-7 и pH 2-6 соответственно. Влияние концентрации УТ на сорбцию комплекса Se(IV) с УТ аналогично зависимости при извлечении комплекса As(III) с УТ.

Эффективное разделение Se(VI) и Se(IV) с использованием кремнезема, модифицированного полиаминами, представляет собой сложную задачу в силу незначительной разности в диапазонах pH их количественного извлечения (рисунок 4). Поэтому при разделении химических форм селена использовали подходы, заключающиеся в предварительном отделении Se(IV) от Se(VI) с использованием селективных реагентов, в том числе ковалентно закрепленных на поверхности кремнезема.

Первый подход основан на предварительном отделении Se(IV) от Se(VI) с использованием кремнезема, химически модифицированного серосодержащими функциональными группами, обладающими высоким сродством к Se(IV). Данный подход позволяет селективно отделить Se(IV) от Se(VI), который далее может быть сконцентрирован на кремнеземе, модифицированном полиаминами. Кремнезему, химически модифицированные серосодержащими группами, также проявляют высокую сорбционную способность по отношению к As(III). Количественное извлечение (степень извлечения $R \geq 98\%$) As(III) сорбентами МПС и МФС достигается в диапазоне от 1 М HCl до pH 7.

Сорбенты МПС и МФС количественно извлекают Se(IV) из растворов в диапазоне 1 М HCl - pH 7,5, а ТСС – 1 М HCl – pH 6 (рисунок 4). 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

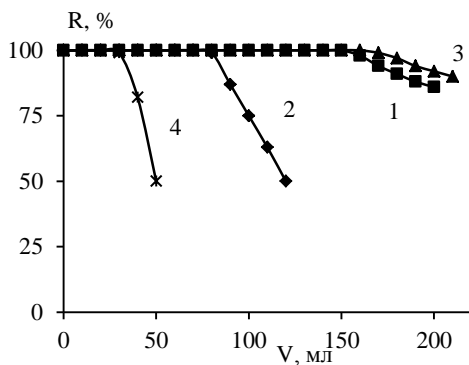
Se(IV): МПС(1), МФС(2), ТСС(3);

Se(VI): МПС(4), МФС(5), ТСС(6)

Рисунок 4 – Влияние pH на степень извлечения Se(IV) и Se(VI) серосодержащими сорбентами

Второй подход основан на селективном комплексообразовании Se(IV) с 2,3-диаминонафталином, с образованием 4,5-пиазоселенола, который количественно извлекается на обращенно-фазовом сорбенте SiO_2 -C16. Se(VI) не взаимодействует с 2,3-диаминонафталином и проходит через обращенно-фазовый сорбент в раствор, из которого его извлекают модифицированным полиаминами кремнеземом, десорбируют разбавленным раствором азотной кислоты и определяют в десорбирующем растворе методом МС-ИСП.

Раздел 3 Главы 4 посвящен динамическому концентрированию Cr(VI) и Cr(III), As(V) и As(III), Se(VI) и Se(IV) модифицированными кремнеземами. Показано, что объем раствора, из которого в оптимальных условиях (pH 5, скорость потока 1 мл/мин) происходит количественное извлечение Cr(VI) (рисунок 5), увеличивается пропорционально увеличению количества анионообменных центров на поверхности сорбентов SiO_2 -ПА (таблица 1).



$C_{Cr} = 1$ мкг/мл, 0,1 г сорбента, pH 5, скорость потока 1 мл/мин; 1 – SiO_2 -ПГМГ, 2 – SiO_2 -ПДДГ, 3 – SiO_2 -ПДДА, 4 – SiO_2 -ПБ

Рисунок 5 – Влияние природы полиамина на степень извлечения Cr(VI) модифицированным полиаминами кремнеземом

Количественное извлечение Cr(VI) в динамическом режиме на SiO_2 -ПЭИ не достигается из-за восстановления Cr(VI) до Cr(III) аминогруппами полиэтиленimina, закрепленного на поверхности кремнезема. Увеличение концентрации Cr(VI) в исходном растворе приводит к пропорциональному уменьшению объема раствора, прошедшего через миниколонку до точки проскока. Емкость 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. Аналогичные зависимости наблюдаются и при использовании сорбентов SiO_2 -ПДДГ и SiO_2 -ПБ; максимальная емкость указанных сорбентов составляет 0,015 и 0,0058 ммоль/г, соответственно. Аналогичные зависимости наблюдаются и при динамическом концентрировании анионной формы As(V). Максимальная динамическая сорбционная емкость по As(V) при скорости потока 1 мл/мин наблюдается для сорбента SiO_2 -ПДДА (0,020 ммоль/г) с высокоосновными группами четвертичного аммониевого основания; для сорбентов SiO_2 -ПГМГ и SiO_2 -ПДДГ динамическая сорбционная емкость по As(V) составляет 0,010 и 0,0067 ммоль/г соответственно. SiO_2 -ПЭИ в динамическом режиме количественно не извлекает As(V), что, связано с частичным восстановлением As(V) до As(III) при его взаимодействии с первичными аминогруппами ПЭИ.

В динамическом режиме Se(VI) количественно (степень извлечения $\geq 99\%$) извлекается SiO_2 -ПГМГ, SiO_2 -ПДДГ и SiO_2 -ПДДА при pH 5. Все закономерности, полученные при исследовании сорбции Se(VI), идентичны аналогичным зависимостям сорбции Cr(VI) и As(V) на модифицированном полиаминами кремнеземе. Динамическая сорбционная емкость (до точки проскока) сорбента SiO_2 -ПГМГ по Se(VI) при pH 5 составляет 0,060, SiO_2 -ПДДГ – 0,013, SiO_2 -ПДДА – 0,023 ммоль/г, что пропорционально емкости сорбентов в статическом режиме.

Количественное извлечение ($R \sim 99\%$) Cr(III) кремнеземом, последовательно модифицированным полиаминами и Арсеназо I, в динамическом режиме достигается при пропускании через миниколонку раствора Cr(III) с pH 5 при температуре 90°C и скорости потока 1 мл/мин. Максимальная динамическая емкость сорбента SiO_2 -ПГМГ-АрсI по Cr(III) составила 0,090 ммоль/г, а сорбента SiO_2 -ПДДА-АрсI – 0,093 ммоль/г.

Максимальная динамическая сорбционная емкость по As(III) в виде его комплекса с УТ наблюдается для сорбента SiO_2 -ПДДА при pH 5 и составляет 0,0033 ммоль/г. Более низкое значение емкости по сравнению с емкостью по As(V) на том же сорбенте связано с большим 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 при скорости потока 1 и 2 мл/мин не влияет на степень извлечения As(III) из 125 мл раствора с концентрацией 0,2 мг/л.

Извлечение 0,1 – 1 мкг/мл Se(IV) сорбентами МПС, МФС и ТСС в динамическом режиме не зависит от скорости потока раствора в диапазоне 1 - 4 мл/мин и составляет $\sim 99\%$. Динамическая сорбционная емкость сорбента МПС по Se(IV) составляет 0,051 ммоль/г, сорбента МФС – 0,021 ммоль/г, сорбента ТСС – 0,014 ммоль/г.

Второй подход предварительного отделения Se(IV) от Se(VI) включал комплексообразование Se(IV) в 0,01 – 0,1 М HCl с 2,3-диаминонафталином при 50°C в течение 15 мин, динамическое концентрирование образованного 4,5-пиазоселенола на сорбенте SiO_2 -C16. При скорости потока раствора 0,5 мл/мин через миниколонку, содержащую 0,1 г сорбента, степень извлечения 4,5-пиазоселенола составляет 99%, а емкость сорбента - 0,0064 ммоль/г.

Глава 5 посвящена разработке методик разделения и спектрометрического определения форм хрома, мышьяка и селена в духолоночном варианте с использованием модифицированного полиаминами кремнезема.

Проведенными исследованиями установлено, что среди различных десорбирующих растворов (растворы азотной, хлороводородной, щавелевой, лимонной и аскорбиновой кислот) наиболее эффективными являются разбавленные растворы неорганических кислот. Десорбирующая способность сильных кислот заключается в протонировании хромат-иона до нейтральной

формы H_2CrO_4 , не извлекаемой анионообменными сорбентами. Количественная десорбция Cr(VI) с поверхности 0,1 г сорбентов SiO_2 -ПА в статическом режиме достигается при использовании 10 мл 1 М HNO_3 или 5 мл 2 М HNO_3 , а в динамическом режиме пропусканием 5 мл 1 М HNO_3 . Количественная десорбция Cr(III) с поверхности сорбента SiO_2 -ПГМГ-АрсI в динамическом режиме достигается при пропускании через миниколонку с 0,1 г сорбента 10 мл 2 М HNO_3 при 90°C со скоростью потока раствора 1 мл/мин.

Значительное влияние на сорбцию HCrO_4^- оказывают анионы, присутствующие в водах. Увеличение концентрации анионов приводит к уменьшению пропускаемого объема раствора до точки проскока. Однозарядные анионы Cl^- , NO_3^- , HCO_3^- , H_2PO_4^- , существующие в растворах с pH 5, оказывают меньшее мешающее влияние на сорбцию Cr(VI) , чем двухзарядный анион SO_4^{2-} . 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.

Сорбционному концентрированию Cr(III) сорбентами SiO_2 -ПГМГ-АрсI и SiO_2 -ПДДА-АрсI в динамическом режиме при 90°C не мешают 10^6 -кратные избытки ионов 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 Na_2SO_4 .

Результаты исследования сорбции форм хрома были использованы при разработке методики их последовательного разделения в двухколоночном варианте и определения атомно-эмиссионным и масс-спектрометрическим с индуктивно связанной плазмой методами (рисунок б). Для сорбционного концентрирования Cr(VI) использовали сорбенты SiO_2 -ПГМГ и SiO_2 -ПДДА, а для сорбционного концентрирования Cr(III) сорбенты SiO_2 -ПГМГ-АрсI и SiO_2 -ПДДА-АрсI.

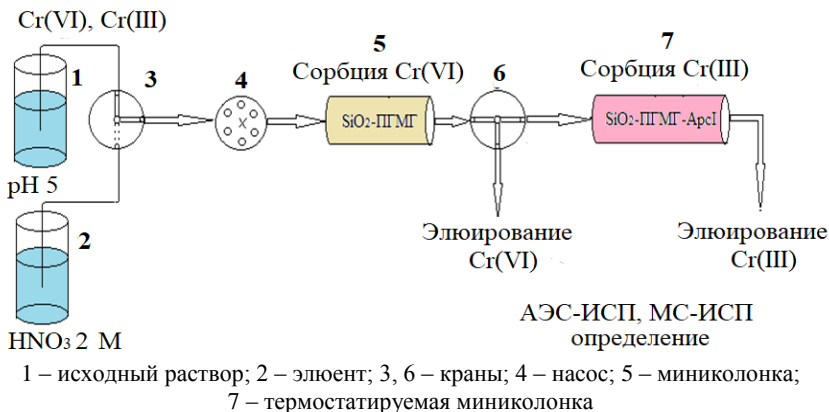


Рисунок б – Двухколоночная система разделения и определения форм хрома

Разработанная методика и двухколоночная система использованы при определении содержания форм хрома в промывных и сточных водах участка пассивации нержавеющей стали гальванического цеха ОАО «ЭНЕКО» (г. Минусинск, Россия). Результаты определения Cr(VI) и Cr(III) приведены в таблице

2. Полученные результаты хорошо совпадают с результатами, полученными по аттестованной методике, используемой в ОАО «ЭНЕКО».

Таблица 2 – Результаты определения Cr(VI) и Cr(III) в техногенных и сточных водах (n=5, P=0,95)

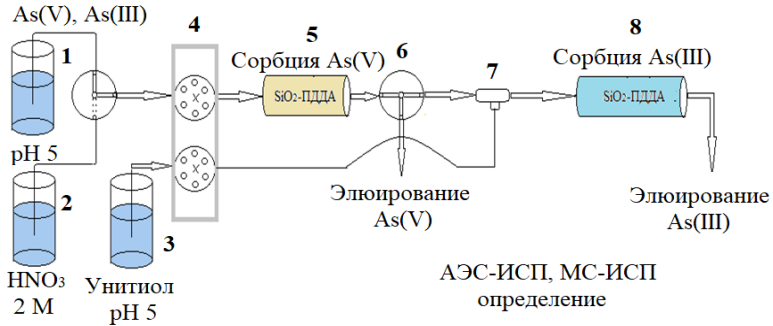
Образец	С общее, мг/л	Найдено с использованием двухколочной системы, мг/л				Найдено по аттестованной методике, мг/л	
		МС-ИСП		АЭС-ИСП		Cr(VI)	Cr(III)
		Cr(VI)	Cr(III)	Cr(VI)	Cr(III)		
Промывная вода 1	25,7 ±1,2	15,6 ±0,6	10,1 ±0,5	15,4 ±0,5	10,1 ±0,4	15,5 ±1,6	10,2 ±0,6
Промывная вода 2	9,9 ±0,3	5,3 ±0,2	4,5 ±0,4	5,4 ±0,2	4,6 ±0,3	5,3 ±0,5	4,5 ±0,5
Промывная вода 3	5,5 ±0,2	0,9 ±0,1	4,6 ±0,1	0,88 ±0,04	4,5 ±0,2	1,06 ±0,12	4,5 ±0,2
Сточная вода (коллектор)	1,93 ±0,07	0,93 ±0,08	1,05 ±0,05	0,96 ±0,04	0,97 ±0,05	0,51 ±0,13	1,10 ±0,06
Сточная вода (резервуар)	0,54 ±0,07	0,05 ±0,01	0,48 ±0,04	0,05 ±0,01	0,47 ±0,03	0,06 ±0,01	0,50 ±0,04

Также как и для форм хрома, для десорбции As(V) и комплекса As(III) с УТ с поверхности сорбентов SiO₂-ПА эффективными являются разбавленные растворы неорганических кислот. При пропускании 5 мл 2 М HNO₃ или 5 мл 2 М HCl со скоростью потока раствора 1 мл/мин 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 (≥ 99%) десорбция.

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. Закономерности влияния природы и концентрации анионов на сорбцию Cr(VI) выполняются и в случае сорбции As(V). Так при сорбции 1 мг/л As(V) из 100 мл раствора концентрация хлорид-, фосфат-, карбонат-, нитрат-ионов не должна превышать 40 мг/л, а сульфат-ионов – 5 мг/л.

Сорбционному извлечению 0,2 мг/л As(III) в виде комплекса с УТ из 50 мл раствора при pH 5 сорбентом SiO₂-ПДДА не мешают 300-кратные избытки катионов щелочных и щелочно-земельных элементов, 100-кратные - Mn(II), Co(II), Ni(II), 20-кратные - Zn(II), Cu(II), Pb(II).

На основании полученных результатов сорбционного концентрирования As(V) и As(III) в виде комплекса с УТ сорбентами SiO₂-ПА предложен двухколочный вариант разделения и определения форм мышьяка (рисунок 7) с использованием сорбента SiO₂-ПДДА, обладающего максимальной динамической сорбционной емкостью по As(V) и комплексу As(III) с УТ.



1 – исходный раствор; 2 – элюент 3 – раствор реагента-комплексобразователя; 4 – насос; 5, 8 - мини колонки; 6 - кран 7 – тройник
Рисунок 7 – Двухколоночная система разделения и определения форм мышьяка

Разработанные методики сорбционно-атомно-эмиссионного и сорбционно-масс-спектрометрического определения форм мышьяка использованы при их определении в шахтных водах, выведенного из эксплуатации комбината «Тувакобальт» (поселок Хову-Аксы, Республика Тыва, Россия), колодезных водах п. Сайлыг, расположенного в 5 км от комбината. Результаты определения As(V) и As(III) в шахтных водах приведены в таблице 3. Содержание As(V) и As(III) в шахтной и колодезной воде, отобранной в разные годы, практически не отличается, что свидетельствует о стабильности гидродинамического режима подземных вод.

Таблица 3 – Результаты определения химических форм мышьяка в шахтных водах комбината Хову-Аксы (Тыва, Российская федерация) (n=3, P=0,95)

Образец	As(общ), мг/л	As(V), мг/л		As(III), мг/л	
		Введено	Найдено	Введено	Найдено
Июль 2016					
Выход	3,48±0,11	-	2,86±0,09	-	0,58±0,05
		3	5,84±0,13	1	1,56±0,08
30 м от выхода	3,43±0,10	-	2,82±0,08	-	0,53±0,05
		3	5,82±0,13	1	1,55±0,08
60 м от выхода	3,36±0,10	-	2,78±0,08	-	0,51±0,05
		3	5,76±0,13	1	1,52±0,08
Май 2019					
Выход	4,01±0,12	-	3,66±0,11	-	0,35±0,04
		3	6,70±0,18	1	1,33±0,07
30 м от выхода	3,58±0,11	-	3,45±0,10	-	0,18±0,02
		3	6,42±0,17	1	1,19±0,07
60 м от выхода	3,50±0,10	-	3,30±0,10	-	0,16±0,02
		3	6,33±0,17	1	1,15±0,07

В случае разделения химических форм селена использован обратный подход: в первой мини колонке извлекали Se(IV) кремнеземом, химически модифицированным меркаптофенильными группами, с последующим извлечением

Se(VI) кремнеземом, модифицированным полиаминами. Для десорбции Se(IV) с поверхности МФС использовали 0,25 М раствора унитиола, а Se(VI) с поверхности модифицированного полиаминами кремнезема – разбавленные растворы неорганических кислот. Количественная десорбция Se(IV) достигается пропуском 5 мл 0,25 М раствора унитиола, а Se(VI) – 5 мл 2 М HNO_3 или HCl . Ca(II), Mg(II), Sr(II), Al(III), Na(I), K(I) не извлекаются ХМК в диапазоне pH 1-9, а количественное извлечение Cd(II), Zn(II), Pb(II), Ni(II) наблюдается при $\text{pH} > 4$. Сорбционному концентрированию Se(IV) МФС не мешает солевой фон до 50 г/л (по NaCl или Na_2SO_4).

Сорбционному концентрированию Se(VI) сорбентами SiO_2 -ПА при pH 5 не мешают гидрокарбонат- и хлорид-ионы в концентрациях до 40 мг/л. При концентрации Se(VI) в растворе снижение концентрации сульфат-ионов с 50 до 10 мг/л приводит к пятикратному увеличению пропускаемого объема раствора Se(VI) до проскака. Это позволяет в случае сорбции Se(VI) из природных вод с высоким содержанием анионов использовать их разбавление с целью снижения концентрации анионов до значений, не мешающих сорбции Se(VI).

Двухколочная система с использованием кремнезема, химически модифицированного меркаптофенильными группами, и кремнезема, модифицированного полиаминами, применена для последовательного разделения и концентрирования химических форм селена с их последующим разделением и определением методом МС-ИСП (рисунок 8).

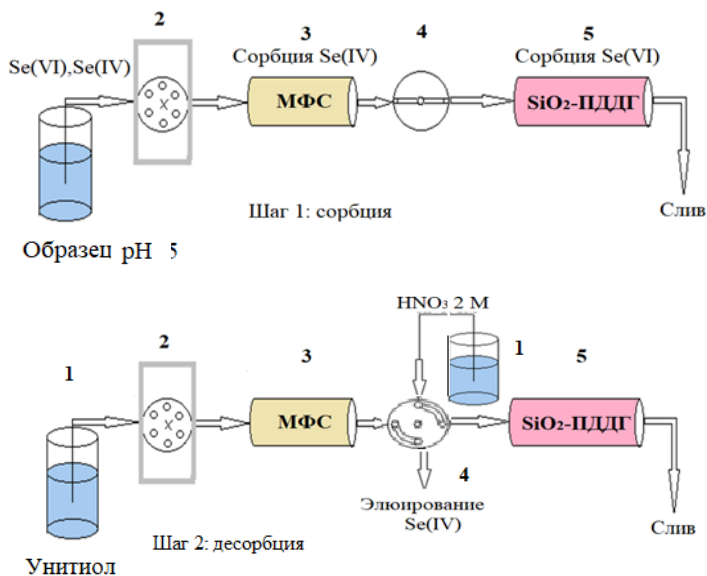


Рисунок 8 – Схема раздельного определения форм селена в водах

Методика использована при определении химических форм селена в минеральных водах «Мальтинская» (г. Усолъе-Сибирское, Иркутская обл., Россия) и «Стельмас» (Тульская обл., Россия), шахтных водах (Хову-Аксы, Республика

Тыва) и подземных водах (поселок Сайлыг, Республика Тыва). Правильность полученных результатов подтверждена методом «введено-найдено» (таблица 4).

Таблица 4 – 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				
Природная 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, 30 м от входа	-	-	$0,62 \pm 0,08$	$0,40 \pm 0,05$
	1	0,5	$1,60 \pm 0,14$	$0,88 \pm 0,09$
Шахтная вода, у входа	-	-	$0,84 \pm 0,09$	$0,55 \pm 0,07$
	1	0,5	$1,83 \pm 0,20$	$1,04 \pm 0,11$
2021 год				
Минеральная вода «Мальтинская»	-	-	$14,2 \pm 1,0$	$0,68 \pm 0,08$
	10	0,5	$24,1 \pm 1,3$	$1,15 \pm 0,11$
Минеральная вода «Стельмас»	-	-	$0,91 \pm 0,09$	$0,10 \pm 0,02$
	1	0,5	$1,94 \pm 0,20$	$0,58 \pm 0,07$
Шахтная вода, у входа	-	-	$0,74 \pm 0,08$	$0,17 \pm 0,02$
	1	0,5	$1,75 \pm 0,20$	$0,69 \pm 0,07$
Колодец, с. Сайлыг	-	-	$3,60 \pm 0,27$	$0,38 \pm 0,04$
	5	0,5	$8,6 \pm 0,6$	$0,88 \pm 0,09$

Во втором варианте использования двухколочной системы для разделения форм селена, первая стеклянная миниколонка, содержащая обращено-фазовый сорбент для концентрирования Se(IV), помещалась в специальный держатель (рисунок 9а) и помещалась в стандартный держатель стеклянных кювет спектрофлуориметра (рисунок 9б).



а



б

Рисунок 9 – Фото держателя миниколонки для измерения люминесценции сорбентов (а) и вид сорбента в колонке в спектрофлуориметре (б)

После прохождения раствора содержание Se(IV) определяли непосредственно в миниколонке люминесцентным методом, прошедший через первую миниколонку раствор нейтрализовали добавлением гидроксида натрия в потоке до pH 5 и проводили сорбцию Se(VI) на второй колонке содержащей кремнезем, модифицированный полиаминами.

После прохождения раствора через вторую колонку пропускали 5 мл 2 М HNO_3 и определяли содержание Se(VI) методом МС-ИСП (рисунок 10).

Предел сорбционно-люминесцентного обнаружения Se(IV) , рассчитанный по 3s-критерию, составил 2 нг/0,025 г сорбента $\text{SiO}_2\text{-C16}$, что при использовании 100 мл раствора соответствует концентрации 0,02 нг/мл. Линейность градуировочного графика сохраняется до 2 мкг/0,025 г сорбента. Присутствие в растворе 2,3-диаминонафталина при его концентрации до 10^{-3} М не мешает сорбционному концентрированию Se(VI) , его элюированию и последующему определению МС-ИСП.

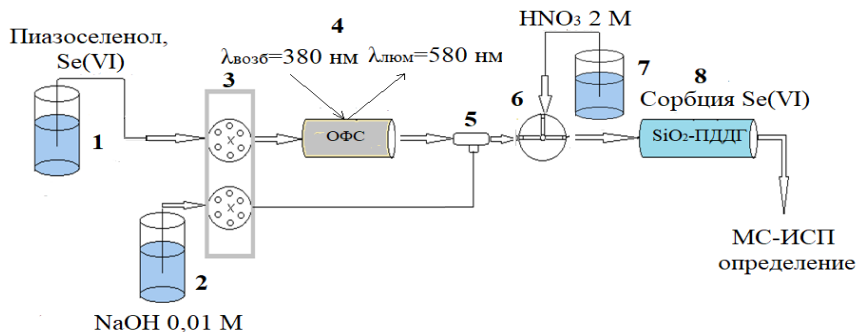


Рисунок 10 – Схема раздельного определения форм селена в водах

Правильность получаемых результатов по предлагаемой методике оценена методом «введено-найдено» (таблица 5).

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

Se (IV), нг/мл		Se (VI), нг/мл	
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 ± 40

Таким образом, 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 окисления. На второй стадии сорбционное концентрирование Cr(III) , As(III) и Se(IV) может осуществляться с использованием разнообразных комплексообразующих реагентов, в том числе ковалентно закрепленных на поверхности различных твердых матриц.

Выводы

1 Синтезированы сорбенты на основе кремнезема, нековалентно модифицированного полимерными полиаминами (ПА): полигексаметиленгуанидином (SiO_2 -ПГМГ), поли-4,9-диоксадодекан-1,12-гуанидином (SiO_2 -ПДДГ), гексадиметрином (1,5-диметил-1,5-диазаундекаметилен полиметобромидом, полибромом) (SiO_2 -ПБ), полидиаллилдиметиламмонием (SiO_2 -ПДА), полиэтиленимином (SiO_2 -ПЭИ). Синтезированные сорбенты охарактеризованы дифференциально-термическим анализом, ИК-спектроскопией, 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 HNO_3) и высокосолевых растворах (до 150 г/л по NaCl).

2 Сорбенты SiO_2 -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 SiO_2 -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 концентрировании Cr(III) в качестве сорбента использован кремнезем, последовательно модифицированный полиаминами и Арсеназо I. Количественное извлечение Cr(III) сорбентами SiO_2 -ПА-ArcI 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 на поверхности сорбентов SiO_2 -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 обращено фазовых сорбентах.

4 В качестве оптимальных условий динамического концентрирования Cr(VI), As(V) и Se(VI) сорбентами SiO_2 -ПА выбраны: pH 5 и скорость потока раствора через мини колонку - 1 мл/мин. Показано, что на концентрирование значительное влияние оказывают сульфат-ионы, тогда как однозарядные хлорид-, дигидрофосфат-, гидрокарбонат- и нитрат-ионы не оказывают заметного влияния до их концентраций 100 мг/л. Динамическое концентрирование Cr(III) сорбентами SiO_2 -ПА-A1 достигается при pH 5, температуре 90°C . Динамическому концентрированию Cr(III) не мешают 10^6 -кратные количества катионов щелочных, щелочноземельных и 10^5 -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 SiO_2 -ПА в динамическом режиме 5 мл 2 М HNO_3 . Количественная десорбция Cr(III) с поверхности сорбента SiO_2 -ПГМГ-A1 достигается 5 мл 2М HNO_3 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 использованием кремнезема, модифицированного полиаминами. С 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.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1 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. Orobeyeva**, S.I. Metelitsa, A.S. Samoilo, A.M. Zhizhaev, A.K. Trofimchuk // Journal of Hazardous Materials. – 2021. – V. 407. – ID 124383. (Q1, IF=12,5).

2 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. Orobeyeva**, S.I. Metelitsa, E.V. Borodina, U.V. Ondar, P.N. Nesterenko, N.V. Maznyak // Analytica Chimica Acta. – 2021. – V. 1178. – ID 338824. (Q1, IF=6,9).

3 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. Orobeyeva**, E.V. Borodina, E.V. Elsufov, S.I. Metelitsa, U.V. Ondar // Anal. Methods. – 2022. – V. 14. – P. 2771-2781. (Q2, IF=3,5).

4 Дидух, С.Л. Создание анионообменных материалов на основе неорганических оксидов, модифицированных полиаминами / С.Л. Дидух, О.В. Буйко, **А.С. Оробьева**, В.Н. Лосев // Полифункциональные материалы и химические технологии: материалы Всероссийской с международным участием научной конференции – Томск, 2013. – С. 193-194.

5 Лосев, В.Н. Разделение и определение Cr(III) и Cr(VI) в природных водах с использованием силикагеля, модифицированного полигексаметиленгуанидином / В.Н. Лосев, О.В. Буйко, **А.С. Оробьева** // Тезисы докладов IX Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика-2014». – Светлогорск, 2014 г. – С. 128.

6 Оробьева, А.С. Разделение, концентрирование и определение Cr(III) и Cr(VI) в природных водах с использованием силикагеля, модифицированного полигексаметиленгуанидином, и катионитом диасорб-сульфо / **А.С. Оробьева**, О.В. Буйко, В.Н. Лосев // Сборник материалов IV Всероссийской конференции с международным участием «Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды». – Чебоксары, 2014 г. – С. 44.

7 Оробьева, А.С. Создание новых ионообменных материалов на основе неорганических оксидов / **А.С. Оробьева**, О.В. Буйко, В.Н. Лосев // Полифункциональные химические материалы и технологии: материалы Международной научной конференции. – Томск, 2015. – С. 147-149.

8 Оробьева, А.С. Применение кремнезема, модифицированного унитиолом, для концентрирования и определения As(III) / **А.С. Оробьева**, В.Н. Лосев, С.Л. Дидух, С.И. Метелица // IV Международная научная конференция «Новые функциональные материалы и высокие технологии»: сборник докладов. – Черногория, Тиват, 2016 г. – С. 144-146.

9 Дидух, С.Л. Разделение и определение неорганических форм As(III)/As(V), Cr(III)/Cr(VI), Fe(II)/Fe(III) в природных объектах с использованием кремнезема, модифицированного полигексаметиленгуанидином и сульфопроизводными

органических реагентов / С.Л. Дидух, **А.С. Оробьева**, О.В. Буйко, В.Н. Лосев // «Третий съезд аналитиков России»: тезисы докладов. – Москва, 2017 г. – С. 49.

10 Оробьева, А.С. Кремнезем, модифицированный полигексаметиленгуанидином, для концентрирования и определения As(V) / **А.С. Оробьева** // «Перспектив Свободный-2017»: материалы конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. – Красноярск, 2017 г.

11 Оробьева, А.С. Применение теорий сорбции для описания концентрирования Cr(III) и Cr(VI) с использованием аминированных неорганических оксидов / **А. С. Оробьева**, С.Л. Дидух-Шадрин, В.Н. Лосев // Материалы III Всероссийской научной конференции (с международным участием) "Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов", Т. 1. Адсорбенты и их применение. – д. Кузьминка, Костром. обл., 2018 г. – С. 169-170.

12 Оробьева, А.С. Сорбция ионов As(III)/(V) и Cr(III)/(VI) кремнеземом, модифицированным полиэтиленгликолем / **А.С. Оробьева** // «Перспектив Свободный 2020»: материалы XVI Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. – Красноярск, 2020 г. – С. 695-697.

13 Оробьева, А.С. Применение теорий сорбции для описания концентрирования As(V) с использованием аминированного кремнезема / **А.С. Оробьева**, С.Л. Дидух-Шадрин, В.Н. Лосев. // Сборник статей по материалам XLIV Международной научно-практической конференции «Химия, физика, биология, математика: теоретические и прикладные исследования». – Заочная конференция, 2021 г. – С. 21-25.

14 Лосев, В.Н. Неорганические оксиды, модифицированные полимерными полиаминами, как платформа для создания селективных сорбентов для концентрирования и определения элементов / В.Н. Лосев, С.Л. Дидух-Шадрин, О.В. Буйко, **А.С. Оробьева**, С.И. Метелица // Материалы VI всероссийского симпозиума с международным участием «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии». – Туапсе, 2021 г. – С. 59.

15 Оробьева, А.С. Концентрирование и определение селена(IV) с использованием функционализированных кремнеземов / **А.С. Оробьева**, С.Л. Дидух-Шадрин, В.Н. Лосев // Тезисы докладов, представленных на IV Съезде аналитиков России. – Москва, 2022. – С. 193.