

**СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ, РАЗДЕЛЕНИЕ As(III)/As(V)
«В ПОЛЕВЫХ УСЛОВИЯХ» С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОДИФИЦИРОВАННЫХ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ ОКСИДОВ И ИХ ПОСЛЕДУЮЩЕЕ АЭС-ИСП ОПРЕДЕЛЕНИЕ
В ЛАБОРАТОРИИ**

С.Л. Дидух-Шадрина, В.Н. Лосев, А.С. Оробьева, У.В. Ондар, А.-К.Б. Лопсан-Ендан

Светлана Леонидовна Дидух-Шадрина (ORCID 0000-0001-9491-2112)*, Владимир Николаевич Лосев (ORCID0000-0001-5838-0913), Анастасия Сергеевна Оробьева (ORCID 0000-0002-3617-389X)

Научно-исследовательский инженерный центр «Кристалл» Сибирского федерального университета, пр. Свободный, 79, Красноярск, Российская Федерация, 660041
E-mail: semdid@mail.ru*, losevvn@gmail.com, orobyeva@mail.ru

Урана Владимировна Ондар (ORCID 0000-0003-2519-4043), Анай-Кара Баз-ооловна Лопсан-Ендан (ORCID 0009-0000-1053-9083)

Тувинский государственный университет, ул. Ленина, 36, Кызыл, Республика Тыва, Российская Федерация, 667000

E-mail: nirs.tgu.tuva@mail.ru, anakara17@mail.ru

Для концентрирования и разделения неорганических форм мышьяка предложено использовать оксид алюминия, модифицированный полигексаметиленгуанидином (Al_2O_3 -ПГМГ), и кремнезем, химически модифицированный дисульфидными группами (ДСС). Наличие протонированных аминов на поверхности модифицированного оксида алюминия позволяет эффективно концентрировать из водных растворов анионные формы мышьяка. Мышьяк(V) количественно извлекается аминированным оксидом алюминия из растворов при pH 1,8–7,5 с временем установления сорбционного равновесия, не превышающем 5 мин. Сорбционная емкость Al_2O_3 -ПГМГ по отношению к As(V) составляет 55 мкмоль/г. Для извлечения As(III) предложено использовать сорбент ДСС, количественно извлекающий мышьяк из растворов в диапазоне pH 4,0–7,5. Сорбционная емкость ДСС составила 110 мкмоль As(III) на 1 г сорбента. При динамическом режиме концентрирования неорганических форм мышьяка оптимальными условиями являются pH 4,5, скорость потока раствора 1–1,5 мл/мин, объем пропускаемого раствора 300 мл при концентрации аналита 1 мг/л. Количественная десорбция сорбированного As(V) с поверхности Al_2O_3 -ПГМГ достигается 10 мл 0,05 М NaOH, сорбированного As(III) с поверхности ДСС – 10 мл 2 М HCl. Для раздельного концентрирования и определения As(III) и As(V) использована система из двух последовательно связанных концентрирующих патронов: первый заполнен сорбентом ДСС, второй – сорбентом Al_2O_3 -ПГМГ. Предложенная система была применена для концентрирования, разделения неорганических форм мышьяка непосредственно на месте отбора проб – природных подземных и колодезных питьевых вод Республики Тыва. Последующее АЭС-ИСП определение мышьяка проводилось после его десорбции в лабораторных условиях.

Ключевые слова: оксид алюминия, полигексаметиленгуанидин, химически модифицированный кремнезем, мышьяк(III, V), сорбционное разделение, АЭС-ИСП определение

Для цитирования:

Дидух-Шадрина С.Л., Лосев В.Н., Оробьева А.С., Ондар У.В., Лопсан-Ендан А.-К.Б. Сорбционное концентрирование, разделение As(III)/As(V) «в полевых условиях» с использованием модифицированных неорганических оксидов и их последующее АЭС-ИСП определение в лаборатории. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2024. Т. 67. Вып. 4. С. 64–71. DOI: 10.6060/ivkkt.20246704.7014.

For citation:

Didukh-Shadrina S.L., Losev V.N., Orobyeva A.S., Ondar U.V., Lopsan-Endan A.-K.B. Preconcentration and separation of arsenic species “in the field” using modified inorganic oxides and their subsequent ICP-AES determination in the laboratory. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2024. V. 67. N 4. P. 64–71. DOI: 10.6060/ivkkt.20246704.7014.

PRECONCENTRATION AND SEPARATION OF ARSENIC SPECIES “IN THE FIELD” USING MODIFIED INORGANIC OXIDES AND THEIR SUBSEQUENT ICP-AES DETERMINATION IN THE LABORATORY

S.L. Didukh-Shadrina, V.N. Losev, A.S. Orobyeva, U.V. Ondar, A.-K.B. Lopsan-Endan

Svetlana L. Didukh-Shadrina (ORCID 0000-0001-9491-2112)*, Vladimir N. Losev (ORCID0000-0001-5838-0913), Anastasia S. Orobyeva (ORCID 0000-0002-3617-389X)

Scientific Research Engineering Centre Kristall, Siberian Federal University, Svobodniy ave., 79, Krasnoyarsk, 660041, Russia

E-mail: semdid@mail.ru*, losevvn@gmail.com, orobyeva@mail.ru,

Urana V. Ondar (ORCID 0000-0003-2519-4043), Anay-Kara B. Lopsan-Endan

Tuvan State University, Lenina st., 36, Kyzyl, 667000, Russia

E-mail: nirs.tgu.tuva@mail.ru, anakara17@mail.ru

For the concentration and separation of inorganic forms of arsenic, it is proposed to use aluminum oxide modified with polyhexamethylene guanidine (Al_2O_3 -PHMG) and silica chemically modified with disulfide groups (DSS). The presence of protonated amines on the surface of modified aluminum oxide makes it possible to effectively concentrate anionic forms of arsenic from aqueous solutions. Arsenic(V) is quantitatively extracted by aminated aluminum oxide from solutions at a pH of 1.8–7.5 with a sorption equilibrium time not exceeding 5 min. The sorption capacity of Al_2O_3 -PHMG with respect to As(V) is 55 $\mu\text{mol/g}$. To extract As(III), it is proposed to use a DSS sorbent that quantitatively extracts arsenic from solutions in the pH range 4.0–7.5. The sorption capacity of the DSS was 110 $\mu\text{mol As(III)}$ per 1 g of sorbent. In the dynamic mode of concentration of inorganic forms of arsenic, the optimal conditions are pH 4.5. The flow rate of the solution is 1–1.5 ml/min. The volume of the passed solution is 300 ml at an analyte concentration of 1 mg/l. Quantitative desorption of As(V) from the surface of Al_2O_3 -PHMG is achieved by 10 ml 0.05 M NaOH, adsorbed As(III) from the surface of DSS - 10 ml 2 M HCl. For separate concentration and determination of As(III) and As(V), a system of two sequentially connected concentrating cartridges was used: the first was filled with a DSS sorbent, the second with an Al_2O_3 -PHMG sorbent. The proposed system was used to concentrate and separate inorganic forms of arsenic directly at the sampling site – natural underground and well drinking waters of Tyva Republic. The subsequent ICP-AES determination of arsenic was carried out after its desorption in laboratory conditions.

Key words: alumina, polyhexamethylene guanidine, chemically modified silica, arsenic(III, V), separation, ICP-AES determination

ВВЕДЕНИЕ

Мышьяк относится к элементам, которые распространены повсеместно и занимает 14-е место в морской воде и 12-е место в организме человека [1]. В природных водах, в частности подземных, мышьяк преимущественно накапливается в результате естественных геохимических реакций, выщелачивания почв и антропогенной деятельности [2]. При этом мышьяк может присутствовать как в составе органических, так и в составе неорганических соединений. Проведенные исследования авторами работ [3, 4] показали, что токсичность разных форм мышьяка сильно различается: токсичность неорганических форм мышьяка в несколько раз превышает токсичность его органических форм. Мышьяк(III) представляет собой более

серьезную угрозу для здоровья человека, чем As(V), поскольку он может устойчиво соединяться с тиольными группами (-SH), играющими важную роль в ферментах человеческого организма [4, 5]. Поэтому разработка методик анализа неорганических форм мышьяка в экологических системах является важной задачей.

Хроматографические методы [6-9] имеют неоспоримые преимущества для разделения форм мышьяка, но их определение данным методом в реальных образцах на следовом или ультра-следовом уровне на фоне матрицы достаточно проблемно. Кроме того, при транспортировке образцов природных вод до лаборатории происходят необратимые окислительно-восстановительные процессы. В природных водах As(V) является наиболее стабильной формой, а As(III) подвергается окислению [10].

Скорость окисления As(III) до As(V) в водных растворах увеличивается на несколько порядков в присутствии растворенного Fe(III), облучении светом и снижается при повышении pH воды. В отсутствие восстановителей и окислителей As(V) и As(III) остаются стабильными в течение, по крайней мере, 24 ч в темноте.

По этой причине при анализе подземных природных вод, используемых для сельского хозяйства и в качестве питьевых, на содержание неорганических форм мышьяка – As(V) и As(III) целесообразно проводить их разделение непосредственно на месте отбора проб.

В качестве сорбентов для разделения и концентрирования форм мышьяка применяют различные материалы: композитные магнитные наночастицы с дитиокарбаматными группами [11], тиол- и аминок-бифункционализированную гибридную монолитную колонку [12], микроколонку, заполненную многостенными углеродными нанотрубками, модифицированными 3-(2-аминоэтиламино)пропилтриметоксисилоном [13], оксид алюминия, нанесенный на оксид графена [14], аминок-функционализированные оксид графена-магнитные частицы [15], полимеры с молекулярными отпечатками [16], картридж, заполненный кремнеземом, модифицированным полидиаллилдиметиламмонием [17], волокнистые материалы на основе углеродного волокна в составе с биополимером хитозаном, модифицированные оксидами марганца и молибдена [18].

Для извлечения As(V) наиболее часто используют сорбенты, содержащие анионообменные группы, а для селективного извлечения As(III) – серусодержащие комплексообразующие группы.

Большой интерес представляют собой сорбенты на основе неорганических оксидов, в частности оксидов алюминия. Их поверхность неоднородна и бифункциональна, содержит одновременно как кислотные центры разной силы (Льюисовского и Бренстедовского типа), так и основные центры [19]. Сорбенты на основе оксида алюминия применяют для концентрирования как ионов металлов [20], так и для органических веществ – анионных синтетических красителей [21–23]. Ранее нами был применен оксид алюминия, модифицированный полигексаметиленгуанидином, для концентрирования и определения водорастворимого синтетического пищевого красителя «Зеленый прочный» [23]. Показано, что аминированный оксид алюминия обладает анионообменными свойствами.

В данной работе для концентрирования, разделения и АЭС-ИСП определения неорганических форм мышьяка предложено последовательное

выделение в потоке As(III) с использованием кремнезема с дисульфидными группами и As(V) с использованием оксида алюминия, импрегнированного аминогруппами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты. Исходный раствор As(III) с концентрацией 1 мг/л готовили из ГСО №7264-96 его разбавлением до 100 мл в 0,01 М HCl непосредственно перед проведением эксперимента. Растворы As(III) с меньшей концентрацией готовили разбавлением исходного раствора дистиллированной водой. Исходный раствор As(V) с концентрацией 1 г/л готовили растворением точных навесок соли $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, Германия) в дистиллированной воде. Для получения необходимого значения pH использовали растворы HCl, NaOH квалификации «ос.ч.».

В качестве матриц сорбентов использовали Al_2O_3 150 basic фирмы Merck, Германия (размер частиц 0,063–0,160 мм, удельная поверхность 256 м²/г, средний диаметр пор ~15 нм) и кремнезем марки Силохром С-120 фирмы Люминофор, Ставрополь (фракция 0,1–0,2 мм, удельная поверхность 120 м²/г, средний диаметр пор 40–45 нм). Для модифицирования поверхности оксида алюминия использовали 5%-ный раствор полигексаметиленгуанидина гидрохлорида (ПГМГ), который готовили растворением точной навески коммерческого препарата Биопэг (Институт эколого-технологических проблем, Москва) с чистотой более 95%. В качестве модификаторов поверхности кремнезема использовали 3-(триэтоксисилан)пропилизотиоцианат, 2-аминофенилдисульфид (Sigma-Aldrich, Германия).

Аппаратура. Концентрацию мышьяка в растворах до и после сорбции определяли атомно-эмиссионным с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) методом при длине волны 189,04 нм на приборе iCAP-6500 (Thermo Scientific Corp, США) с циклонной распылительной камерой и распылителем Мейнхарда. Операционные параметры прибора выбраны в соответствии с рекомендациями фирмы-изготовителя. Ошибка атомно-эмиссионного определения мышьяка при исследовании влияния pH на степень его извлечения и при построении изотерм сорбции не превышала 5%. Статистическую обработку результатов определения содержания мышьяка в природных водах проводили согласно ГОСТ Р ИСО 5725-2002 [24]. Ионномер SevenEasy (Mettler-Toledo, Швейцария) с комбинированным электродом InLabExpertPro использовали для измерения pH растворов. Для прокачивания растворов через концентрирующий патрон с

сорбентом использовали многоканальный перистальтический насос BT 100-1F (LongerPump, Китай). Термический анализ проводили на синхронном термическом анализаторе STA449 C (Netzsch, Германия). Нагрев образца проводили в платиновом тигле от 30 до 760 °C со скоростью 10 °C/мин, продувку воздухом осуществляли со скоростью 50 мл/мин. Анализ олигомерного состава раствора ПГМГ проводили на приборе Капель 105 (Люмекс, Россия) с регистрацией поглощения полиамина на длине волны 200 нм. Параметры электрофоретического определения: ввод пробы – 30 мБар·10 с, 25мМ фосфатный буфер + 200 мМ сульфата калия, $U = +15$ кВ, $d_{\text{капил}} = 50$ мкм.

Синтез сорбентов. Модифицирование оксида алюминия полигексаметиленгуанидином проводили в статическом режиме по методике [25]. Модифицирование поверхности оксида алюминия в динамическом режиме проводили пропусканием 10 мл 5 %-ного раствора ПГМГ через полипропиленовый концентрирующий патрон, содержащий 0,1 г Al_2O_3 , со скоростью потока раствора 0,6 мл/мин. Затем через концентрирующий патрон со скоростью 1,5 мл/мин пропускали 10 мл 1 М HCl для удаления низкомолекулярных олигомеров, слабо удерживающихся на поверхности оксида алюминия, и 50 мл дистиллированной воды. Полученный сорбент (Al_2O_3 -ПГМГ) в концентрирующем патроне использовали для дальнейшего концентрирования As(V) в динамическом режиме.

Кремнезем, химически модифицированный дифенилдисульфидными группами (ДСС), синтезировали по методике [26]. Для дальнейшего динамического концентрирования As(III) из водных растворов 0,1 г сорбента помещали в концентрирующий патрон.

Методика эксперимента. Сорбционное концентрирование As(III) и As(V) изучали в статическом и динамическом режимах. Изучение сорбции As(V) и As(III) в статическом режиме при комнатной температуре проводили в стеклянных градуированных пробирках с притертыми пробками вместимостью 15 мл. В пробирки вводили раствор, содержащий 10 мкг As(V) или As(III), добавляли HCl или NaOH для создания pH в диапазоне 0-9 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 мышьяка.

При изучении сорбции в динамическом режиме через концентрирующий патрон, заполнен-

ный 0,1 г сорбента, при помощи перистальтического насоса пропускали раствор, содержащий As(V) или As(III), со скоростью потока раствора от 1 до 4 мл/мин. Остаточное содержание мышьяка определяли в каждые 10 мл прошедшего раствора методом АЭС-ИСП. По полученным результатам строили динамические выходные кривые.

Десорбцию форм мышьяка с поверхности сорбентов в динамическом режиме изучали при комнатной температуре пропусканием десорбирующих растворов со скоростью потока 1 мл/мин через концентрирующий патрон, содержащий 0,1 г сорбента с сорбированными 10 мкг As(V) или As(III). Для десорбции As(V) с поверхности сорбента Al_2O_3 -ПГМГ через концентрирующий патрон пропускали 10 мл 0,01-0,1 М NaOH, а для десорбции As(III) с поверхности сорбента ДСС пропускали 10 мл 2 М HCl. Содержание мышьяка в растворе после десорбции определяли методом АЭС-ИСП.

Образцы воды. В качестве реальных объектов, содержащих неорганические формы As(III) и As(V), использовали шахтные воды выведенного из эксплуатации комбината «Тувакобальт» (Республика Тыва), отобранные непосредственно у выхода из шахты и в 30 м от него в июле 2023 года.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристика сорбентов. Промышленно выпускаемый ПГМГ содержит низкомолекулярные и высокомолекулярные соединения с различным числом звеньев, поэтому при модифицировании оксида алюминия осуществляли контроль за сорбцией ПГМГ на его поверхности. На электрофореграммах исходного ПГМГ присутствует большое количество пиков, характеризующихся разным временем выхода (28-48 мин). После излучения ПГМГ оксидом алюминия на электрофореграммах наблюдается снижение интенсивности всех пиков на ~20-30%. Пики, характерные для высокомолекулярных форм ПГМГ (время удерживания 46-48 мин), на электрофореграммах после сорбции отсутствуют, что свидетельствует о преимущественном закреплении на поверхности оксида алюминия полиаминов большой молекулярной массы.

Массовая доля закрепленного полимера на оксиде алюминия, определенная из термограмм, составляет 0,6 масс.%. Исходя из количества закрепленного ПГМГ (6 мг ПГМГ на 1 г оксида алюминия) и молекулярной массы одного мономерного звена ПГМГ (142 г/моль), рассчитано количество анионообменных центров сорбента Al_2O_3 -ПГМГ, которое составляет 42 мкмоль на 1 г сорбента.

Количество дисульфидных групп, химически закрепленных на поверхности кремнезема, по данным CNHS-анализа составляет 200 мкмоль/г.

Концентрирование As(V) и As(III) в статическом режиме. Поскольку на поверхности модифицированного оксида алюминия могут присутствовать центры льюисовского и бренстедовского типа, способные к взаимодействию с As(V) и As(III), то закономерности извлечения неорганических форм мышьяка изучены на немодифицированном и модифицированном оксиде алюминия.

Количественное извлечение As(V) сорбентом Al_2O_3 наблюдается в диапазоне pH 1,0-7,5, а сорбентом Al_2O_3 -ПГМГ – в диапазоне pH 1,8-7,5 (рис. 1, кривые 1,2). Извлечение As(V) сорбентом Al_2O_3 происходит по анионообменному механизму за счет взаимодействия с льюисовскими кислотными центрами. Мышьяк в степени окисления +5 в слабокислых растворах существует в виде недиссоциированной мышьяковой кислоты H_3AsO_4 и арсенат-ионов H_2AsO_4^- ($\text{pK}_{\text{a}1} = 2,3$). Извлечение As(V) сорбентом Al_2O_3 -ПГМГ может происходить, как за счет взаимодействия с положительно заряженными аминогруппами ПГМГ, закрепленным на поверхности оксида алюминия, так с льюисовскими центрами. Сорбенты Al_2O_3 и Al_2O_3 -ПГМГ извлекают As(III) в диапазоне от 1 М HCl до pH 7,5, что не позволяет использовать данный сорбент для отделения As(V) от As(III). Степень извлечения As(III) сорбентами Al_2O_3 и Al_2O_3 -ПГМГ не превышает 63%. Время установления сорбционного равновесия при концентрировании As(V) сорбентами Al_2O_3 и Al_2O_3 -ПГМГ составляет 5 мин, а степень извлечения As(III) возрастает с 30 до 55% при увеличении времени контакта фаз с 5 до 60 мин.

Сорбент ДСС количественно извлекает As(III) в диапазоне pH 4,0-7,5 (рис. 1, кривая 6) с временем установления сорбционного равновесия, не превышающем 5 мин, максимальная степень извлечения As(V) не превышала 8 % (рис. 1, кривая 3).

Изотермы сорбции As(V) на сорбентах Al_2O_3 , Al_2O_3 -ПГМГ при низких концентрациях соответствуют L-типу. Сорбционная емкость сорбентов по As(V), определенная из горизонтальных участков изотерм, составила 30 мкмоль/г для Al_2O_3 ; 55 мкмоль/г для Al_2O_3 -ПГМГ (рис. 2). Большая сорбционная емкость Al_2O_3 -ПГМГ по сравнению с Al_2O_3 связана с тем, что сорбция As(V), вероятнее всего, происходит за счет взаимодействия с двумя активными центрами поверхности: с аминогруппами ПГМГ, закрепленного на поверхности Al_2O_3 , и свободными льюисовскими центрами поверхности оксида алюминия. Количество сорбированного

As(V) сорбентом Al_2O_3 -ПГМГ больше, чем количество анионообменных центров поверхности (42 мкмоль/г).

Сорбционная емкость ДСС по отношению к As(III) составила 110 мкмоль/г. Изотерма сорбции As(III) относится к L-типу, что свидетельствует о высоком сродстве сорбента к низким концентрациям элемента. Коэффициент распределения As(III), рассчитанный в области Генри, составляет $2,5 \cdot 10^3 \text{ см}^3/\text{г}$; As(V) – $1,6 \cdot 10^4 \text{ см}^3/\text{г}$.

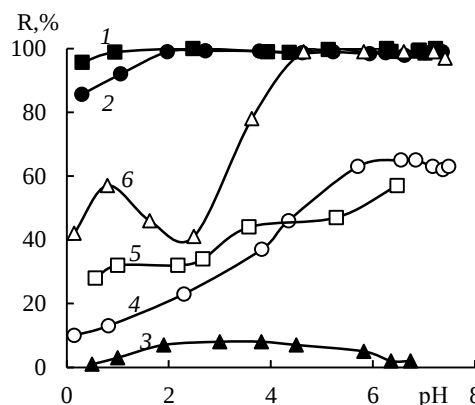


Рис. 1. Влияние pH на степень извлечения As(V) (1-3) и As(III) (4-6) сорбентами Al_2O_3 (1, 5) и Al_2O_3 -ПГМГ (2, 4), ДСС (3, 6); $C_{\text{As}} = 1 \text{ мг/л}$; $m_{\text{сорб}} = 0,1 \text{ г}$; $V_{\text{р-ра}} = 10 \text{ мл}$; $t_{\text{сорб}} = 5 \text{ мин}$
Fig. 1. Effect of pH on the extraction degree of As(V) (1-3) and As(III) (4-6) adsorbents Al_2O_3 (1, 5) and Al_2O_3 -PHMG (2, 4), DSS (3, 6); $C_{\text{As}} = 1 \text{ мг/L}$; $m_{\text{adsorb}} = 0.1 \text{ g}$; $V_{\text{solution}} = 10 \text{ mL}$; $t = 5 \text{ min}$

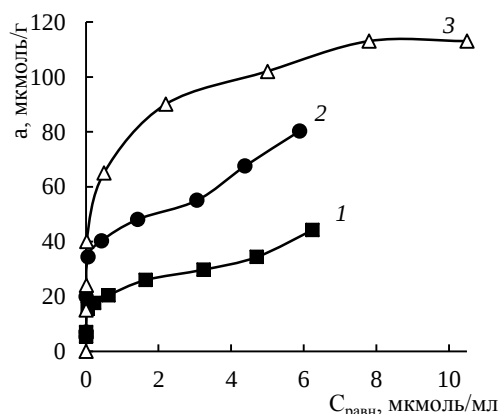


Рис. 2. Изотермы сорбции As(V) (1, 2) и As(III) (3) на сорбентах Al_2O_3 (1), Al_2O_3 -ПГМГ (2), ДСС (3); pH 4,5; $t_{\text{сорб}} = 5 \text{ мин}$
Fig. 2. Adsorption isotherms of As(V) (1, 2) and As(III) (3) by adsorbents Al_2O_3 (1), Al_2O_3 -PHMG (2), DSS (3); pH 4,5; $t = 5 \text{ min}$

Сорбция As(V) и As(III) в динамическом режиме. Применение динамического режима концентрирования позволяет значительно повысить коэффициент концентрирования элементов за счет увеличения пропускаемого объема раствора. На пропускаемый объем раствора через сорбент до точки проскока значительное влияние оказывает

исходная концентрация мышьяка в образце. Увеличение концентрации As(V) в исходном растворе с 1 до 4 мг/л приводит к пропорциональному уменьшению объема прошедшего раствора через сорбент Al_2O_3 -ПГМГ до точки проскока (рис. 3). Динамическая емкость сорбента Al_2O_3 -ПГМГ по отношению к As(V), определенная до точки проскока, не зависит от начальной концентрации в растворах и составляет 3,2 мг/г, что соответствует 42,7 мкмоль/г.

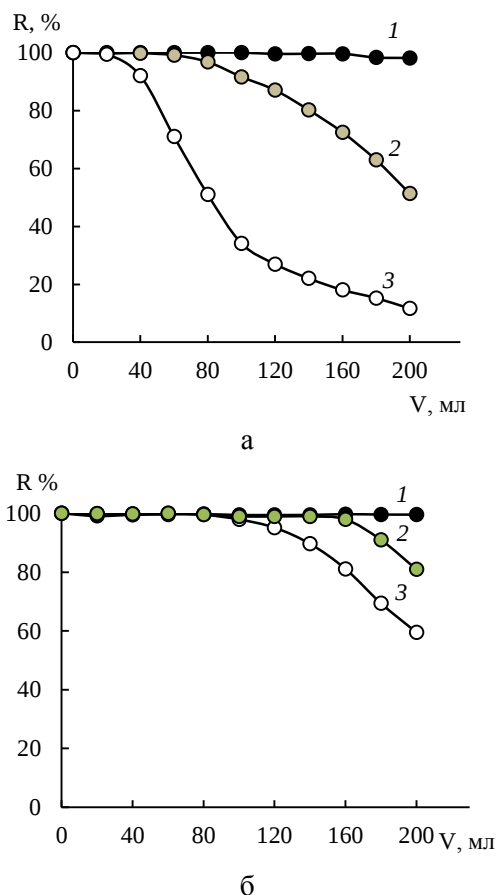


Рис. 3. Влияние исходной концентрации As(V) на объем пропускаемого раствора через концентрирующий патрон, заполненный сорбентом Al_2O_3 (а) и Al_2O_3 -ПГМГ (б): $C_{\text{As}} = 1$ мг/л (1), 2 мг/л (2), 4 мг/л (3); $m_{\text{сорб}} = 0,1$ г; $\text{pH} = 4,5$; $v_{\text{потока}} = 1$ мл/мин
Fig. 3. Influence of the initial concentration of As(V) on the volume of solution passed through a concentrating cartridge filled with Al_2O_3 (a) and Al_2O_3 -PHMG (b) adsorbent: C_{As} , mg/L = 1 (1), 2 (2), 4 (3); $m_{\text{adsorb}} = 0.1$ g; $\text{pH} = 4.5$; $v_{\text{flow}} = 1$ mL/min

Аналогичные зависимости получены и при концентрировании As(III) в динамическом режиме с использованием сорбента ДСС. Динамическая сорбционная емкость ДСС составила 92 мкмоль/г.

Увеличение скорости потока раствора до 2 и до 4 мл/мин приводит к снижению объема пропускаемого раствора через концентрирующий па-

трон. Оптимальной скоростью потока для концентрирования As(V) и As(III) является 1,5 мл/мин.

Десорбция As(V) и As(III). В качестве десорбирующих растворов для As(V) использовали растворы 0,01-0,1 М NaOH, а для десорбции As(III) растворы HCl и NaOH. Количественная десорбция ($R_{\text{десорб}} > 98\%$) мышьяка с поверхности Al_2O_3 -ПГМГ достигается 10 мл 0,05 М NaOH, а As(III) с поверхности ДСС - 10 мл 2 М HCl.

Влияние посторонних ионов на селективность концентрирования As(III) и As(V). Селективность извлечения As(V) и As(III) изучалась при pH 4,5. Мешающее влияние сторонних катионов, которые могут присутствовать в природных водах, считалось значительным, если степень извлечения форм мышьяка изменялась более чем на $\pm 5\%$.

При изучении влияния состава матричных компонентов природных вод на извлечение As(V) сорбентом Al_2O_3 -ПГМГ установлено, что катионы щелочных и щелочно-земельных металлов в 200-кратных избытках, а Zn^{2+} , Al^{3+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} в 100-кратных избытках не мешают извлечению мышьяка. Однозарядные анионы (Cl^- , HCO_3^- , H_2PO_4^- , NO_3^-), существующие в растворах при pH 4,5, оказывают практически одинаковое влияние на степень извлечения As(V), и при их концентрации более 60 мг/л уменьшают объем пропускаемого раствора в 2 раза.

Количественному извлечению 1 мг/л As(III) не мешают Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} с концентрацией до 100 мг/л, Zn^{2+} , Al^{3+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} с концентрацией до 50 мг/л. Присутствие в растворе Fe^{3+} с концентрацией > 1 мг/л приводит к снижению степени извлечения мышьяка, что, вероятно, связано с окислительно-восстановительными процессами, протекающими в водном растворе. Однако, концентрация железа в природных водах, как правило, ниже этого значения, что позволяет применять данный сорбент для концентрирования и определения As(III) в реальных объектах.

Определение As(V) и As(III) в реальных объектах. На основании полученных результатов была предложена двухколоночная система для сорбционного разделения As(V) и As(III) и последующего определения методом АЭС-ИСП. Для этого анализируемый раствор объемом 100-200 мл с pH 4,5, содержащий обе формы мышьяка, пропускают через систему двух последовательно соединенных концентрирующих патронов, содержащих по 0,1 г сорбентов ДСС и Al_2O_3 -ПГМГ, со скоростью потока раствора 1,5 мл/мин. В первом патроне происходит сорбция As(III), во втором – сорбция As(V).

Десорбцию As(III) и As(V) осуществляют раздельным пропусканием через первый патрон 10 мл 2 М HCl, через второй 10 мл 0,05 М NaOH. Содержание мышьяка в десорбирующих растворах определяют методом АЭС-ИСП.

Разработанная методика использована при определении неорганических форм мышьяка в природных водах выведенного из эксплуатации комбината «Тувакобальт». Поскольку присутствующий в природных водах As(III) достаточно

быстро окисляется, то отбор проб вод, разделение химических форм мышьяка осуществляли непосредственно на месте отбора, а концентрирующие патроны с сорбированными формами мышьяка направлялись в лабораторию, в которой осуществлялась раздельная десорбция форм мышьяка и их АЭС-ИСП определение. Результаты определения As(V) и As(III) в природных водах приведены в таблице. Правильность полученных результатов проверяли методом введено-найденно.

Таблица

Результаты определения ($x \pm t_p S/\sqrt{n}$) As(V) и As(III) в природных водах Республики Тыва
($n = 3, P = 0,95$)

Table. The results of determination of ($x \pm t_p S/\sqrt{n}$) As(V) and As(III) in the natural waters of Tyva Republic
($n = 3, P = 0,95$)

Образец	$C_{As\text{ общ}}, \text{ мг/л}$	$C_{As(V)}, \text{ мг/л}$		$C_{As(III)}, \text{ мг/л}$	
		введено	найденно	введено	найденно
У выхода из шахты	$3,31 \pm 0,06$	- 3	$3,0 \pm 0,1$ $6,1 \pm 0,2$	- 0,5	$0,30 \pm 0,04$ $0,82 \pm 0,08$
В 30 м от выхода	$3,22 \pm 0,07$	- 3	$3,1 \pm 0,1$ $6,1 \pm 0,2$	- 0,5	$0,12 \pm 0,02$ $0,60 \pm 0,05$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан метод концентрирования и разделения As(III)/As(V) с использованием двух последовательно соединенных концентрирующих патронов: первый заполнен кремнеземом с химически привитыми дисульфидными группами, второй – оксидом алюминия, модифицированным полигексаметиленгуанидином. На первом патроне происходит селективное концентрирование As(III), а не сорбируемый в этих условиях As(V) концентрируется на втором патроне. Такая двухколоночная система позволяет провести последовательное разделение и концентрирование As(V) и As(III) при одном и том же значении pH, равном 4,5. Предложенная система не уступает по своим возможностям ранее предложенным схемам.

ACKNOWLEDGMENTS:

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках научного проекта «Мониторинг состояния окружающей среды территории природных вод Тувы» (грант №23-24-10026).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The study was carried out with financial support from the Russian Science Foundation within the framework of the scientific project "Monitoring the

state of the environment in the territory of the Tuva water window" (grant No. 23-24-10026).

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА
REFERENCES

1. Mandal B.K., Suzuki K.T. Arsenic round the world: a review. *Talanta*. 2022. V. 58. P. 201–235. DOI: 10.1016/S0039-9140(02)00268-0.
2. Schlesinger W.H., Klein E.M., Vengosh A. The Global Biogeochemical Cycle of Arsenic. *Global Biogeochem. Cycles*. 2022. V. 36. N 11. P. 1–26. DOI: 10.1029/2022GB007515.
3. Akter K.F., Owens G., Davey D.E., Naidu R. Arsenic speciation and toxicity in biological systems, in: *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*. V. 184. New York: Springer. 2005. P. 97–149. DOI: 10.1007/0-387-27565-7_3.
4. Schleich C.M., Gattepaille L.M., Engstrom K., Vahter M., Jakobsson M., Broberg K. Human adaptation to arsenic-rich environments. *Mol. Biol. Evol.* 2015. V. 32. N 6. P. 1544–1555. DOI: 10.1093/molbev/msv046.
5. Pimparkar B.D., Bhawe A. Arsenicosis: review of recent advances. *J. Assoc. Physicians India*. 2010. V. 58. N 10. P. 617–629.
6. Narukawa T., Chiba K., Sinaviwat S., Feldmann J. A rapid monitoring method for inorganic arsenic in rice flour using reversed phase-high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Chromatogr. A*. 2017. V. 1479. P. 129–136. DOI: 10.1016/j.chroma.2016.12.001.
7. Son S.H., Lee W.B., Kim D., Lee Y., Nam S.H. An alternative analytical method for determining arsenic species in rice by using ion chromatography and inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Food Chem.* 2019. V. 270. P. 353–358. DOI: 10.1016/j.foodchem.2018.07.066.
8. Lin Y., Sun Y., Wang X., Chen S., Wu Y., Fu F. A universal method for the speciation analysis of arsenic in various sea-

- food based on microwave-assisted extraction and ion chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry. *Microchem. J.* 2020. V. 159. ID. 105592. DOI: 10.1016/j.microc.2020.105592.
9. **Komorowicz I., Hanć A., Lorenc W., Baralkiewicz D., Falandysz J., Wang Y.** Arsenic speciation in mushrooms using dimensional chromatography coupled to ICP-MS detector. *Chemosphere.* 2019. V. 233. P. 223–233. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.05.130.
 10. **He M., Huang L.J., Zhao B.S., Chen B.B., Hu B.** Advanced functional materials in solid phase extraction for ICP-MS determination of trace elements and their species - a review. *Anal. Chim. Acta.* 2017. V. 973. P. 1–24. DOI: 10.1016/j.aca.2017.03.047.
 11. **Abbaszadeh A., Tadjarodi A.** Speciation analysis of inorganic arsenic in food and water samples by electrothermal atomic absorption spectrometry after magnetic solid phase extraction by a novel MOF-199/modified magnetite nanoparticle composite. *RSC Adv.* 2016. V. 6. N 114. P. 113727–113736. DOI: 10.1039/C6RA21819A.
 12. **Zhao L.Y., Zhu Q.Y., Mao L., Chen Y.J., Lian H.Z., Hu X.** Preparation of thiol- and amine-bifunctionalized hybrid monolithic column via "one-pot" and applications in speciation of inorganic arsenic. *Talanta.* 2019. V. 192. P. 339–346. DOI: 10.1016/j.talanta.2018.09.064.
 13. **Peng H.Y., Zhang N., He M., Chen B.B., Hu B.** 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. *Talanta.* 2015. V. 131. P. 266–272. DOI: 10.1016/j.talanta.2014.07.054.
 14. **Baranik A., Gagor A., Queralt I., Margui E., Sitko R., Zawisza B.** Determination and speciation of ultratrace arsenic and chromium species using aluminium oxide supported on graphene oxide. *Talanta.* 2018. V. 185. P. 264–274. DOI: 10.1016/j.talanta.2018.03.090.
 15. **Yang Y., He M., Chen B., Hu B.** The amino - functionalized magnetic graphene oxide combined with graphite furnace atomic absorption spectrometry for determination of trace inorganic arsenic species in water samples. *Talanta.* 2021. V. 232. ID 122425. DOI: 10.1016/j.talanta.2021.122425.
 16. **Tolkou A.K., Kyzas G.Z., Katsoyiannis I.A.** Arsenic(III) and Arsenic(V) Removal from Water Sources by Molecularly Imprinted Polymers (MIPs): A Mini Review of Recent Developments. *Sustainability.* 2022. V. 14. N 9. P. 5222. DOI: 10.3390/su14095222.
 17. **Losev V.N., Didukh-Shadrina S.L., Orobyeva A.S., Metelitsa S.I., Borodina E.V., Ondar U.V., Nesterenko P.N., Maznyak N.V.** A new method for highly efficient separation and determination of arsenic species in natural water using silica modified with polyamines. *Analyt. Chim. Acta.* 2021. V. 1178. P. 354–369. DOI: 10.1016/j.aca.2021.338824.
 18. **Земскова Л.А., Войт А.В., Шлык Д.Х., Баринов Н.Н.** Углеродные волокна, модифицированные оксидами переходных металлов, для удаления из растворов мышьяка (V). *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 9. С. 31–37. DOI: 10.6060/tcct.20165909.8y.
Zemskova L.A., Voit A.V., Shlyk D.H., Barinov N.N. Carbon fibers modified with transition metal oxides for As (V) removal from solutions. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2016. V. 59. N 9. P. 31–37 (in Russian). DOI: 10.6060/tcct.20165909.8y.
 19. **Чукин Г.Д.** Строение оксида алюминия и катализаторов гидрообессеривания. Механизмы реакций. М.: Паладин, ООО «Принта». 2010. 288 с.
Chukin G.D. Structure of aluminum oxide and hydrodesulfurization catalysts. Mechanisms of reactions. M.: Paladin, «Printa». 2010. 288 p. (in Russian).
 20. **Islam M.A., Morton D.W., Johnson B.B., Pramanik B.K., Mainali B., Angove M.J.** Metal ion and contaminant sorption onto aluminium oxide-based materials: a review and future research. *J. Envir. Chem. Eng.* 2018. V. 59. N 9. P. 6853–6869. DOI: 10.1016/j.jece.2018.10.045.
 21. **Писарева А.С., Тихомирова Т.И.** Сорбция синтетического анионного красителя "Амарант" из водного раствора на гидрофобизированном кремнеземе и оксиде алюминия. *Журн. физ. химии.* 2019. Т. 93. № 3. С. 420–423. DOI: 10.1134/S0044453719030142.
Pisareva A.S., Tikhomirova T.I. Sorption of Synthetic Anionic Amaranth Dye from an Aqueous Solution on Hydrophobized Silica and Alumina. *Rus. J. Phys. Chem. A.* 2019. V. 93. N 3. P. 534–537. DOI: 10.1134/S0036024419030142.
 22. **Tikhomirova T.I., Ramazanov G.R., Apyari V.V.** A hybrid sorption – Spectrometric method for determination of synthetic anionic dyes in foodstuffs. *Food Chem.* 2017. N 221. P. 351–355. DOI: 10.1016/j.foodchem.2016.10.042.
 23. **Дидух-Шадрина С.Л., Буйко О.В., Лосев В.Н., Чаш-оол Н.Н.** Концентрирование и определение синтетического пищевого красителя Зеленый прочный FCF (E143) с использованием аминированного оксида алюминия. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2023. Т. 66. Вып. 3. С. 27–35. DOI: 10.6060/ivkkt.20236603.6714.
Didukh-Shadrina S.L., Buyko O.V., Losev V.N., Chash-ool N.N. Preconcentration and determination of synthetic food dye Fast Green FCF (E143) using aminated alumina. *Chem-ChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 3. P. 27–35. DOI: 10.6060/ivkkt.20236603.6714.
 24. ГОСТ Р ИСО 5725-2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. М.: ИПК Изд-во стандартов. 2002.
GOST (State Standard) R 5725-2002. Accuracy (correctness and precision) of measurement methods and results. M.: IPK Izd-vo standartov. 2002. (in Russian).
 25. **Дидух С.Л., Лосев В.Н.** Сорбционно-фотометрическое и тест-определение меди в водных средах с применением модифицированных полигексаметиленгуанидином и батокупроинди-сульфоокислотой неорганических оксидов. *Аналитика и контроль.* 2017. Т. 21. Вып. 1. С. 49–56. DOI: 10.15826/analitika.2017.21.1.005.
Didukh S.L., Losev V.N. Adsorption-photometric and test-determination of copper in aqueous media using the oxides modified with polyhexamethylene guanidine and bathocuproinedisulfonic acid. *Analitika Kontrol.* 2017. V. 21. N 1. P. 49–56 (in Russian). DOI: 10.15826/analitika.2017.21.1.005.
 26. **Losev V.N., Borodina E.V., Buyko O.V., Samoilo A.S., El-suf'ev E.V., Li M.** Highly selective adsorbents based on silica gel chemically modified with sulfur-containing groups of arched structure for preconcentration and determination of palladium(II) in products of processing of sulfide copper-nickel ore. *Microchem. J.* 2023. V. 195. ID 109452. DOI: 10.1016/j.microc.2023.109452.

Поступила в редакцию (Received) 13.11.2023

Принята к опубликованию (Accepted) 13.12.2023