



УКРАЇНА

(19) UA (11) 65418 (13) U  
(51) МПК  
G01N 31/22 (2006.01)ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИОПИС  
ДО ПАТЕНТУ  
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під  
відповідальність  
власника  
патенту

## (54) СПОСІБ ВИЗНАЧЕННЯ ЗАЛІЗА (III)

1

2

(21) u201104574

(22) 14.04.2011

(24) 12.12.2011

(46) 12.12.2011, Бюл. № 23, 2011 р.

(72) ТРОХИМЧУК АНАТОЛІЙ КОСТЯНТИНОВИЧ,  
ЦИГАНОВИЧ ОЛЕНА АНАТОЛІЇВНА, ШКОДА ІРИ-  
НА МИХАЙЛІВНА, ГРИЦЬКІВ АНДРІЙ ЯРОСЛА-  
ВОВИЧ(73) ІНСТИТУТ БІОКОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ ІМ. Ф.Д. ОВ-  
ЧАРЕНКА НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРА-  
ЇНИ

(57) Спосіб визначення заліза (III) у водних розчи-

нах, що включає приготування сорбенту модифікацією силікагелю, вилучення заліза з розчину сорбентом з утворенням на його поверхні забарвленої комплексної сполуки заліза та подальшу оцінку інтенсивності забарвлення поверхневого комплексу, який **відрізняється** тим, що силікагель послідовно обробляють полігексаметиленгуанідин хлоридом й 7-йод-8-оксихінолін-5-сульфо кислотою, а інтенсивність забарвлення сполуки заліза (III) з 7-йод-8-оксихінолін-5-сульфо кислотою оцінюють за коефіцієнтом дифузного відбиття при 610 нм.

Корисна модель належить до аналітичної хімії, зокрема, до комбінованих сорбційних методів визначення заліза в розчинах, і може бути використана для аналітичного контролю показників вмісту заліза у природних водах, а також у промислових стоках різних виробництв.

Залізо (III) є одним з металів, вміст якого підлягає обов'язковому контролю в об'єктах навколишнього середовища. ГДК Fe(III) в питній воді складає 0,2 мг/л. Для визначення заліза в різноманітних об'єктах широко застосовується фотометричний метод. Серед великої кількості реагентів слід відмітити роданід-іони [А.К. Бабко, І.В. Пятницький "Количественный анализ", М. 1968, с. 494], які утворюють з іонами Fe(III) ряд комплексів, що мають червоне забарвлення. Роданідна реакція є достатньо чутливою (0,05 мкг/см), але недостатньо селективною, оскільки іони Fe(III) утворюють з рядом аніонів комплекси в присутності SCN<sup>-</sup>. Визначенню заліза вказаним методом заважають іони інших металів, що утворюють з роданідом в умовах реакції забарвлені комплекси та важкорозчинні сполуки.

Підвищити чутливість визначення заліза (III) в декілька разів дозволяє поєднання екстракції з фотометричними методами [Марченко З., "Фотометрическое определение элементов", М. 1971, с. 501].

Одним з найбільш чутливих та селективних методів визначення заліза (III) є екстракційно-фотометричний аналіз з використанням 7-йод-8-

оксихінолін-5-сульфо кислоти (ферону), який дозволяє визначити його вміст від 0,5 мкг до 10 мкг в 1 см<sup>3</sup> проби [З. Хольцбехер, Л. Дивиш, М. Крал і др. «Органические реагенты в неорганическом анализе», М. 1979, с. 751]. Ферон утворює з залізом (III) розчинний у воді комплекс зеленого кольору, який використовується для фотометричного визначення заліза (молярний коефіцієнт поглинання  $4 \cdot 10^3$  при 610 нм). Комплекс, що утворюється, екстрагують ізоаміловим спиртом в присутності три-н-бутиламіну із слабокислого або водного середовища (рН 2,0-7,7). Визначенню заліза не заважають: надлишок лужних та лужноземельних металів, Al, Cr(IV), Mn, Pb, Zn, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, VO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Заважають Cr(VI), Cu, Co, Ni (можуть маскуватися ціанідом), Bi, Mo, W. Знебарвлення комплексу відбувається в присутності C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>, F<sup>-</sup>, P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>4-</sup>. Недоліком відомого способу аналізу є необхідність використання токсичних органічних сполук, а саме три-н-бутиламіну та ізоамілового спирту.

Підвищення чутливості визначення заліза досягається також шляхом попереднього сорбційного концентрування та наступного фотометричного визначення його безпосередньо в фазі сорбенту [А.Т. Пилипенко, А.В. Терлецькая, Т.А. Богословская «Определение железа в водах методом твердофазной спектрофотометрии с мембранной фильтрацией», Журнал аналит. химии. 1990. - Т.45, № 8. - С. 1624]. Сорбційно-фотометричний метод характеризується достатньо високою селективністю, простотою виконання аналізу та не потребує

(19) UA (11) 65418 (13) U

обладнання, яке має високу вартість.

Найбільш близьким за технічною суттю та ефектом, що досягається, є спосіб визначення заліза (II) у вигляді його комплексу з 4,7-диметил-1,10-фенантроліндисульфокислотою на кремнеземі, що модифікований полігексаметиленгуанідом (ПГМГ) [Заявка Рос. Фед. - № 2008140260/04, опубл. в Бюл. № 33 (ч. III), 2009 р.]. Сутність способу полягає в тому, що залізо (II) кількісно вилучається з розчину з рН 4-7 сорбентом - кремнеземом, послідовно модифікованим ПГМГ та 4,7-диметил-1,10-фенантроліндисульфокислотою. В процесі сорбції заліза (II) таким сорбентом на його поверхні утворюється забарвлений в червоний колір комплекс заліза (II) з 4,7-диметил-1,10-фенантроліндисульфокислотою, який має в спектрах дифузного відбиття (СДВ) максимум при 530 нм. Відомий спосіб дозволяє визначати залізо (II) твердофазною спектрофотометрією з нижньою межею визначення 0,02 мкг/см<sup>3</sup> (використана маса сорбенту 0,1 г).

Відомим способом можна визначати також і вміст заліза (III), однак для цього необхідно попередньо виконати відновлення Fe(III) до Fe(II), що ускладнює процес аналізу, оскільки Fe(III) є найбільш стійкою формою заліза, що знаходиться в розчинах, і для його відновлення до Fe(II) необхідно додатково обробляти розчин органічним відновником, наприклад гідроксиламіном.

Задачею корисної моделі є розробка чутливого способу безпосереднього визначення заліза (III) у розчинах, що дозволяє спростити процес аналізу залізовмісних розчинів.

Поставлена задача вирішена запропонованим способом визначення заліза (III) у водних розчинах, що включає вилучення його сорбентом з утворенням поверхневої забарвленої комплексної сполуки, подальше відокремлення адсорбатів від рідкої фази, та фотометричне визначення вмісту заліза шляхом вимірювання коефіцієнта дифузного відбиття поверхневого комплексу заліза (III). Згідно з корисною моделлю, використовують сорбент на основі силікагелю, який послідовно обробляють полігексаметиленгуанідом хлоридом (ПГМГХ) і 7-йод-8-оксихінолін-5-сульфокислотою (фероном), а вимірювання коефіцієнта дифузного відбиття комплексу заліза (III) з фероном проводять при 610 нм.

В результаті обробки силікагелю водним розчином полігексаметиленгуанідин хлориду полімер закріплюється на поверхні кремнезему завдяки утворенню водневих зв'язків між аміногрупами полімеру та поверхневими гідроксогрупами силікагелю. При наступній обробці одержаного продукту водним розчином ферону відбувається міжіонна взаємодія сульфогруп реагенту з протонованими аміногрупами ПГМГХ, що дозволяє міцно закріпити його на поверхні та одержати модифікований силікагель - сорбент SiO<sub>2</sub> - ПГМГХ - IOxH.

При використанні такого сорбенту іони заліза(III) кількісно вилучаються з розчинів з рН 3-5. В умовах статичного режиму сорбції час встановлення сорбційної рівноваги розчину заліза (III) з сорбентом складає 20 хвилин. В процесі сорбції на поверхні сорбенту утворюється забарвлений си-

ньо-зелений комплекс заліза (III) з фероном з максимумом в СДВ, що розташований при 610 нм.

Нижче наведено приклади здійснення способу, що заявляється.

В прикладі 1 описано процес одержання аналітичної форми сорбенту SiO<sub>2</sub> - ПГМГХ - IOxH. Приклади 2 і 3 підтверджують повноту вилучення одержаним сорбентом заліза (III) в статичних та динамічних умовах сорбції, яке в оптимальних умовах здійснення запропонованого способу сорбується кількісно. В прикладі 4 наведено здійснення корисної моделі для аналізу водопровідної води, а в прикладі 5 - для аналізу розчинів, що містять залізо (III) в присутності іонів Zn(II), Pb(II), Mn(II), Co(II), Ni(II) та Al(III). Залізо визначають шляхом прямого аналізу сорбенту фотометричним методом за допомогою спектроскопії дифузного відбиття. Наведені результати показують, що присутність перехідних металів та алюмінію не заважають визначенню заліза запропонованим способом.

Приклад 6 ілюструє можливість застосування способу, що пропонується, для виявлення малих кількостей заліза (III) у розчинах (0,01-0,1 мкг/см<sup>3</sup>) за синьо-зеленим забарвленням сорбенту (тест-метод).

Приклади здійснення способу аналізу, що заявляється, підтверджують його високу чутливість: в умовах пропонуваного способу залізо (III) кількісно сорбується при його вмісті у вихідному розчині 0,02-1 мкг/см<sup>3</sup>. Як у відсутності ряду металів, так і при їх значних концентраціях, залізо (III) визначається в твердій фазі фотометричним методом з достатньою точністю. Спосіб характеризується простотою й короткою тривалістю виконання аналізу, оскільки не потребує попереднього відновлення заліза; його застосування не пов'язано з використанням обладнання високої вартості та токсичних реагентів.

Запропонованим способом можна визначати також іони Fe(II) після їх окислення до Fe(III). Така операція не ускладнює процес аналізу, оскільки для цього достатньо попередньо витримати розчин, що аналізують, на повітрі.

Таким чином, задачу корисної моделі виконано з досягненням необхідного технічного результату.

Приклад 1.

В круглодонну колбу об'ємом 2 дм<sup>3</sup> вносять 10 г полігексаметиленгуанідин хлориду (товарний продукт «полісепт», Мм~10000), додають 250 см<sup>3</sup> дистильованої води та перемішують за допомогою механічної мішалки при кімнатній температурі протягом 60 хв до повного розчинення ПГМГХ. До розчину додають 100 г силікагелю (Silica Gel 60 фірми «Merck», фракція 0,1-0,2 мм, середній діаметр пор 12 нм, питома поверхня 260 м<sup>2</sup>/г) і перемішують протягом 2 годин. Одержаний продукт переносять в апарат Соксклета та відмивають від надлишку ПГМГХ дистильованою водою протягом 12 годин. Далі сушать під вакуумом за температури 80 °С за допомогою водоструминного насоса для видалення надлишку вологи.

Наважку сухого одержаного SiO<sub>2</sub>-ПГМГХ вагою 0,2 г контактують в статичних умовах протягом 20

хв з водним розчином ферону об'ємом  $25 \text{ см}^3$ . Концентрація ферону в розчині становить  $8 \cdot 10^{-5} \text{ М}$ . Після такої обробки отримують модифікований силікагель - аналітичну форму сорбенту  $\text{SiO}_2$ -ПГМГХ-ІОхін, в якому модифікована полімером поверхня силікагелю максимально заповнена фероном: ступінь його вилучення з розчину - 73 %.

#### Приклад 2.

Аналітичну форму сорбенту  $\text{SiO}_2$ -ПГМГХ-ІОхін готують, як описано в прикладі 1, і контактують з розчинами  $\text{Fe(III)}$  об'ємом  $25 \text{ см}^3$  з концентраціями заліза 0,01, 0,02, 0,5, 0,1, 0,2, 0,5 та 1  $\text{мкг/см}^3$  при рН 5 протягом 20 хв. Сорбент відділяють від рівноважного розчину декантацією або фільтруванням, вміст заліза в розчині після відокремлення сорбенту визначають методом атомно-емісійної спектроскопії з індуктивно зв'язаною плазмою (ICP) на спектрометрі "ICAP 6500 DUO", Німеччина. За результатами аналізу всіх розчинів, повнота вилучення  $\text{Fe(III)}$ , яка забезпечується сорбцією на  $\text{SiO}_2$ -ПГМГХ-ІОхін, складала 97,1 %, 96,6 %, 96,9 %, 95,7 %, 95,3 %, 95,1 % та 94,9 %, відповідно.

#### Приклад 3.

Через хроматографічну колонку з наважкою сорбенту  $\text{SiO}_2$ -ПГМГХ 0,2 г пропускають  $25 \text{ см}^3$  розчину, що містить  $8 \cdot 10^{-5} \text{ М}$  ферону, промивають водою. Через одержану аналітичну форму сорбенту пропускають  $25 \text{ см}^3$  розчину з вмістом заліза (III)  $0,2 \text{ мкг/см}^3$  при рН 5 (швидкість пропускання складає  $2 \text{ см}^3/\text{хв}$ ). Аналіз рівноважного розчину проводять, як вказано в прикладі 2. Ступінь сорбції  $\text{Fe(III)}$  складає 97,5 %.

#### Приклад 4.

Спочатку готують дані для побудовання калібрувального графіка: готують ряд розчинів заліза (III) об'ємом  $25 \text{ см}^3$  з вмістом заліза від 0,01 до 1,0  $\text{мкг/см}^3$  та проводять процес сорбції, як описано в прикладі 2. Після відділення рівноважних розчинів від адсорбатів з останніх знімають спектри дифузного відбиття за допомогою спектрофотометра Perkin-Elmer Lambda Bio 35 з інтегруючою сферою Labsphere RSA-PR-20 в ультрафіолетовій та видимій областях спектра. Між інтенсивністю смуг в спектрах і вмістом заліза в зразках сорбенту при

довжині хвилі  $\lambda=610 \text{ нм}$  існує пропорційна залежність, яка описується рівнянням  $F(R)=13,795C_{\text{Fe}} + 0,3598$ , де  $F(R)$  - функція Кубелки-Мунка,  $Q_{\text{Fe}}$  - вміст заліза,  $\text{мкг/см}^3$ . Ця залежність лежить в основі калібрувального графіка для значень  $m_{\text{Fe}}^k$  - 0,5-25  $\text{мкг/0,2 г сорбенту}$ , де  $m_{\text{Fe}}^k$  - вміст заліза в твердій фазі,  $\text{мкг}$ .

Для визначення вмісту заліза у водопровідній воді, пробу води з рМ=5,6 об'ємом  $50 \text{ см}^3$ , витриману протягом 2 годин на повітрі для окиснення  $\text{Fe(II)}$  до  $\text{Fe(III)}$ , контактують з 0,2 г сорбенту  $\text{SiO}_2$ -ПГМГХ-ІОхін протягом 20 хв. Після відфільтрування сорбенту від рідкої фази знімають спектр дифузного відбиття з адсорбату, як описано вище, і за калібрувальним графіком, наведеним вище, знаходять вміст заліза (III) в твердій фазі та визначають методом ICP, як описано у прикладі 2. За даними цього аналізу, кількість заліза у воді становить  $0,06 \text{ мкг/см}^3$ .

#### Приклад 5.

Готують 3 розчини заліза (III) об'ємом  $25 \text{ см}^3$  з концентрацією заліза  $0,2 \text{ мкг/см}^3$ . Перший розчин не містить інших металів, до другого додають по  $0,2 \text{ мкг/см}^3$   $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Pb(II)}$ ,  $\text{Mn(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ; до третього -  $0,2 \text{ мкг/см}^3$   $\text{Al(III)}$ . Проводять процес сорбції, як описано в прикладі 2. З адсорбатів знімають спектри дифузного відбиття. За калібрувальним графіком, одержаним, як описано у прикладі 4, знаходять вміст заліза у розчинах, який складає  $0,19 \text{ мкг/см}^3$ ,  $0,16 \text{ мкг/см}^3$  та  $0,15 \text{ мкг/см}^3$ , відповідно. Наведений приклад ілюструє, що присутність перехідних металів та алюмінію навіть в концентраціях рівних концентрації заліза(III) суттєво не заважає його визначенню запропонованим сорбційно-фотометричним способом.

#### Приклад 6.

Готують ряд розчинів заліза (III) об'ємом  $50 \text{ см}^3$  з вмістом заліза від 0,01 до  $0,1 \text{ мкг/см}^3$ . Вносять у кожний по 0,2 г сорбенту та перемішують протягом 20 хв. По закінченні процесу сорбції сорбент має забарвлення від світло-салатового до зеленого. Це означає, що запропонований спосіб може бути застосований як тест-метод визначення заліза в розчинах з концентрацією  $0,01$ - $0,1 \text{ мкг/см}^3$ .