

УДК 543.062+541.183+546.72+547.587.11

О. Лисенко, канд. хім. наук,
В. Зайцев, д-р хім. наук,
Н. Мірза, студ.

СОРБЦІЙНО-ДЕСОРБЦІЙНО-ФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ МІКРОКІЛЬКОСТЕЙ ФЕРУМУ В СУЛЬФОСАЛІЦИЛІВІЙ КИСЛОТІ З ВИКОРИСТАННЯМ 3-(МЕТИЛАМОНІЙ)-ПРОПІЛКРЕМНЕЗЕМУ

Вивчено вплив рН, концентрації сульфосаліцилат-, сульфат- і хлорид-іонів на повноту сорбції сульфосаліцилатних комплексів феруму(III). Розроблено "безреагентний" метод визначення мікрокількостей феруму(III) в сульфосаліциловій кислоті, який полягає в селективному вилученні сульфосаліцилатних комплексів Fe(III) 3-(метиламоній)-пропілкремнеземом при рН 5-8, елююванні комплексів 0,20 М нітратною кислотою і вимірюванні оптичної густини елюатів після додавання амоніаку. Інтервал визначуванних кількостей феруму 1,7–20 мкг у наважці кислоти 0,5–0,6 г. Нижня межа визначуваного вмісту становить $2,8 \cdot 10^{-4}$ %, стандартне відхилення 8,1 % ($n=3$ і $P=0,95$).

The influence of pH, the concentration of sulfosalicylate-, sulphate- and chloride-ions on fullness of sulfosalicylate complexes of iron(III) sorption has been studied. A reagent-free sorption photometric method for determining trace iron(III) in sulfosalicylic acid was developed. The method consists in the selective sorption of iron(III) sulfosalicylate complexes on 3-(methylammony)-propyl silica at pH 5-8 followed by the elution of complexes with 0,20 M nitrate acid and measurement of the absorbance of eluates with adds of ammonia. The analytical range for iron was 1,7–20 μg in a 0,50–0,63 g of a sample. The determination level and relative standard deviation were $2,8 \cdot 10^{-4}$ % and 8,1 %, respectively ($n=3$ і $P=0,95$).

Вступ. У сульфосаліциловій кислоті ферум визначають фотометрично за забарвленням його сульфосаліцилатного комплексу з ГОСТ [2; 3]. Для реактивів кваліфікації х.ч. та о.с.ч. чутливості цього методу не вистачає. Чутливість визначення можна підвищити попереднім екстракційним або адсорбційним концентруванням.

Для адсорбційного вилучення речовин широко використовуються адсорбенти на основі кремнеземної матриці через їхню високу механічну та хімічну стійкість, можливість відтворюваного адсорбційного і хімічного модифікування поверхні. Хімічно модифіковані кремнеземи легко регенеруються, що дозволяє багаторазово використовувати їх у динамічному режимі.

У роботі [1] вивчено взаємодію саліцилатних комплексів феруму(III) з іммобілізованим на силікагелі хлоридом дидециламіноетил- β -тридециламонію для подальшого сорбційно-спектроскопічного визначення феруму у природній воді. У даній роботі вивчався кремнезем з хімічно прищепленими групами 3-(метиламоній)-пропілу як адсорбент для селективного концентрування сульфосаліцилатних комплексів феруму(III) для подальшого визначення феруму у сульфосаліциловій кислоті.

У запропонованій роботі вивчено вплив сторонніх іонів, рН та концентрації сульфосаліцилат-іонів на ступінь вилучення сульфосаліцилатних комплексів феруму(III) 3-(метиламоній)-пропілкремнеземом і на їхнє елюювання розчином нітратної кислоти в динамічних умовах. Розроблено методику сорбційно-десорбційного визначення мікрокількостей Fe(III) у сульфосаліциловій кислоті з фотометруванням нітратних елюатів.

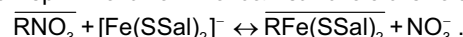
Об'єкти й методи дослідження. У роботі використовували кремнезем Merck Silica Gel 60 ($S_{\text{пор}}=450 \text{ м}^2/\text{г}$, $D=0,2-0,5 \text{ мм}$, $d_{\text{пор}}=60 \text{ \AA}$) з хімічно прищепленими групами 3-(метиламоній)-пропілу. Рухомими іонами в оригінальному сорбенті були бромід-іони, які обмінювали на нітрат-іони для зручності подальшої регенерації сорбенту. Сорбент регенерували 0,20 М розчином нітратної кислоти і промивали дистильованою водою до нейтральної реакції лакмусового папірця. Розчин сульфосаліцилової кислоти готували за наважкою. Вихідний розчин нітрату феруму(III) готували з металічного заліза та стандартизували комплексонометрично [6]. Використовували розчини гідроксиду калію, нітратної кислоти, концентрований амоніак.

Методика експерименту. Сорбцію і десорбцію феруму(III) вивчали в динамічному режимі за його концен-

трації $5 \cdot 10^{-5}$ М. Для цього 10–200 см^3 досліджуваного розчину прокачували за допомогою перистальтичного насосу (2132 LKB Bromma) через скляну трубку діаметром 5 мм, заповнену сорбентом певної маси, з швидкістю 1–2 кр/с. Кислотність розчинів створювали за допомогою розчину луку і контролювали на іонімірі рН-340. Для десорбції комплексів через колонку прокачували 5,0 мл розчину нітратної кислоти різної концентрації. Розподіл феруму контролювали, визначаючи його концентрацію в розчинах після сорбції та в елюатах фотометрично у вигляді бузкових (моносальфіцилатних) при $\lambda=490 \text{ нм}$ або жовтих (трисальфіцилатних) комплексів при $\lambda=440 \text{ нм}$ на фотоелектроколориметрі КФК-2МП.

Результати та їх обговорення. Склад і забарвлення сульфосаліцилатних комплексів феруму залежать від рН середовища [4; 5]. У межах рН 1,8–2,5 утворюється FeSSal^+ забарвлений у бузковий колір. При рН 4–8 утворюється комплексний аніон $\text{Fe}(\text{SSal})_2^-$ бурочервоного кольору, при рН 8–11,5 – комплексний аніон $\text{Fe}(\text{SSal})_3^{3-}$ жовтого кольору. Найбільш молярний коефіцієнт поглинання має жовтий комплекс.

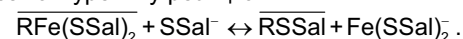
Дослідження залежності сорбції комплексів феруму від рН показало, що при зміні рН від 3 до 9 відбувається повне вилучення сульфосаліцилатних комплексів феруму 3-(метиламоній)-пропілкремнеземом. Логічно припустити, що вилучення відбувається за рахунок іонообмінного механізму. Аніонні сульфосаліцилатні комплекси феруму(III) взаємодіють із закріпленими на поверхні кремнезему групами четвертинної амонійної солі за такою схемою:



Сорбуватися можуть як ди-, так і трисальфіцилатні аніонні комплекси.

Для кількісної десорбції сульфосаліцилатних комплексів використали той факт, що при рН<4 в розчині існують позитивно заряджені моносальфіцилатні комплекси феруму(III), які не будуть утримуватись аніонообмінником. Десорбцію проводили розчинами нітратної кислоти з різною концентрацією. З рис. 1 видно, що кількісне елюювання комплексів досягається пропусканням через колонку 5 мл 0,20 М розчину нітратної кислоти.

Було встановлено, що при збільшенні концентрації сульфосаліцилат-іону в розчині сорбція сульфосаліцилатних комплексів феруму зменшується (рис. 1), імовірно через конкурентну реакцію:



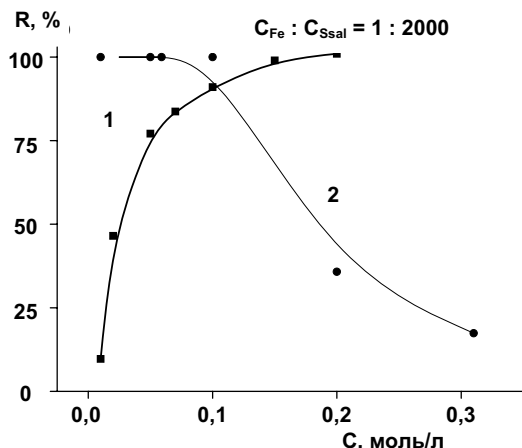


Рис. 1. Вплив концентрації нітратної кислоти на ступінь елювання (1) і концентрації сульфосаліцилат-іонів на ступінь адсорбції (2) сульфосаліцилатних комплексів феруму.
 1 – $v_{Fe}=0,5$ мкмоль; $C_{SSal}=1,16 \cdot 10^{-2}$ М, $V(HNO_3)=5,0$ мл, $m=0,3039$ г. 2 – $C_{Fe}=5,0 \cdot 10^{-5}$ М, $V=10$ мл, $m=0,3249$ г

З рис.1 видно, що за мольного співвідношення менш, ніж $Fe:SSal=1:2000$, вилучення комплексів відбувається кількісно. За концентрації сульфосаліцилат-іонів понад $0,10$ моль/л і концентрації феруму менше за $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л (що в перерахунку на масу сорбенту становить $3,1$ ммоль $SSal/g$ і $1,54$ мкмоль (Fe/g) спостерігається проскакування комплексів феруму через колонку. Ці значення визначають концентраційні межі визначення феруму в сульфосаліцилової кислоті за методикою, що пропонується.

На рис. 2 зображено ізотеру адсорбції сульфосаліцилатних комплексів феруму(III), яку вивчали при співвідношенні концентрацій $C_{Fe} : C_{SSal} = 1 : 50$. Таке мольне співвідношення обрали через те, що, по-перше, при меншому співвідношенні починається гідроліз іонів феруму(III), а, по-друге, як показано раніше, через вплив концентрації сульфосаліцилат-іону на ступінь адсорбції. Як видно з рис. 2 ізотера належить до Н-типу, що вказує на високу спорідненість комплексів феруму до сорбенту. Максимальна ємність сорбенту за сульфосаліцилатними комплексами $Fe(III)$ за цих умов становить 63 ± 2 мкмоль/г.

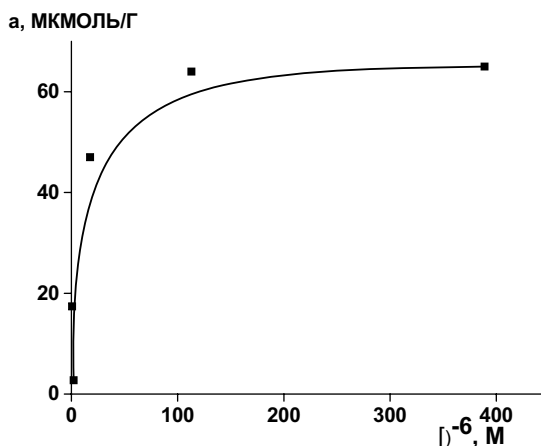


Рис. 2. Ізотера адсорбції сульфосаліцилатних комплексів феруму при співвідношенні $C_{Fe} : C_{SSal} = 1 : 50$.
 $V=20$ мл, $m=0,050$ г, $pH 8,2 \pm 0,2$; $T=293 \pm 1K$

У сульфосаліцилової кислоті можуть бути присутні домішки SO_4^{2-} та Cl^- іонів. Було встановлено, що ці аніони не впливають на ступінь сорбції сульфосаліцилатних комплексів феруму(III) при їхньому 20000-кратному надлишку.

Методика визначення. Наважки сульфосаліцилової кислоти масою $0,5-0,63$ г поміщають у 4 хімічні склянки, розчиняють у $10-15$ мл дистильованої води. У три з них додають $0,1, 0,2$ і $0,3$ мл стандартного розчину феруму(III), що містить 140 мкг/мл Fe , за допомогою розчину KOH створюють pH близько 6. Переносять розчини в мірні колби ємністю 25 мл, доводять дистильованою водою до мітки. Далі пропускання отриманих розчинів зі швидкістю -2 кр/с через колонку з сорбентом масою не менше $0,3500$ г. Після сорбції пропускають через кожну колонку 5 мл $0,20$ М нітратної кислоти, збираючи елюат в пробірку. Додають до кожного елюату 1 мл конц. амоніаку і вимірюють оптичну густину при довжині хвилі 440 нм в кюветі 1 см. Будують графік залежності оптичної густини елюату від вмісту добавки феруму. За графіком розраховують вміст феруму(III).

Таблиця 1. Результати паралельних визначень стандартним і запропонованим методами

Метод	m зразка, г	Рівняння градувальної прямої, m_{Fe} , мкг	r	Знайдено Fe, мкг	w_{Fe} , %	$(w_{сер} \pm \Delta w)$, %	S_r
Стандартний	5,00	$A = 0,055 + 0,002 m_{Fe}$	0,9999	27,5	$5,5 \cdot 10^{-4}$	$(5,3 \pm 0,4) \cdot 10^{-4}$	0,0298
	5,00	$A = 0,051 + 0,002 m_{Fe}$	0,9999	25,5	$5,3 \cdot 10^{-4}$		
	5,00	$A = 0,052 + 0,002 m_{Fe}$	0,9991	26,0	$5,2 \cdot 10^{-4}$		
Запропонований	0,50	$A = 0,064 + 0,016 m_{Fe}$	0,9997	4,0	$7,1 \cdot 10^{-4}$	$(6,5 \pm 1,3) \cdot 10^{-4}$	0,0814
	0,50	$A = 0,051 + 0,017 m_{Fe}$	0,9953	3,0	$6,1 \cdot 10^{-4}$		
	0,60	$A = 0,063 + 0,017 m_{Fe}$	0,9996	3,7	$6,3 \cdot 10^{-4}$		

Висновки. Запропонований нами адсорбційно-фотометричний метод феруму в сульфосаліцилової кислоті за рахунок концентрування феруму у 8 разів чутливіший за стандартний, але менш точний. Можна визначати не менше $1,7$ мкг феруму, що з урахуванням максимально допустимої наважки кислоти $0,63$ г в об'ємі $20-25$ мл розчину становить $2,8 \cdot 10^{-5}$ %.

У запропонованому сорбційно-фотометричному методі визначення для отримання аналітичного сигналу в досліджуваній розчин не треба вводити окремий аналітичний реагент, його функцію виконує досліджувана речовина.

1. Верба В.В., Запорожець О.А., Меленний А.Б. Твердофазний реагент на основі силікагелю для візуально-тестового визначення феруму(III) // Вісн. Київ. ун-ту. Хімія. – 2001. – Вип. 37. – С. 50. 2. ГОСТ 4478-78. Реактиви. Кислота сульфосалициловая 2-водная. 3. ГОСТ 10555-75. Реактивы и особо чистые вещества. Колориметрические методы определения примеси железа. 4. Кузнецов В.И. О колориметрическом определении железа с сульфосалициловой кислотой // Зав. лаб. – 1946. – №12. – С. 278. 5. Пешкова В.М., Громова М.И. Практическое руководство по спектрофотометрии и колориметрии. – М. – 1961. 6. Умланд Ф., Янсен А., Турис Д., Вюнц Г. Комплексные соединения в аналитической химии. – М., 1975.

Надійшла до редакції 05.10.06