

НОВАЯ МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА(III) В СТОЧНОЙ ВОДЕ

Гаджиева С.Р.¹, Джафарова Н.М.², Алиева Т.И.³
Email: Hajiyeva638/@scientifictext.ru

¹Гаджиева Севиндж Рафик кызы - доктор химических наук, профессор;

²Джафарова Наиля Мамед кызы – докторант;

³Алиева Тарана Ибрагим кызы - кандидат химических наук, доцент,
кафедра экологической химии,

Бакинский Государственный Университет,

г. Баку, Азербайджанская Республика

Аннотация: синтезирован новый полимерный хелатообразующий сорбент с фрагментами дитиокарбазида. Методом потенциометрического титрования были определены константы ионизации ионогенных групп. Константы ионизации полимерных сорбентов, рассчитанные по модифицированному уравнению Гендерсона-Гассельбаха, имели следующие значения: $pK_1 = 4,07$, $pK_2 = 8,53$. Изучена зависимость сорбционной емкости от кислотности раствора. Установлены оптимальные условия сорбции и определения. Исследована зависимость аналитического сигнала от концентрации раствора КС1 в диапазоне 0,2-1,6 М. Отмечено отрицательное влияние увеличения ионной силы раствора на свойства сорбента. Разработана методика определения железа(III) в сточной воде.

Ключевые слова: железо(III), хелатообразующий сорбент, уравнение Гендерсона-Гассельбаха, сорбция, сточная вода.

A NEW METHOD FOR DETERMINING IRON(III) IN WASTE WATER

Hajiyeva S.R.¹, Jafarova N.M.², Aliyeva T.I.³

¹Hajiyeva Sevinj Rafik - Doctor of chemistry, Professor;

²Jafarova Naila Mamed - Doctoral Student;

³Aliyeva Tarana Ibrahim - PhD of Chemistry, Associate Professor,

DEPARTMENT OF ECOLOGICAL CHEMISTRY,

BAKU STATE UNIVERSITY,

BAKU, REPUBLIC OF AZERBAIJAN

Abstract: a new polymeric chelating-forming sorbent with fragments of dithiocarbazide was synthesized. By the method of potentiometric titration the constants of ionization of ionogenic groups were determined. The ionization constants of polymeric sorbents calculated according to the modified Henderson-Hasselbach equation had the following values: $pK_1 = 4.07$, $pK_2 = 8.53$. The dependence of the sorption capacity on the acidity of the solution was studied. The optimal conditions for sorption and determination are established. The dependence of the analytical signal on the concentration of the KCl solution in the range 0.2-1.6 M was studied. The negative effect of the increase in the ionic strength of the solution on the properties of the sorbent was noted. A method for the determination of iron (III) in wastewater has been developed.

Keywords: iron(III), chelating-forming sorbent, the Henderson-Hasselbach equation, sorption, waste water.

УДК 543.33

Контроль состава природных и сточных вод на содержание вредных элементов осложняется низким содержанием анализируемых веществ и матричными эффектами. Для решения этой задачи в аналитической практике широко используется сорбционное концентрирование, позволяющее из больших объемов растворов сложного состава выделить микрокомпоненты, снизив таким образом пределы их обнаружения и влияние макрокомпонентов. В сочетании с различными инструментальными методами анализа [4, 9, 11] сорбционное концентрирование позволяет проводить определение непосредственно с поверхности твердого концентрата.

Известно достаточно много сорбентов, используемых для этих целей. В последнее время все большее предпочтение отдается использованию комплексообразующих сорбентов [2, 3, 13, 14].

В данной работе использовали предварительное концентрирование на полимерном хелатообразующем сорбенте с последующим анализом концентрата на содержание микроколичеств железа (III) спектрофотометрическим методом.

Экспериментальная часть

Растворы, реагенты, сорбент. Использовали реактивы квалификации х.ч. или ч.д.а. Исходный раствор железа(III), готовили из $Fe_2(SO_4)_3$ согласно [5] и стандартизировали комплексонометрически с сульфосалициловой кислотой [12]. Рабочие растворы получали разбавлением исходного. Необходимые значения pH поддерживали растворами HCl, NaOH и аммиачно-ацетатными буферными растворами. Ионную силу создавали рассчитанными количествами KCl. В работе применен новый полимерный

хелатообразующий сорбент с фрагментами дитиокарбазида. Сорбент синтезирован по методике [3]. Полученный сорбент высушен при 50-60° С.

Аппаратура. Оптическую плотность растворов измеряли на фотокалориметре КФК-2. Кислотность раствора контролировали стеклянным электродом на иономере И-130. Концентрации растворов металла измеряли с помощью атомно-абсорбционного анализатора марки ААС-1N.

Результаты и их обсуждение

Потенциометрическое титрование. Кислотно-основные константы ионизации полимерных сорбентов являются одними из основных свойств. Чтобы определить константу ионизации сорбента, вначале была изучена его полная статическая сорбционная емкость по K^+ ($СЕС_{K^+}=2,8$ ммоль/г) и известной методикой было проведено потенциометрическое титрование [6].

На основе результатов потенциометрического титрования была построена дифференциальная кривая титрования, полученный сорбент содержит две разные ионогенные группы. Так что ионизация сорбента происходит в двух стадиях:



Чтобы определить константы ионизации сорбента можно использовать данные дифференциальной кривой титрования. Результаты были приведены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты для расчета констант ионизации сорбента ($C_{KOH}=0.1M$, $m_{сорб} = 100$ мг, $pK_1=4.07$; $pK_2=8.53$)

a'	a'/(1-a')	lg(a'/(1-a'))	$V_{кон,мЛ}$	pH	pK ₁	a'	a'/(1-a')	lg(a'/(1-a'))	$V_{кон,мЛ}$	pH	pK ₂
-	-	-	-	2.48	-	-	-	-	1.60	7.48	-
0.1	0.(1)	-0.954	0.16	2.65	6.34	0.1	0.(1)	-0.954	1.72	7.56	9.33
0.2	0.25	-0.602	0.32	2.85	5.38	0.2	0.25	-0.602	1.84	7.68	8.53
0.3	0.43	-0.368	0.48	3.07	4.75	0.3	0.43	-0.368	1.96	7.86	8.67
0.4	0.(6)	-0.176	0.64	3.36	6.29	0.4	0.(6)	-0.176	2.08	8.05	8.46
0.5	1.0	0.000	0.80	3.75	3.75	0.5	1.0	0.000	2.20	8.26	8.26
0.6	1.5	0.176	0.96	4.31	1.21	0.6	1.5	0.176	2.32	8.50	8.06
0.7	2.(3)	0.368	1.12	4.99	2.75	0.7	2.(3)	0.368	2.44	8.76	7.85
0.8	4.0	0.602	1.28	5.74	2.11	0.8	4.0	0.602	2.56	9.08	7.59

Константа ионизации сорбента была рассчитана модифицированным уравнением Гандерсон-Гассельбаха [6].

Измерив значение pH растворов над сорбентом для каждого значения a, строили зависимость

$$\Delta pH = f(\lg(a/(1-a))).$$

По величине тангенса угла наклона прямой вычисляли параметры. Изучена зависимость сорбционной емкости от кислотности раствора. Сорбцию железа (III) выполняли из объема 20 мл раствора. В интервале кислотности pH 5 степень сорбции проходит через максимум.

Известно [10], что при pH<4 закрепленные функционально аналитические группы протонированны и не участвуют в комплексообразовании с катионами металлов, а в щелочной среде наблюдается гидролиз солей металла [7].

Ионная сила раствора существенно влияет на гибкость твердофазной матрицы и состояние функциональных групп аналитического реагента [8]. Поэтому исследована зависимость аналитического сигнала от концентрации раствора KCl в диапазоне 0,2-1,6 М. Отмечено отрицательное влияние увеличения ионной силы раствора на свойства сорбента, что объясняется экранированием координационно-активных групп ионами электролита [8]. Все дальнейшие опыты проводили в растворах с ионной силой 0,4 М (KCl).

Сорбционное равновесие достигается в течение 3-часового контакта раствора с сорбентом. Дальнейшее увеличение времени сорбции не изменяет сорбционную емкость. Чтобы определить оптимальные условия сорбции железа(III) с полученным сорбентом построена изотерма сорбции. В ряд градуированных пробирок вводят от 16,53 мг/г до 268,3 мг/г железа (III), вносят 0,05 г сорбента и доводят аммиачно-ацетатным буферным раствором pH 5 до 20 мл. Оставляют на 3 часа, затем проводят измерения.

Изучение десорбции. Изучено влияние разных минеральных кислот (HClO_4 , H_2SO_4 , HNO_3 , HCl) с одинаковыми концентрациями на десорбцию железа(III) из сорбента. Эксперимент показал, что максимальная десорбция железа(III) происходит в перхлоратной кислоте (табл. 2).

Определение железа в сточной воде. Разработанная методика опробована при определении железа(III) в сточной воде. 1000 мл анализируемого раствора предварительно очищали фильтрованием, для удаления микросмеси.

Таблица 2. Влияние разных кислот на степень извлечения железа(III) ($n=3$)

Кислота	Степень десорбции, %
HCl	45
HClO ₄	95
HNO ₃	32
H ₂ SO ₄	45

В стеклянную миниколонку (внутренний диаметр 0,5 см, длина 10 см), переводят полимерный хелатообразующий сорбент (100 мг). Анализируемую пробу доводят до нужного значения pH добавлением HNO_3 и пропускают через слой сорбента, находящийся в миниколонке с оптимальной скоростью (1,5 мл/мин). Сорбент промывают 10 мл 1,5 М HClO_4 . В элюате концентрацию железа(III) определяют фотометрическим методом.

Исследования показали, что предлагаемая новая комплексная экспрессная методика, включающая в себя предварительное концентрирование железа (III) данным сорбентом, позволяет количественно выделять железо (III) из большого объема пробы со сложным фоновым составом. Результаты рассчитывали в предположении 100%-ного извлечения определяемых ионов (табл. 3).

Таблица 3. Результат анализа сточной воды ($m_{\text{сорб}}=100$ мг; $p=0,95$; $n=3$)

Объем пробы, л	Степень концентрирования	введено мкг/л	Найдено, мкг/л
1	100	-	$0,07 \pm 0,001$
		5	4.96 10,081
		10	9.87 ± 0.172

Список литературы / References

1. Алиева Р.А., Велиев В.Н., Гамидов С.З., Чырагов Ф.М. Сорбционное исследование меди(II) полимерным сорбентом // Журн. химические проблемы. № 4, 2006. Стр. 161-163.
2. Аксенова А.Г., Гавриленко Н.А., Мокроусов Г.М. Определение железа (II, III) реагентами, иммобилизованными в полимета-крилатную матрицу // Аналитика Сибири и Дальнего Востока: Тезисы докладов VII конференции - Новосибирск, 11-16 октября 2004. Новосибирск: НГУ, 2004. С. 175.
3. Басаргин Н.Н., Розовский Ю.Г., Волченкова В.А. и др. Органические реагенты и хелатные сорбенты в анализе минеральных объектов // М.: Наука, 1980. 190 с.
4. Долманова И.Ф., Шеховцова Т.Н. Гибридный сорбционно- каталитический метод химического анализа // Ж. Рос. Хим. об-ва им. Д.И. Менделеева, 2001. Т. XLV. № 4. С. 95-103.
5. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ // М.: Наука, 1964. 261 с.
6. Корреляции и прогнозирование аналитических свойств органических реагентов и хелатных сорбентов. // Под ред. д.х.н. Н.Н. Басаргина, д.х.н. Э.И. Исаева. М.: Наука, 1986. 199 с.
7. Турова Н.Я. Справочные таблицы по неорганической химии // Под ред. Тамм Н.С. Л.: Химия, 1977. 116 с.
8. Мельник Т.А. Дисс. канд. хим. наук // Воронеж: УГЛТУ, 2005. 114 с.
9. Никифорова Т.Е., Багровская Н.А., Козлов В.А., Лилин С.А. Сорбционные свойства и природа взаимодействия целлюлозосодержащих полимеров с ионами металлов // Химия растительного сырья, 2009. № 1. С. 5-14.
10. Первова И.Г., Юшкова О.Г., Липунова Г.Н., Моргалюк В.П., Мельник Т.А., Липунов И.Н. Синтез и свойства сорбентов с ковалентно иммобилизованными гетарильформазанами // Сорбционные и хроматографические процессы, 2003. Т. 2. № 5. С. 616-621
11. Сальникова Е.В., Мурсалимова М.Л., Стряпков А.В. Методы концентрирования и разделения

- микроэлементов: учебное пособие // Оренбург: ОГУ, 2005. 157 с.
12. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексометрическое титрование // М.: Химия, 1970. 562 с.
 13. *Matsumiya Hiroaki, Iki Nobuhiko, Miyano Sotaro.* Sulfonycalix arenetetrasulfonate as pre-column chelating reagent for selective determination of aluminium(III), iron (III), and titanium (IV) by ion-pair reversed-phase high-performance liquid chromatography with spectrophotometric detection // *Talanta*, 2004. V. 62. № 2. P. 337-344.
 14. *Xiao-Song Zhang, Liang Shi, Lei Zhang, Ling-Feng You, Chang-Shang Lin* Ion-pair reversed-phase high-performance liquid chromatographic separation and determination of ruthenium, rhodium, cobalt and copper as chelates with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol-6-sulfonic acid // *J. Chromatography A.*, 1997. V. 789. № 1-2. P. 485-489.