

Запропонований спосіб відноситься до аналітичної хімії та стосується методів визначення заліза (III) при його вмісті 6-600 мкг/дм³, що може бути використано при аналізі вод різних категорій: стічної, природної, питної та високочистої, а також чистих реактивів. Відомі фотометричні, екстракційно-фотометричні, хроматографічні, сорбційно-фото- метричні, а також кінетичні способи визначення заліза (III) [1-9]. Фотометричний спосіб визначення заліза (III) за реакцією з 1,10-фенантроліном дозволяє визначати залізо (III) з чутливістю 10 мкг/дм³, тобто на рівні та нижче ГДК у питній воді, але не придатний для аналізу високочистих реактивів, в тому числі деіонізованої води [10,11].

Найбільш близьким за технічною сутністю та результатом, то досягається є сорбційно-спектро-фотометричний спосіб визначення заліза (III) у воді шляхом концентрування на поверхні дисків, виготовлених з заповненого тонкодисперсним катіоном КУ-2 поліакрилінрільного волокна, з подальшою обробкою дисків роданідом калію та вимірюванням коефіцієнту дифузійного відбиття диску при 500 нм [12]. Границя визначення складає 10 мкг/дм³ при об'ємі водного розчину 100 см³. Визначенню заліза (III) заважають катіони лужних та лужноземельних металів, що також сорбуються на диску, зменшуючи його ємну здатність.

В основу винаходу поставлено задачу підвищення чутливості та вибіркової визначення заліза (III). Вирішення задачі досягається тим, що в способі визначення заліза (III), що включає концентрування його і розчину твердофазним носієм з наступним вимірюванням коефіцієнту дифузійного відбиття носія, вилучення заліза (III) здійснюють з 0,7 М розчину тіоціанату натрію при рН 0-2,5 силікагелями марок Л 5/40, Л 40/100, Л 100/250, Л 100/400 модифікованими високомолекулярними четвертинними амонійними солями: хлоридом тридецилоктадециламонію (ТДОДА), або дихлоридом N-метил-N,N',N',N'-пентадецилетилді-амонію (ПДЕДА).

Використання способу визначення заліза, що пропонується, дає позитивний ефект у порівнянні з відомим способом, який полягає у підвищенні чутливості визначення заліза у 5 разів (межа визначення 2 мкг/дм³ замість 10 мкг/дм³ за прототипом) та збільшенні вибіркової визначення (не заважає надлишок іонів лужних та лужноземельних металів).

Оптимальні умови визначення заліза:

Сорбент - силікагель (Л 5/40, Л 40/100, Л 100/250 або Л 100/400) "Сметарол" для хроматографії, модифікований хлоридом тридецилоктадециламонію (ТДОДА) або дихлоридом N- метил-N,N',N',N'-пентадецилетилдіамонію (ПДЕДА) з ємністю за ТДОДА та ПДЕДА 0,2 ммоль/г. Концентрація тіоціанату натрію 0,7 моль/дм³, рН сорбції 0-2,5.

Визначенню не заважають іони лужних та лужноземельних металів, а також іони Mn(II), Zn(II), Ni(II), Co(II), Cl⁻, SO₄²⁻ при їх вмісті на рівні ГДК у воді, а також іон Cu(II) на рівні 0,1 мг/дм³.

Калібрувальний графік лінійний в діапазоні концентрацій заліза (III) 6-600 мкг/дм³. Границя визначення заліза (III) складає 2 мкг/дм³.

Таким чином, суттєвими ознаками запропонованого способу є те, що концентрування заліза (III) проводиться силікагелем (Л 5/40, Л 40/100, Л 100/250 або Л 100/400), модифікованими хлоридом тридецилоктадециламонію або дихлоридом N-метил-N,N',N',N'-пентадецилетилдіамонію з 0,7 М розчину тіоціанату натрію при рН 0-2,5.

Застосування силікагелю, модифікованого хлоридом тридецилоктадециламонію або дихлоридом N-метил-N,N',N',N'-пентадецилетилдіамонію силікагелю для визначення заліза (III) у літературі не відомо, що дозволяє вважати запропонований спосіб таким, що відповідає критеріям "новизна" та "суттєві відмінності".

Винахід ілюструється наступними прикладами:

Приклад 1.

До 50 см³ розчину з вмістом заліза (III) 0,3-30 мкг додавали 15 см³ 2 М водного розчину тіоціанату натрію, 1 М розчин азотної кислоти до рН 1,5 за рН-метром, 0,2 г силікагелю Л 40/100, модифікованого ТДОДА або ПДЕДА та перемішували магнітною мішалкою протягом 30 хв. Сорбент відфільтровували через фільтр "червона стрічка" та вимірювали коефіцієнт дифузійного відбиття при К = 480 нм. Вміст заліза знаходили за калібрувальним графіком, побудованим в координатах коефіцієнт дифузійного відбиття - концентрація заліза, мкг/дм³. Рівняння калібрувального графіка: $R_{480} = 5,2 \cdot 10^{-3} C (\text{мкг/дм}^3) - 2,29 \cdot 10^{-3}$.

Лінійність калібрувального графіка зберігається в інтервалі 6-600 мкг/дм³. Границя визначення складає - 2 мкг/дм³.

Приклади 2-20.

Обґрунтування вибору сорбенту.

До розчинів об'ємом 50 см³, що містять 2,5 мкг заліза (III) і всі компоненти, як у прикладі 1, крім силікагелю Л 40/100, додавали по 0,2 г сорбенту, як вказано в таблиці 1, та перемішували магнітною мішалкою протягом 30 хв. Сорбент відфільтровували через фільтр "червона стрічка" та вимірювали коефіцієнт дифузійного відбиття при $\lambda = 480$ нм. Вміст заліза знаходили за калібрувальним графіком, побудованим в координатах коефіцієнт дифузійного відбиття - концентрація заліза, мкг/л. Результати наведені у таблиці 1. Видно, що для визначення заліза (III) придатні силікагелі марки Л 5/40, Л 40/100, Л 100/250 та Л 100/400. Аніоніт АВ-17 також сорбує іони заліза (III), але через схильність

до набухання у воді та неоднорідність поверхні він непридатний для вимірювання коефіцієнтів дифузійного відбиття.

Таким чином, оптимальними для визначення заліза (III) є силікагелі Л 5/40, Л 40/100, Л 100/250 та Л 100/400.

Приклади 21-26.

Обґрунтування оптимального інтервалу рН розчину для визначення заліза (III).

До розчинів об'ємом 50 см³, що містять 2,5 мкг заліза (III), додавали по 15 см³ 2 М водного розчину тіоціанату натрію та розчин азотної кислоти до рН 0-4 рН-метром, 0,2 г модифікованого ТДОДА силікагелю Л 40/100 та перемішували магнітною мішалкою протягом 30 хв. Далі проводили всі операції, як вказано в прикладі 1. Вміст заліза знаходили за калібрувальним графіком. Результати наведені у таблиці 2. Видно, що оптимальним є рН 0-2,5. При рН > 3 починається процес гідролізу тіоціанатних ацидокомплексів заліза (III). При рН < 0 відбувається часткове руйнування модифікованої поверхні силікагелю.

Приклади 27-33.

Обґрунтування оптимальної концентрації тіоціанату натрію.

До розчинів об'ємом 50 см³, що містять 25 мкг заліза (III) додавали всі компоненти, як у прикладі 1, крім тіоціанату натрію, який вводили у концен-трації 0,05 : 0,1: 0,3: 0,5: 0,6: 0,7: 0,8: 1,0 моль/дм³. Далі проводили всі операції, як в прикладі 1. Вміст заліза (III) визначали за калібрувальним графіком, як в прикладі 1. Результати наведені у таблиці 5. Видно, що оптимальним є діапазон концентрацій тіоціанату натрію > 0,6 моль/дм³.

Приклади 34-38.

Обґрунтування часу сорбції заліза (III).

До розчинів об'ємом 50 см³, що містять 2,5 мкг заліза (III), додавали по 15 мл 2 М водного розчину тіоціанату натрію, азотну кислоту до рН 1,5 за рН-метром, 0,2 г модифікованого ТДОДА силікагелю Л 40/100 та перемішували магнітною мішалкою протягом 10, 15, 20, 25, 35 та 40 хв. Далі проводили всі операції, як в прикладі 1. Вміст заліза знаходили за калібрувальним графіком. Результати наведені у таблиці 4. Видно, що оптимальний час сорбції становить більше 30 хв.

Приклади 39-66 ілюструють вплив сторонніх іонів на результати визначення заліза (III).

До розчинів об'ємом 50 см³, що містять 1 мкг заліза (III), додавали всі компоненти як у прикладі 1 та 0,5-2,0 мкг міді (II), 0,1-2,0 мкг кобальту (II), 1-50 мкг цинку (II), 0,1-2,0 мкг нікелю (II), 1-10 мкг марганцю (II), 200-5000 мкг хлориду натрію, 1-25 мкг фосфату натрію, 500-6000 мкг сульфату натрію, 0,2 г модифікованого силікагелю та перемішували на магнітній мішалці, як вказано в прикладі 1. Розчин відфільтровували через фільтр "червона стрічка" та вимірювали спектри дифузійного відбиття одержаних сорбентів. Вміст заліза на поверхні сорбенту визначали за калібрувальним графіком. Результати визначення наведені у таблиці 5.

Висновок: з даних таблиці 5 видно, що визначенню заліза (III) не заважають при вмісті на рівні ГДК у воді, катіони Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} та аніони Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , катіони Cu^{2+} не заважають на рівні її реального вмісту у воді (< 0,05 мг/дм³).

В таблиці 6 наведена статистична обробка результатів визначення заліза (III) в стандартних розчинах, з якої видно, що запропонований спосіб характеризується задовільною точністю і відтворюваністю.

В таблиці 7 наведена статистична обробка результатів визначення заліза (III) в модельних розчинах.

Висновок: з даних таблиці 7 видно, що катіони лужних і лужноземельних металів, хлорид-, сульфат-іони в надлишку також не заважають визначенню заліза (III).

В таблиці 8 наведена статистична обробка результатів визначення заліза (III) у питній та дистильованій воді. Правильність одержаних результатів підтверджено методом внутрішнього стандарту ("введено-знайдено").

Таким чином, практичне застосування способу, що пропонується, дозволяє підвищити чутливість визначення мікро кількостей заліза в 5 разів та збільшити вибірковість визначення (визначенню не заважають надлишок іонів лужних і лужноземельних металів, перехідні метали, що утворюють тіоціанатні ацидокомплекси на рівні їх ГДК у воді івні кількості міді і кобальту).

Джерела інформації:

1. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. – М.: Мир, 1971. – 502 с.
2. Упор Э., Мохин М., Новак Д. Фотометрические методы определения следов неорганических соединений. – М.: Мир, 1985. – 360 с.
3. Taher M.A., Puri Bal Krishan. Application of 1-(2-pyridilazo)-2-naphthol supported on naphthalene for column preconcentration and determination of iron in standard alloys and biological samples. – Ann. Chim. (Ital.), 1995, 85, N 3,4. – P.183-192.
4. Puri Bal Krishan, Balani Sanjay. Precocentration of Fe (III), Cd (II), Cu (II) nitrozo-R-complexes on tetradecyldimethylbenzylammonium iodide-naphthalene adsorbent. – Talanta. – 1995, 42, N 3. – P.337-344.
5. Steinmann P., Shotyk W. Ion chromatography of organic rich natural waters from peatlands. V. Fe^{2+} , Fe^{3+} . – J.Chromatogr. – 1995, 706, N 1-2. – P.293-299.
6. Yie Xiaolen, Zhu Youyu, Yao Xiaoting. Phys. Test and Chem. Anal. B. Chem. – 1995, 31, N 4. – P.205-206.
7. Moustafa M.E., El-Mossalamy E.H., El-Sayed G.O.. Spectrophotometric studies and analytical applications of the complexes of Fe (II), Ni (II) and Cu (II) with some 4-aminoantipyrine azo derivatives. – Spectrosc. Lett. – 1994, 24, N 8. – P.981-993.

8. Шавоева О.П., Дедкова В.П.Ю Саввин С.Б. Влияние природы анионов на комплексообразование железа (III) с тиоцианат-ионами на твердой фазе // Журн. Аналит. Химии. – 1997. – 52, № 7. – С. 692-696.
9. Фицев И.М., Золотухин А.В., Ермолаева Н.А., Торопова В.Ф. и др. Проточно-инжекционные системы для определения Fe (III) и иодид-ионов с использованием каталитических реакций // Журн. Аналит. Химии. – 1997. – 52, № 6. – С.578-581.
10. Фомин Г.С. Вода. Контроль химической, бактериалогической и радиационной безопасности по международным стандартам. Энциклопедический справочник. – М.: Госстандарт России, 1995. – 618 с.
11. ОСТ 11029.003-80. Изделия электронной промышленности. Вода, применяемая в производстве. Марки, технические требования. Методы очистки и анализа. Введ. 03.05.81.
12. Шовоева О.П., Трутнева Л.М., Саввин С.Б. Проточные сенсорные системы на железо, никель и медь // Журн. аналит. химии. - 1994. - 49, № 6.. – С.574-578.

Таблиця 1

Результати визначення заліза (III) із застосуванням сорбентів різного типу модифікованих ТДОДА або ПДЕДА

Пр., №	Сорбент	Знайдено заліза (III), мкг/дм ³	Пр., N	Сорбент	Знайдено заліза (III), мкг/дм ³
1	Силикагель L 40/100	50	11	Хромосорб 101	0
2	Полихром-1	0	12	Хромосорб 103	0
3	Хромосорб G	0	13	Амберлит ХАД-7	0
4	Хроматрон N-AW	0	14	Амберлит ХАД-4	0
5	Полисорб-1	0	15	Силипор-300	0
6	Сефадекс LH-20	0	16	Катионит КУ-2	0
7	Сефадекс G-15	25	17	Анионит АВ-17	-
8	Молселект Г-25	0	18	Силикагель L 5/40	50
9	Порапак Q	35	19	Силикагель L100/400	50
10	Порапак Т	40	20	Силикагель L100/400	50

Таблиця 2

Вплив рН розчину на правильність визначення заліза (III)

Приклад №	РН	Правильність визначення, %
21	0	95
22	1	99
1	1,5	100
23	2	99
24	2,5	95
25	3	87
26	4	65

Таблиця 3

Вплив концентрації тіоціанат-іонів на правильність визначення заліза (III)

Приклад №	C _{SCN⁻} , моль/дм	Правильність визначення, %	Приклад №	C _{SCN⁻} , моль/дм	Правильність визначення, %
27	0,05	45	31	0,6	98
28	0,1	68	1	0,7	100
29	0,3	75	32	0,8	100
30	0,5	88	33	1,0	100

Таблиця 4

Вплив часу сорбції на правильність визначення заліза (III)

Приклад №	Час сорбції, хв.	Правильність визначення, %
34	10	45
35	15	68
36	20	85
37	25	98
1	30	100
38	40	100

Таблиця 5

Пр., №	Іон	Кратність надлишку іону	Точність визначення, %	Пр., №	Іон	Кратність надлишку іону	Точність визначення, %
49	Cu	0,5	100	58	Mn	1	100
50	"-	1	100	59	"-	10	100
51	"-	2	98	60	Cl ⁻	200	100
52	Co	0,1	100	61	"-	5000	99
53	"-	2	100	62	PO ₄ ³⁻	1	100
54	Zn	1	100	63	"-	25	98
55	"-	50	100	64	SO ₄ ²⁻	500	100
56	Ni	1	100	65	"-	6000	100
57	"-	2	100				

Таблиця 6

Статистична обробка результатів визначення заліза (III) в стандартних розчинах (n=5, P=0,95)

Приклад №	Fe(III), мкг/дм ³		S _r
	введено	Знайдено $\bar{x} \pm \Delta x$	
66	10	11±1	0,12
67	50	48±2	0,04
68	100	105±5	0,02
69	600	610±8	0,01

Таблиця 7

Статистична обробка результатів визначення заліза (III) в модельних розчинах, що містили, мг/дм³:
100 Ca²⁺, 30 Mg²⁺, 100 Na⁺, 10 мг/л K⁺, 50 Cl⁻ та 50 SO₄²⁻ (n=5, P=0,95)

Приклад №	Fe(III), мкг/дм ³		S _r
	Введено	Знайдено $\bar{x} \pm \Delta x$	
70	10	10±3	0,25
71	50	51±5	0,08

Таблиця 8

Статистична обробка результатів визначення заліза(III) у водах різних категорій (n=5, P=0,95)

Приклад №	Тип води	Fe(III), мкг/дм ³		S _r
		Введено	знайдено $\bar{x} \pm \Delta x$	
72	Питна	0	180±20	0,08
73	"-	120	290±22	0,06
74	"-	240	450±30	0,06
75	Дистильована	0	31±4	0,14
76	"-	20	55±6	0,08