

EDN: OCOVAA

УДК 543.054:543.423:546.23

Preconcentration of Se(IV) with Silica Gel Chemically Modified with Sulfur-Containing Groups

Svetlana L. Didukh-Shadrina^{*a}, Anastasya S. Orobyeva^a,
Vladimir N. Losev^a and Evgeniy V. Elsuf'ev^b

^aSiberian Federal University

Krasnoyarsk, Russian Federation

^bInstitute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS

Krasnoyarsk, Russian Federation

Received 20.06.2022, received in revised form 08.12.2022, accepted 25.01.2023

Abstract. Adsorbents based on silica gel with grafted sulfur-containing groups of various nature were proposed for preconcentrating Se(IV). The quantitative extraction of Se(IV) is achieved in the range of 0.5 M HCl – pH 7 by silica gel with thiol and tetrasulfide groups and pH 1–4 by silica gel with dithiocarbamate and thiourea groups with a sorption equilibrium time not exceeding 5 min. In the studied ranges of acidity, there is no sorption of Se(VI) on MPS, MFS, and TSS adsorbents, which makes it possible to separate Se(IV) and Se(VI) using these sorbents. The adsorption capacity for Se(IV) is 0.11; 0.035 and 0.087 mmol/g for MPS, MFS and TSS, respectively.

Keywords: selenium(IV), silica gel, sulfur-containing groups, adsorption, preconcentration.

Acknowledgments: The research was funded by RFBR, Krasnoyarsk Territory and Krasnoyarsk Regional Fund of Science, project number 20–43–240006.

Citation: Didukh-Shadrina, S.L., Orobyeva, A.S., Losev, V.N., Elsuf'ev, E. V. Preconcentration of Se(IV) with silica gel chemically modified with sulfur-containing groups. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2023, 16(1), 78–86. EDN: OCOVAA



Концентрирование Se(IV) силикагелем, химически модифицированным серосодержащими группами

С. Л. Дидух-Шадрина^{а*}, А. С. Оробьёва^а,
В. Н. Лосев^а, Е. В. Елсуфьев^б

^аСибирский федеральный университет
Российская Федерация, Красноярск

^бИнститут химии и химической технологии СО РАН
Российская Федерация, Красноярск

Аннотация. Для концентрирования Se(IV) предложены сорбенты на основе силикагеля с привитыми серосодержащими группами различной природы. Количественное извлечение Se(IV) достигается в диапазоне 0,5 М HCl – pH 7 силикагелем с тиольными и тетрасульфидными группами и pH 1–4 силикагелем с дитиокарбаминатными и тиомочевинными группами с временем установления сорбционного равновесия, не превышающим 5 мин. В исследованных диапазонах кислотности на сорбентах МПС, МФС и ТСС отсутствует сорбция Se(VI), что позволяет осуществить разделение Se(IV) и Se(VI) с использованием данных сорбентов. Сорбционная емкость по Se(IV) составляет 0,11; 0,035 и 0,087 ммоль/г для МПС, МФС и ТСС соответственно. Изотермы сорбции удовлетворительно описываются моделью Ленгмюра.

Ключевые слова: селен(IV), силикагель, серосодержащие группы, сорбция.

Благодарности. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ, Правительства Красноярского края и Красноярского краевого фонда науки в рамках научного проекта № 20–43–240006.

Цитирование: Дидух-Шадрина, С.Л., Оробьёва, А.С., Лосев, В.Н., Елсуфьев, Е. В. Концентрирование Se(IV) силикагелем, химически модифицированным серосодержащими группами. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2023, 16(1). С. 78–86. EDN: OCOVAA

Селен является элементом, оказывающим благоприятное воздействие на здоровье человека: снижает риск сердечно-сосудистых заболеваний и рака; однако его избыточное потребление может привести к отравлению, алопеции и/или нарушению неврологического поведения человека [1, 2]. В природных объектах селен находится как в органических, так и в неорганических формах, последние более токсичны. Неорганические формы Se(IV) и Se(VI) являются доминирующими формами в природной воде [3, 4]. Соединения Se(IV) (селенит-ион SeO_3^{2-}) из-за его высокой растворимости в водной матрице, биодоступности и способности образовывать устойчивые комплексы с серосодержащими ферментами оказывают наибольшее негативное воздействие на живые организмы по сравнению с Se(VI) [5]. Поэтому разделение и определение химических форм селена так же важно, как и определение его общего содержания.

Несмотря на то, что современные аналитические инструментальные методы позволяют определять микро- и нанодержания химических элементов, проблема определения низких концентраций селена спектроскопическими методами остается сложной задачей в силу наложения эмиссионных линий сопутствующих элементов в методе АЭС-ИСП или образования полиатомных интерференций с плазмообразующим газом в методе МС-ИСП [6]. Кроме того, без соответствующих методов разделения невозможно определить различные формы селена.

Для разделения и последующего определения химических форм селена наиболее перспективно использование сорбционного метода. Для концентрирования Se(IV) и его последующего определения спектроскопическими методами предложены сорбенты с комплексобразующими функциональными группами, например, амберлит XAD-4 с привитым 2,3-диаминонафталином [7], магнитный сорбент $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{полианилин}$ [8], TiO_2 , модифицированный димеркаптоянтарной кислотой [9], кремнезем, химически модифицированный тиольными группами [10] и 2,6-диамино-4-фенил-1,3,5-триазином [11]. Сорбенты с серосодержащими функциональными группами взаимодействуют с элементами, имеющими высокое сродство к сере и склонными к образованию сульфидов, например Se(IV), что позволяет использовать их для концентрирования и отделения Se(IV) от матричных компонентов.

В качестве сорбентов для концентрирования и отделения Se(IV) от Se(VI) в данной работе предложены кремнеземы, химически модифицированные серосодержащими группами различной природы: тиомочевинными (АПТМС), тиольными (МПС, МФС), дитиокарбаминатными (ДТКС) и тетрасульфидными группами ароматической структуры (ТСС).

Экспериментальная часть

Реагенты. Исходный раствор Se(IV) концентрацией 0,1 г/л готовили из ГСО № 7779–2000. Раствор Se(VI) концентрацией 0,1 г/л готовили из коммерческого препарата селеновой кислоты (Вектон, Россия). Растворы с меньшими концентрациями селена готовили разбавлением исходных растворов в дистиллированной воде в день проведения эксперимента. Для синтеза сорбентов использовали γ -аминопропилтриэтоксисилан, γ -(триэтоксисилан)пропилизоцианат, 4-аминотиофенол, сероуглерод фирмы Aldrich.

В качестве матрицы для синтеза сорбентов использовали силикагель марки Silica gel 60 фирмы Merck (фракция 0,1–0,16 мм, удельная поверхность 270 м²/г, средний диаметр пор ~ 12 нм)

Для создания необходимого значения pH использовали HCl, NaOH квалификации ос.ч. и ацетатный буферный раствор (pH 4,0–6,5).

Аппаратура. Контроль за распределением селена между фазами проводили по анализу водной фазы методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на приборе iCAP 6500 (Thermo Scientific, США) на длине волны 196,028 нм. Спектры диффузного отражения (СДО) сорбентов в диапазоне 380–720 нм регистрировали на спектрофотокориметре Пульсар (НПО «Химвавтоматика», Россия). Спектры приведены в координатах функция Гуревича-Кубелки-Мунка $F(R) = (1-R)^2/2R$ – длина волны, нм. Ионномер Seven Easy S 20 (Mettler-Toledo, Испания) с комбинированным электродом In Lab Expert Pro использован для контроля pH растворов.

Методика эксперимента. Сорбенты МПС, АПТМС, ТСС синтезированы по методикам [12–14]. Синтез ДТКС проводили обработкой аминопропилсиликагеля сероуглеродом по методике [14].

МФС получали по способу, аналогичному опубликованному в [15], по реакции взаимодействия γ -(триэтоксисилан)пропилизотиоцианата с 4-аминотиофенолом.

Сорбцию химических форм селена изучали в статическом и динамическом режимах. В статическом режиме в пробирки с притертой пробкой вводили 1 мкг Se(VI) или Se(IV), в виде раствора в 0,1 М HCl, добавляли HCl или NaOH для создания необходимого значения pH и воду до 10 мл. Вносили 0,1 г сорбента (МПС, АПТМС, ДТКС, МФС или ТСС), пробирки закрывали пробкой и перемешивали в течение 1–20 мин. Раствор декантировали и определяли в нем содержание селена методом АЭС-ИСП.

Для анализа экспериментальных изотерм адсорбции Se(IV) использовали модели Ленгмюра и Фрейндлиха. Модель Ленгмюра описывается уравнением:

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

где C_e – равновесная концентрация селена (ммоль/л); q_e – количество адсорбированного селена в состоянии равновесия (ммоль/г); q_{\max} – максимальная адсорбционная емкость по селену (ммоль/г), K_L – константа равновесия Ленгмюра (л/ммоль). Равновесный параметр изотермы Ленгмюра рассчитывали по формуле:

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

где C_0 – исходная концентрация селена (ммоль/л). Значение R_L указывает на природу адсорбции: неблагоприятный, если $R_L > 1$, благоприятный, если $0 < R_L < 1$, и необратимый, если $R_L = 0$.

Модель Фрейндлиха предполагает, что адсорбция происходит на энергетически неоднородных центрах и описывается линейным уравнением:

$$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln K_F,$$

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

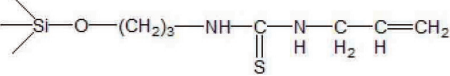
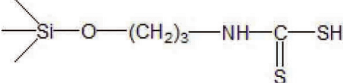
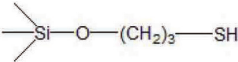
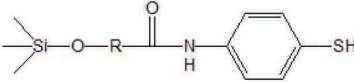
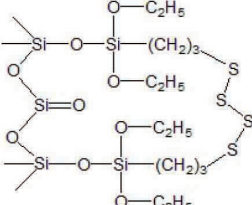
Результаты и их обсуждение

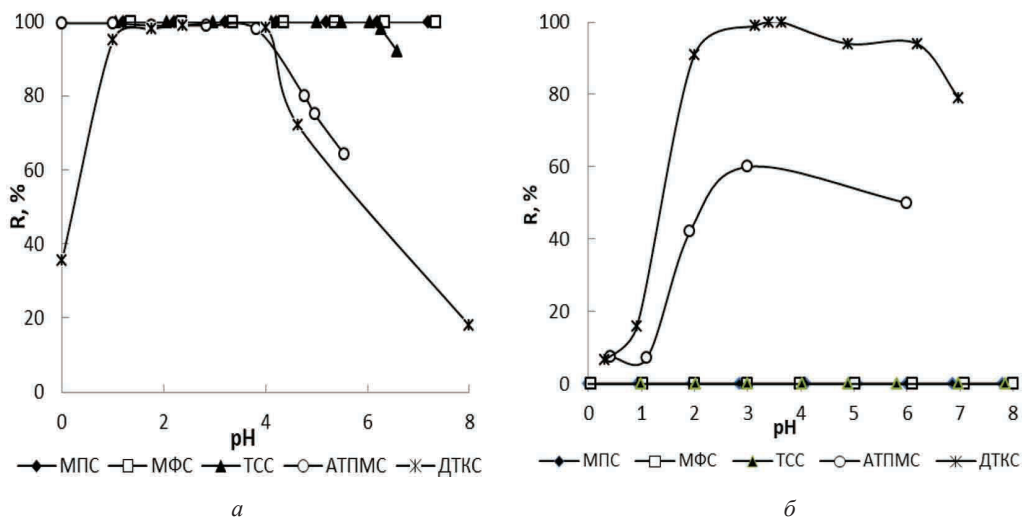
Кремнеземы, химически модифицированные серосодержащими группами (табл. 1), извлекают Se(IV) из водных растворов в широком диапазоне pH (рис. 1а). Сорбенты с тиольными (МПС и МФС) и тетрасульфидными (ТСС) группами являются наиболее эффективными для извлечения Se(IV). Они количественно ($R \geq 99\%$) извлекают Se(IV) из растворов в диапазоне 0,5 М HCl – pH 7. Для сорбентов ДТКС и АПТМС количественное извлечение Se(IV) наблюдается в более узком диапазоне pH 1–4 и pH 1–5 соответственно. Время установления сорбционного равновесия при извлечении Se(IV) не зависит от природы сорбента и не превышает 5 мин.

При концентрировании Se(IV) сорбентами МПС, ТСС и ДТКС происходило их окрашивание в оранжевый цвет. Спектры диффузного отражения представляют собой ниспадающие кривые со слабо выраженными максимумами 500–510 нм (рис. 2). При хранении сорбентов МПС, ТСС с адсорбированным Se(IV) в течение 24 часов интенсивность окраски увеличивается и переходит

Таблица 1. Функционализированные кремнеземы с серосодержащими группами

Table 1. Functionalized silicas with sulfur-containing groups

Сорбент	Функциональная группа	Структура функциональной группы	Концентрация привитых групп, ммоль/г
АПТМС	N-аллил-N'-пропилтиомочевина		0,30
ДТКС	Дитиокарбаматная		0,16
МПС	Меркаптопропильная		0,51
МФС	Меркаптофенильная		0,10
ТСС	Тетрасульфидная		0,43

Рис. 1. Влияние pH на степень извлечения Se(IV) (а) и Se(VI) (б) серосодержащими сорбентами: $m_{\text{сорбента}} = 0,1 \text{ г}$, $C_{(\text{Se})} = 0,1 \text{ мкг/мл}$, $V_{\text{р-ра}} = 10 \text{ мл}$ Fig. 1. Extraction of Se(IV) and Se(VI) by silicas chemically modified with sulfur-containing groups vs. pH: $m_{\text{adsorbent}} = 0,1 \text{ g}$, $C_{(\text{Se})} = 0.1 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$, $V_{\text{sol}} = 10 \text{ mL}$

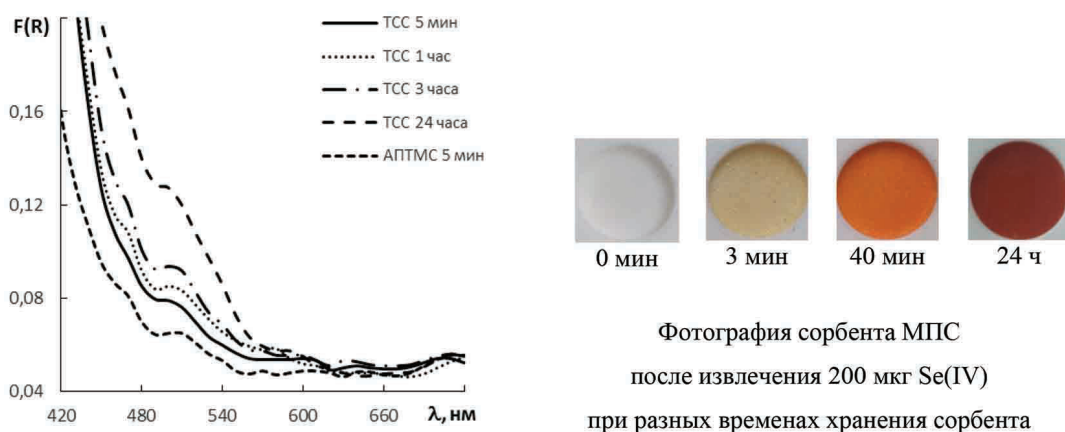


Рис. 2 Спектры диффузного отражения сорбентов ТСС при разных временах хранения: $m_{\text{сорбента}} = 0,1$ г, $C_{\text{Se}} = 10$ мкг/0,1 г, pH 1

Fig. 2. Diffuse reflectance spectra of the TSS adsorbent after Se(IV) loading vs. storage time. $m_{\text{TSS}} = 0.1$ g, $C_{\text{Se}} = 10 \mu\text{g mL}^{-1}$, $V = 10$ mL, pH 1

в красный цвет (рис. 2). Интенсивность окраски возрастает и при увеличении концентрации Se(IV) на поверхности сорбентов. Аналогичные эффекты появления и усиления окраски сорбентов после сорбции Se(IV) наблюдались авторами работ [16, 17] на фильтровальных дисках на основе 3-меркаптопропилфункционализированного силикагеля и тиолированных мембран яичной скорлупы. Интенсивность окраски сорбента ТСС с сорбированным Se(IV) выше, чем МПС при одинаковой концентрации селена на их поверхности, а окраска сорбента ДТКС после сорбции Se(IV) не изменяется с течением времени.

Окрашивания поверхности сорбентов МФС и АПТМС после адсорбции Se(IV) не наблюдалось, что может быть связано с меньшей восстановительной способностью тиомочевинной группы сорбента АПТМС и тиольной группы бензольного кольца сорбента МФС из-за ее пониженной нуклеофильности по сравнению с восстановительной способностью алифатических тиолов [18].

Сорбенты ТСС, МПС, МФС не извлекают Se(VI) во всем изученном диапазоне pH (рис. 16). Кремнеземы с тиомочевинными и дитиокарбаминатными группами извлекают Se(VI) уже при $\text{pH} > 1$, что, вероятно, связано с наличием в их составе NH-групп, протонированных в кислых средах, и сорбции селенат-иона по анионообменному механизму.

Таким образом, применение сорбентов ТСС, МПС, МФС позволяет осуществить количественное отделение Se(IV) от Se(VI).

Сорбционная емкость, определенная из горизонтальных участков изотерм сорбции, составила 110 мкмоль/г для МПС, 35 мкмоль/г для МФС и 87 мкмоль/г для ТСС (рис. 3).

Сравнение количества сорбированного Se(IV) с поверхностной концентрацией меркаптофенильных групп (табл. 1) свидетельствует об образовании на поверхности адсорбента МФС комплексов стехиометрии Se(IV): L ~ 1:3. Комплексы аналогичной стехиометрии образуются в слабокислых растворах при взаимодействии Se(IV) с тиогликолевой кислотой и ее производными [19], а также с 2,3-диметил-1-фенил-5-пиразолинтионом (тиопирином) [20].

Образованию координационно-насыщенных (по привитому лиганду) поверхностных комплексных соединений элементов препятствует жесткое закрепление функциональных

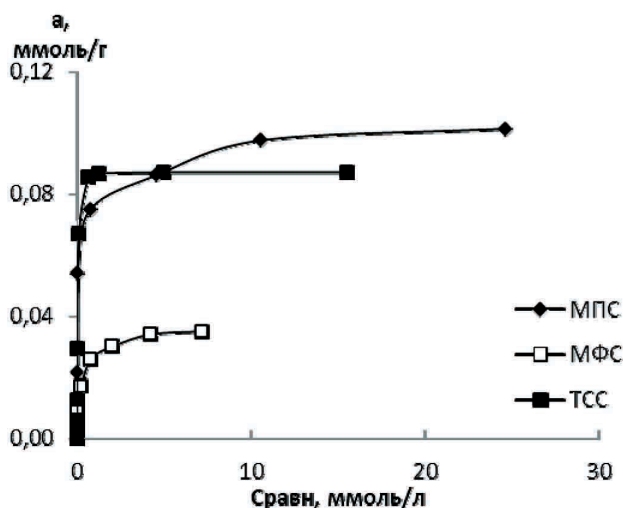


Рис. 3. Изотермы сорбции Se(IV) сорбентами МПС, МФС и ТСС: $t_{\text{сорб}}=5$ мин; pH 5

Fig. 3. Adsorption isotherms of Se(IV) by MPS, MPhS, TSS adsorbents: $t_{\text{adsorp}}=5$ min; pH 5

групп на поверхности кремнезема. Исходя из октаэдрического строения комплексов Se(IV), максимально возможное число координированных меркаптофенильных лигандов, ковалентно закрепленных на поверхности кремнезема, вероятно, ограничено тремя в случае граневого или реберного изомера комплекса $[\text{Se}(\text{MFC})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$.

В то же время для сорбентов МПС и ТСС наблюдается меньшая адсорбционная способность, которую следовало ожидать из данных количества функциональных групп, по отношению к Se(IV), что, вероятно, связано с протеканием окислительно-восстановительных процессов на поверхности сорбентов [12, 13, 16], приводящих к восстановлению Se(IV) до Se(0) и окислению поверхностных серосодержащих групп. Аналогичное соотношение между количеством адсорбированного селена и поверхностной концентрацией функциональных групп (~1:6) также наблюдалось при концентрировании Se(IV) дисками, модифицированными меркаптогруппами [16, 21].

Экспериментальные изотермы сорбции проверены на соответствие моделям сорбции Ленгмюра и Фрейндлиха (табл. 2). Значения коэффициентов корреляции и расчетной максимальной сорбционной емкости свидетельствуют о лучшем соответствии сорбции модели Ленгмюра, т.е. адсорбция происходит в виде монослоя на однородных по энергии центрах. Константа адсорбционного равновесия Ленгмюра имеет значения для всех трех сорбентов $\gg 1$, что связано с полным заполнением поверхности сорбентов адсорбатом. Для сорбента ТСС значение K_L в 20 раз выше, чем для сорбентов МПС и МФС, что свидетельствует о более высокой энергии взаимодействия Se(IV) с тетрасульфидными функциональными группами.

Коэффициент распределения, рассчитанный на участке изотерм сорбции, относящихся к области Генри, для сорбента ТСС имеет максимальное значение и составляет $1,4 \cdot 10^5$, для МПС – $0,7 \cdot 10^4$, для МФС – $1,5 \cdot 10^4$.

Таким образом, кремнеземы, химически модифицированные серосодержащими тиольными или тетрасульфидными группами, могут использоваться для количественного отделения Se(IV) от Se(VI) в широком диапазоне pH.

Таблица 2. Параметры сорбции Se(IV) по моделям Ленгмюра и Фрейндлиха

Table 2. Langmuir and Freundlich model constants for Se(IV) adsorption

Характеристика	Сорбент		
	МПС	МФС	ТСС
$a_{\text{эксц}}$, ммоль/г	0,110	0,035	0,087
Модель Ленгмюра			
Γ_{max} , ммоль/г	0,101	0,036	0,087
K_L , л/ммоль	5,19	6,44	140
R_L	0,933–0,007	0,87–0,03	0,185–0,0004
R^2	0,99	0,997	1,00
Модель Фрейндлиха			
Γ_{max} , ммоль/г	0,052	0,069	0,076
n	2,73	3,37	4,59
$1/n$	0,370	0,433	0,218
R^2	0,71	0,71	0,84

Список литературы / References

- [1] Lin T. S. Inorganic selenium speciation in groundwaters by solid phase extraction on Dowex 1X2. *J. Hazard Mater* 2007. 149. 80–85.
- [2] Combs G. F. Jr, Clark L. C., Turnbull B. W. An analysis of cancer prevention by selenium. *Biofactors* 2001. 14(1–4). 153–159.
- [3] Gomez-Ariza J.L., Pozas J. A., Giraldez I., Morales E. Use of solid phase extraction for speciation of selenium compounds in aqueous environmental samples. *Analyst* 1999. 124. 75–78.
- [4] Das D., Gupta U., Das A. K. Recent developments in solid phase extraction in elemental speciation of environmental samples with special reference to aqueous solutions. *Trac. Trends Anal. Chem* 2012. 38. 163–171.
- [5] Sharma V.K., McDonald T.J., Sohn M., Anquandah G. A.K., Pettine M., Zboril R. Biogeochemistry of selenium. A review. *Environ. Chem. Lett.* 2014. 13(1). 49–58.
- [6] Иваненко Н. Б., Соловьев Н. Д., Иваненко А. А., Москвин Л. Н. Определение химических форм микроэлементов в биологических объектах. *Аналитика и контроль* 2012. Т. 16(2). С. 108–133 [N. B. Ivanenko, N. D. Solovyev, A. A. Ivanenko, L. N. Moskvina. Trace element speciation analysis of biological media. *Analytica i kontrol'* 2012. 16(2). 108–133. (In Russ.)]
- [7] Depecker G., Branger C., Margaillan A., Pigot T., Blanc S., Robert-Peillard F., Coulomb B., Boudenne J.-L. Synthesis and applications of XAD-4-DAN chelate resin for the separation and determination of Se(IV). *Reactive and Functional Polymers* 2009. 69(12). 877–883.
- [8] He M., Su S., Chen B., Hu B. Simultaneous speciation of inorganic selenium and tellurium in environmental water samples by polyaniline functionalized magnetic solid phase extraction coupled with ICP-MS detection. *Talanta* 2019. Ar. № 120314.
- [9] Huang C., Hu B., He M., Duan J. Organic and inorganic selenium speciation in environmental and biological samples by nanometer-sized materials packed dual-column separation/preconcentration on-line coupled with ICP-MS. *Journal of Mass Spectrometry* 2008. 43(3). 336–345.

[10] Herrero Latorre C., Barciela García J., García Martín S., Peña Crecente R. M. Solid phase extraction for the speciation and preconcentration of inorganic selenium in water samples: A review. *Analytica Chimica Acta* 2013. 804. 37–49.

[11] Mendil D., Demirci Z., Uluozlu O. D., Tuzen M., Soylak M. A new separation and preconcentration method for selenium in some foods using modified silica gel with 2,6-diamino-4-phenyl-1,3,5-triazine. *Food Chemistry* 2017. 221. 1394–1399.

[12] Venkatesan K. A., Srinivasan T. G., Rao P. R. V. Cobalt-extraction studies on dithiocarbamate grafted on silica gel surface. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2001. 180. 227–284

[13] Meeks N. D., Rankin S., Bhattacharyya D. Sulfur-functionalization of porous silica particles and application to mercury vapor sorption. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2010. 49. 4687–4693

[14] Лосев В. Н., Буйко Е. В., Елсуфьев Е. В., Белоусов О. В., Трофимчук А. К. Определение платины и рения в катализаторе на основе оксида алюминия с использованием кремнезема, химически модифицированного N-аллил-N'-пропилтиомочевинной. *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2005. 71(2). 17–19 [Losev V. N., Buyko E. V., Elsufiev E. V., Belousov O. V., Trofimchuk A. K. Determination of platinum and rhenium in an alumina catalyst using silica chemically modified with N-allyl-N'-propylthiourea. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*. 2005. 71(2). 17–19 (In Russ.)]

[15] Trofimchuk A. K., Losev V. N., Parfenova V. V., Elsuf'ev E. V., Gudyma N. V. Preconcentration and determination of precious metals using silica gel chemically modified with products of interaction of o- or p-aminotiophenols with γ -(triethoxysilane)propylisocyanate. *Methods and Objects of Chemical Analysis*. 2020. 15(2). 53–65.

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

[17] Yang T., Chen M.-L., Hu X.-W., Wang Z.-W., Wang J.-H., Dasgupta P. K. Thiolated eggshell membranes sorb and speciate inorganic selenium. *The Analyst* 2011. 136(1). 83–89.

[18] Dereven'kov I. A., Molodtsov P. A., Makarov S. V. Kinetic and mechanistic studies of the first step of the reaction between thiols and selenite. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* 2020. 131(2). 555–566.

[19] Назаренко И. И., Ермаков А. Н. Аналитическая химия селена и теллура. М., Наука, 1971. 251 [Nazarenko I. I., Ermakov A. N. Analytical chemistry of selenium and tellurium. Moscow, Nauka, 1971. 251 (In Russ.)] (In Russ.)

[20] Sahin F. Selective pre-concentration of selenite from aqueous samples using mercapto-silica. *Talanta* 2003. 60(5). 1003–1009.