

541.183:546.23

А.К. Трофимчук, Е.А. Цыганович, М.Ф. Зуй, Н.А. Иващенко, Н.В. Кривошея

**СОРБЦИЯ СЕЛЕНА (IV) НА СИЛИКАГЕЛЯХ С ПРИВИТЫМИ СЕРОСОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ И ЕГО ОПРЕДЕЛЕНИЕ**

Определены оптимальные условия сорбции селена (IV) на поверхности N-аллил-N-пропилтиомочевинного (АПТМС) и диэтилдитиокарбаматного (ДТКС) сорбентов. На АПТМС сорбция наиболее полно происходит из 1—2 М HCl, на ДТКС — от pH 4 до 1 М HCl. Время установления сорбционного равновесия на обоих сорбентах не превышает 10 мин. Показано, что при введении тиомочевины в раствор селенистой кислоты можно избежать окисления тиомочевинных групп на поверхности АПТМС. Это способствует росту сорбционной емкости сорбента по отношению к селену и увеличению степени его извлечения. Установлено, что оба сорбента можно использовать для количественного извлечения микроколичеств селена из растворов и его последующего определения в фазе сорбента.

Низкое содержание селена в объектах окружающей среды ( $10^{-5}$ — $10^{-7}$  %) и узкий диапазон физиологически оптимальных для жизнедеятельности человека норм его употребления (50—200 мкг/день) требуют разработки новых методик его концентрирования и определения. Среди методов концентрирования Se используются дистилляционные методы, которые, к сожалению, не пригодны для отделения микроконцентраций селена. Достаточно эффективны и специфичны экстракционные методы, позволяющие количественно экстрагировать до 0.02 мкг селена, но их существенным недостатком является значительная токсичность используемых растворителей.

Сорбционное концентрирование является достаточно специфическим, количественным и безопасным, поскольку не предусматривает использования токсичных веществ. Высокая эффективность и технологичность сорбции обуславливает широкое использование и перспективность этого метода разделения веществ [1]. В последнее время для концентрирования элементов применяются химически модифицированные кремнеземы (ХМК), преимуществами которых являются высокая скорость установления сорбционного равновесия, механическая прочность частиц и обратимость сорбции.

В данной работе для концентрирования Se были использованы силикагели с ковалентно связанными N-аллил-N-пропилтиомочевинными (АПТМ) и дитиокарбаматными (ДТК) группами. Выбор сорбентов обусловлен способностью селе-

на образовывать комплексы с серосодержащими соединениями [2]. Цель данной работы — исследование сорбционной активности АПТМС и ДТКС по отношению к селену (IV) и перспективности их аналитического применения.

В качестве основы для синтеза сорбентов был использован силикагель Silika Gel 60 фирмы Merck (фракция 0.06—0.16 мм, средний диаметр пор 12 нм, удельная поверхность  $370 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Синтез АПТМС проводили, модифицируя поверхность силикагеля продуктом взаимодействия  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисилана ( $\gamma$ -АПТЭС) и аллилтиоцианата при  $110^\circ\text{C}$  и  $\tau=6$ —8 ч в толуоле [3]. ДТКС синтезировали при  $10$ — $15^\circ\text{C}$  в среде обезвоженного изопропилового спирта. Поверхность силикагеля обрабатывали  $\gamma$ -АПТЭС при  $110^\circ\text{C}$  в течение 10 ч, после чего к силикагелю с ковалентно связанными с поверхностью  $\gamma$ -аминопропильными группами добавляли сероуглерод с мольным соотношением  $\text{NH}_2 : \text{CS}_2 = 1:2$ . Смесь нагревали при перемешивании с обратным холодильником на водяной бане в течение 3—4 ч. Избыток модификатора удаляли при отмывании сорбента толуолом.

Концентрации привитых групп на поверхности рассмотренных сорбентов определяли элементным анализом на содержание серы. Для АПТМС оно составляло 0.51, для ДТКС — 0.4 ммоль/г.

Исходный раствор Se (IV) с концентрацией  $100 \text{ мкг}/\text{см}^3$  готовили растворением необходимой навески  $\text{NaHSeO}_3$  в воде. Для установления точной концентрации селена раствор титровали  $0.05 \text{ M}$

© А.К. Трофимчук, Е.А. Цыганович, М.Ф. Зуй, Н.А. Иващенко, Н.В. Кривошея, 2008

раствором иода. Рабочие растворы готовили последовательным разбавлением исходного раствора. Необходимую кислотность растворов создавали добавлением 0.1 М хлороводородной кислоты и 0.1 М гидроксида натрия и контролировали иономером И-130.2М.1 со стеклянным электродом.

Сорбцию селена (IV) проводили в статическом режиме. Масса сорбентов составляла 0.2 г, объем рабочих растворов — 25 см<sup>3</sup>. Растворы контактировали при перемешивании на магнитной мешалке с сорбентами до установления сорбционного равновесия, после чего раствор отфильтровывали. Содержание селена в фазе сорбентов определяли по разности между его концентрацией в исходных и равновесных растворах.

Равновесную концентрацию Se (IV) после прохождения сорбционных процессов устанавливали фотометрически со SnCl<sub>2</sub> [4] или с *o*-фенилендиамином [5]. Оптическую плотность измеряли на фотоэлектроколориметре КФК-2.

Спектры диффузного отражения твердых образцов с сорбированным селеном регистрировали на спектрофотометре Spesord M-40 в области 380—750 нм.

Скорость установления сорбционного равновесия на исследуемых ХМК достаточно высока: количественное извлечение Se (IV) на обоих сорбентах из хлороводородной среды проходит максимум за 10 мин. Степень извлечения селена на АПТМС в оптимальных условиях сорбции (1—2 М HCl) составляет 90 %. С понижением кислотности сорбция уменьшается и в растворах с pH 4 составляет только 5 % (рис. 1).

На ДТКС количественная сорбция селена происходит в интервале pH 0—4. Степень извлечения при этом достигает 99 %. Такой количественный

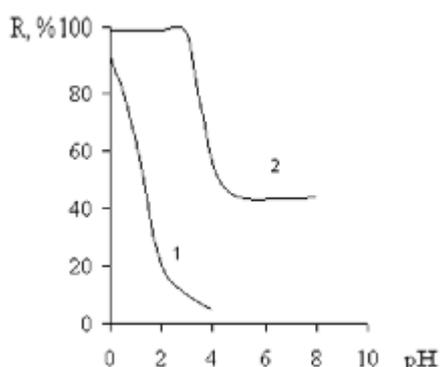


Рис. 1. Зависимость степени извлечения селена (IV) на АПТМС (1) и ДТКС (2) от кислотности среды ( $m_{\text{сорб}} = 0.2$  г,  $C_{\text{Se}} = 10$  мкг/мл,  $V = 25$  мл,  $\tau_{\text{сорб}} = 30$  мин).

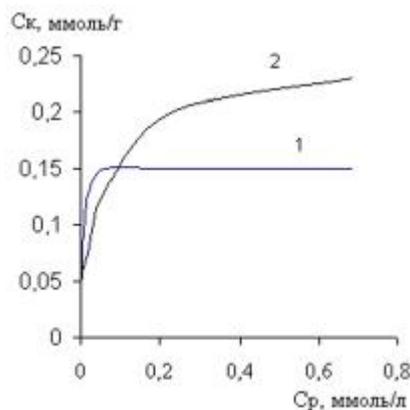
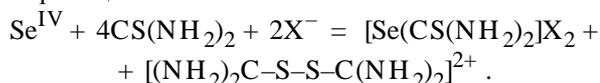


Рис. 2. Изотерма сорбции селена (IV) на АПТМС (1) и ДТКС (2) ( $m_{\text{сорб}} = 0.2$  г, фон — 1 М HCl,  $V = 25$  мл,  $\tau_{\text{сорб}} = 30$  мин).

переход Se (IV) в твердую фазу можно объяснить образованием прочных связей селена с серой дитиокарбаматных групп.

На рис. 2 представлены изотермы сорбции Se (IV) из растворов 1 М HCl на исследуемых сорбентах, из которых установлено, что молярное отношение содержания селена в фазе ДТКС к концентрации привитых функциональных групп составляет 1:2. По данным изотермы сорбции селена на АПТМС, сорбционная емкость его составляет 0.15 ммоль/г. Столь низкое значение сорбционной емкости (по сравнению с концентрацией привитых АПТМ групп — 0.51 ммоль/г), по всей видимости, обусловлено окислительно-восстановительными процессами, которые происходят на поверхности АПТМС при контакте с раствором Se (IV). Известно [6], что введение в раствор селенистой кислоты тиомочевин (Thio) в кислой среде приводит к восстановлению Se (IV) до Se (II) и образованию комплекса типа  $[\text{Se}(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)_2\text{Cl}_2]$  согласно реакции:



Нами была рассмотрена возможность сорбции селена в его восстановленной форме Se (II), которая образуется при введении Thio в раствор. Как видно из рис. 3, введение избытка Thio, начиная с соотношения Se : Thio = 1:2, повышает степень сорбции селена до 97.7 % и вплоть до соотношения Se : Thio = 1:10 не влияет на сорбционную активность АПТМС. Дальнейшее увеличение концентрации Thio приводит к некоторому снижению степени сорбции селена.

Поскольку образцы селена, сорбированного на поверхности ДТКС и АПТМС, окрашены, для

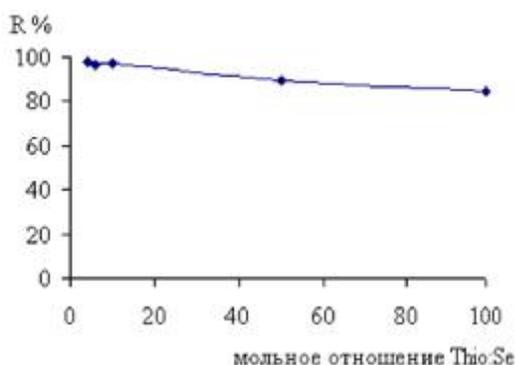


Рис. 3. Зависимость степени сорбции Se (IV) в присутствии тиомочевины на АПТМС от мольного избытка Thio в растворе селенистой кислоты (фон — 2 М HCl,  $m_{\text{сорб}}=0.2$  г).

исследования комплексообразования в твердой фазе был использован метод спектроскопии диффузного отражения (СДО). Для образцов ДТКС, содержащих селен, в спектрах наблюдается постепенное уменьшение интенсивности поглощения с увеличением длины волны от 350 до 600 нм без четко выявленного максимума (рис. 4, а). Зависимость величины функции Кубелки–Мунка от количества селена (IV) на кремнеземе позволяет определять Se (IV) в пределах 0.05—2.00 мг/дм<sup>3</sup> по уравнению градуировочной прямой  $y = 0.03 + 9.0 \cdot 10^4 \cdot C$ , где  $C$  — концентрация Se (IV) в моль/дм<sup>3</sup>.

Показана возможность концентрирования селенит-ионов из водных модельных растворов на ДТКС с последующим определением методом СДО. Проверка правильности определения была проведена методом „введено—найдено”. Полученные результаты представлены в таблице.

**Определение селена в природной воде методом „введено—найдено”**

Проба водопроводной воды	Объем раствора, мл	Se (IV), мкг		
		Исходный раствор	Введено	Найдено
№ 1	100.0	0.00	10.00	10.5 ± 0.4
№ 2	100.0	0.00	5.00	4.7 ± 0.3

Изучено мешающее влияние неорганических катионов и анионов — основных компонентов природных вод — на степень извлечения селена (VI) из водных растворов кремнеземом з дитиокарбаматными группами. Доказано, что определению неорганического селена на уровне 0.03—1.00 мг/дм<sup>3</sup> не мешают ионы Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>,

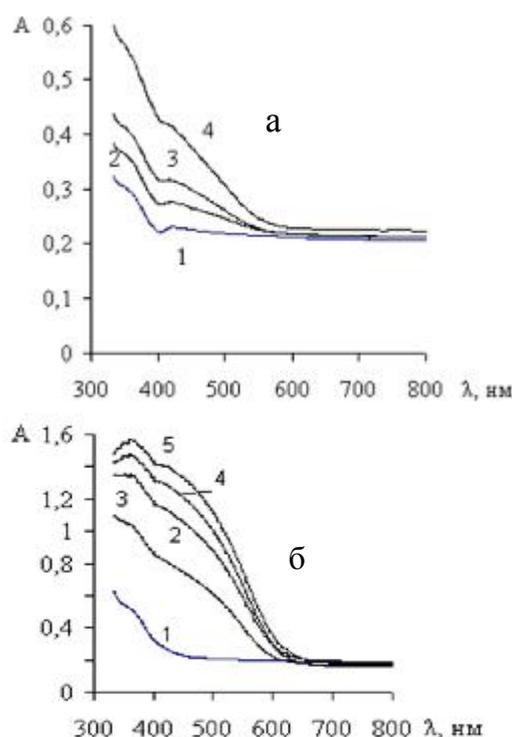


Рис. 4. Спектры диффузного отражения для сорбатов селена: а — на ДТКС: 1 — 2.5 мкг Se, 2 — 5 мкг, 3 — 10 мкг, 4 — 50 мкг ( $m_{\text{сорб}}=0.1$  г, фон — 1 М HCl,  $\tau_{\text{сорб}}=10$  мин); б — на АПТМС: 1 — 250 мкг Se, 2 — 1.25 мг, 3 — 1.8 мг, 4 — 2.5 мг, 5 — 3.7 мг ( $m_{\text{сорб}}=0.2$  г, фон — 1 М HCl,  $\tau_{\text{сорб}}=10$  мин, цвет образцов — розовый).

Mn<sup>2+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> в средних количествах, характерных для природных вод [7], при условии маскирования указанных катионов раствором ЭДТА.

В спектрах диффузного отражения образцов АПТМС с сорбированным селеном также существует зависимость между интенсивностью полос в СДО и содержанием селена в сорбате (рис. 4, б). Однако образцы окрашены в розовый цвет, начиная лишь с содержания Se от 250 мкг/0.2 г АПТМС, что делает его определение методом СДО нецелесообразным.

Однако сорбционное концентрирование селена на поверхности АПТМС можно использовать для его дальнейшего определения рентгенофлуоресцентным методом. АПТМС с сорбированным селеном помещали в спектрометр Elvax с титановой трубкой при стабилизации загрузки 1000—1100. Интенсивность аналитической линии селена измеряли в течение 300 с. Поскольку для количественного определения микроэлементов этим методом большое значение имеет форма сорбционной матрицы и однородность поверхности [8], каждую

пробу измеряли трижды, изменяя положение сорбента в кювете, результаты усредняли. Кроме того, силикагель данной марки содержит в структуре примесь оксида циркония, который был использован в качестве внутреннего стандарта для уточнения измерений селена.

Градуировочный график сорбционно-рентгенофлуоресцентного определения селена линеен в исследованном диапазоне содержаний селена от 2 до 20 мкг Se на 0.2 г АПТМС. Предел обнаружения селена 1 мкг/0.2 г АПТМС. Относительное стандартное отклонение составляет 0.4.

При использовании спектрометра с литий-кремниевым детектором чувствительность метода возрастает, нижний предел определения селена составляет 0.5 мкг на 1 г АПТМС.

Сорбционно-рентгенофлуоресцентному определению селена с использованием АПТМС не мешают 10-кратные избытки Cu (II), Zn (II), Pb (II), Cd (II). Как указывалось ранее, оптимальная сорбция селена АПТМС наблюдается в 1—2 М HCl. Известно, что в этих условиях сорбция указанных выше металлов на АПТМС не происходит [9]. Таким образом, сорбционно-рентгенофлуоресцентное определение селена перспективно для использования его определения в растворах, содержащих значительные избытки тяжелых металлов.

**РЕЗЮМЕ.** Визначено оптимальні умови сорбції селену (IV) на поверхні N-аліл-N'-пропілтіосечовинного (АПТСС) та діетилдітіокарбаматного (ДТКС) сорбентів. На АПТСС сорбція найбільш повно відбувається з 1—2 М HCl, на ДТКС — від pH 4 до 1 М HCl. Час встановлення сорбційної рівноваги на обох сорбентах не перевищує 10 хв. Показано, що при додаванні тіосечовини до розчину селенітної кислоти можна запобігти окисненню тіосечовинних груп на поверхні АПТСС. Це сприяє збільшенню сорбційної ємності сорбен-

та по відношенню до селену і збільшенню ступеня його вилучення. Встановлено, що обидва сорбента можна використати для кількісного вилучення мікрокількостей селену з розчинів і його подальшого визначення в фазі сорбенту.

**SUMMARY.** Optimum conditions of selenium (IV) sorption on the surface of silica gels chemically modified by N-allyl-N'-propylthiourea (APTUS) and diethyldithiocarbamate (DTCS) groups were determined. On APTUS the most full sorption was reached from 1—2 M HCl solution, on DTCS — from the solution at pH 4 to 1 M HCl. The time it took to attain sorption equilibrium was not more than 10 minutes for both sorbents. It was shown, that in case of thiourea addition in the solution of selenium (IV) acid, the oxidation of thiourea groups on the surface of APTUS could be prevented. It increases the sorbent's sorption capacity in relation to selenium (IV) and degree of its extraction. It was established, that both sorbents could be used for quantitative extraction of selenium (IV) and its followed determination in the sorbent phase.

1. Назаренко И.И. Аналитическая химия селена и теллура. -М.: Наука, 1971.
2. Гарифзянов А.Р., Торопова В.Ф. // Журн. аналит. химии. -2001. -**56**, № 5. -С. 548—550.
3. Скопенко В.В., Трофимчук А.К., Яновская Э.С. // Координац. химия. -1996. -**22**, № 5. -С. 346—348.
4. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. -М.: Мир, 1971.
5. Tanaka M., Kawashima T. S. // Talanta. -1965. -С. 211—214.
6. Овсепян Е.Н., Шапошникова Г.Н., Галфаян Н.Г. // Журн. неорган. химии. -1967. -**12**, № 9. -С. 2411—2414.
7. Сніжко С.І. Оцінка та прогнозування якості природних вод. -Київ: Сліка-Центр, 2001.
8. Лисичкин Г.В. Химия привитых поверхностных соединений. -М.: ФИЗМАТЛИТ, 2003.
9. Жукова Л.Н., Рунов В.К., Талуть И.Е., Трофимчук А.К. // Журн. аналит. химии. -1993. -**48**, № 9. -С. 1514—1519.

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко

Поступила 12.12.2007

УДК 542.61

**Т.Н. Симонова, А.Н. Федотов, А.С. Белодед**

## **ЭКСТРАКЦИЯ РОДАНИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ СКАНДИЯ В ДВУХФАЗНЫХ ВОДНЫХ СИСТЕМАХ**

Предложена экстракционная система изопропиловый спирт—вода—нитрат натрия— роданид калия для избирательного извлечения, спектрофотометрического и комплексонометрического определения скандия в экстракте. Предел обнаружения для комбинированной методики спектрофотометрического определения

© Т.Н. Симонова, А.Н. Федотов, А.С. Белодед, 2008