Методы и объекты химического анализа, 2009, т. 4, № 1, С. 23–27.

Сорбционно-рентгенофлуоресцентное определение железа (III), цинка и ртути (II) на катионите КУ-2, модифицированном родамином Ж

Е. А. Зауэр

Волгоградский государственный технический университет
пр. Ленина, 28, 400131 г. Волгоград, Россия; e-mail: zea@vstu.ru

Поступила: 16 марта 2009 / Принята к опубликованию: 13 мая 2009

Оптимизированы условия совместного сорбционного концентрирования ионов ртути (II), цинка и железа (III) в виде тиоцианатных анионных комплексов на ионите КУ-2, модифицированном красителем родамином Ж, с последующим анализом непосредственно поверхности гранулированного концентрата рентгенофлуоресцентным методом на спектрометре "Спектроскан". Методика может быть использована для контроля содержания этих элементов в природной и сточной водах.

***Zauer E.A. Sorption X-Ray fluorescent determination of iron (III), zinc and mercury (II) on KU-2 kation exchanger modified by dye rhodamine G** – Sorption concentration conditions of mercury (II), zinc and iron (III) ions from aqueous solutions in the form of thiocyanate anionic comples on KU-2 kation exchanger modified by dye rhodamine G has been optimized with subsequent direct analysis of granulated concentrate's surface using X-ray fluorescence "Spectroscan" spectrometer.This procedure may be applied for monitoring of content of these elements in native and waste water.*

Ключевые слова:*рентгенофлуоресцентный анализ, сорбционное концентрирование, краситель родамин Ж, роданидные анионные комплексы железа (III), цинка и ртути(II)*
Keywords: *X-ray fluorescence analysis, sorption preconcentration, dye rhodamine G, thiocyanates anionic complexes of iron (III), zinc and mercury (II)*

В аналитической практике для контроля состава природных и сточных вод широко используют методы предварительного концентрирования пробы, позволяющие снизить пределы обнаружения и влияние макрокомпонентов. Сорбционное концентрирование наиболее широко используется для этих целей и в сочетании с различными инструментальными методами анализа, среди которых и рентгенофлуоресцентный, обеспечивает возможность определения непосредственно с поверхности твердого концентрата.

Для сорбционного концентрирования используют как простые, так и модифицированные сорбенты. Последние наиболее широко применяются в аналитической химии, поскольку обладают большей избирательностью [1–4]. Получают их как путем химического введения комплексообразующих групп в полимерную цепочку, так и сорбционным модифицированием по механизму ионного обмена или адсорбции. Сорбенты с привитыми дитиокарбаминатными, аминокарбоксильными, аминными или аминометилфосфоновыми группами в виде тонких целлюлозных фильтров имеют повышенную динамическую емкость по отношению ко многим металлам. В сочетании, например, с рентгенофлуоресцентным (РФ) детектированием применение этих фильтров обеспечивает анализ большинства элементов на уровне их содержаний в сточных и природных водах [5, 6]. Однако, эти фильтры достаточно дороги, поскольку трудоемка технология получения сорбентов с конформационно подвижными группами и невысока обратимость процессов сорбции-десорбции (использовать их для концентрирования можно не более двух раз) [1]. Этих недостатков лишены сорбенты, получаемые сорбцией органических реагентов обычными ионообменниками [3]. Например, в работе [7] для концентрирования и последующего РФ-определения меди, никеля, цинка и кадмия использовали анионит АВ-17, модифицированный 1-(2-тиазолилазо)-2-нафтолом. В работах [8, 9] модифицировали иониты (АВ-17 и КУ-2) различными красителями для последующего спектрофотометрического определения тяжелых металлов (свинца, меди, цинка, кадмия, железа, ртути) в пищевых объектах и питьевой воде.

В данной работе для предварительного сорбционного концентрирования использовали сульфокатионит КУ-2, модифицированный красителем родами-

© Е. А. Зауэр

ном Ж (РЖ), с последующим анализом полученного концентрата на содержание ртути (II), цинка и железа (III) рентгенофлуоресцентным методом на спектрометре "Спектроскан". Добавление в анализируемый раствор SCN^--ионов, образующих с этими элементами комплексы, более прочные [10], чем с большинством других анионов, обеспечивает их селективное выделение при введении в объект анализа модифицированного катионита. Поэтому при анализе природных вод, основными макрокомпонентами которых являются карбонаты и хлориды среди анионов, а среди катионов – щелочные и щелочноземельные металлы, последние не мешают данному определению, поскольку не образуют комплексы. Что касается Cl^- и CO_3^{2-}-ионов, то их комплексы с анализируемыми ионами менее устойчивы, чем с SCN^--ионами, поэтому при добавлении последних карбонатные и хлоридные комплексы, как менее прочные, разрушаются и на катионите сорбируются более прочные роданидные анионные комплексы.

Материалы и методика исследований

Для модифицирования использовали сульфокатионит КУ-2 в Н-форме с размером зерен 0,4–0,6 мм, подготовленный в соответствие с [11].

Модифицирование проводили, выдерживая 10 г сорбента в 100 $см^3$ 0,2%-ного водного раствора родамина Ж. Для исследования влияния длительности выдержки катионита в растворе красителя на интенсивность аналитического сигнала были подготовлены две партии катионита с выдержкой соответственно 1,5 часа и сутки. По истечении этого времени катионит отделяли фильтрованием, промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе.

Исходный раствор железа (III) готовили из железоаммонийных квасцов согласно [12] и стандартизовали комплексонометрически с сульфосалициловой кислотой [13]. Раствор цинка готовили растворением металлического цинка (х.ч.) в соляной кислоте [12]. Раствор ртути (II) готовили из ее сульфата согласно [12] и стандартизовали методом обратного комплексонометрического титрования с индикатором эриохромовым черным Т [13]. Рабочие растворы готовили разбавлением исходных дистиллированной водой в день анализа.

Для концентрирования в раствор соли цинка, железа и ртути, pH которого предварительно доводили до ~5 и добавляли 2,5 $см^3$ 25%-ного водного раствора комплексообразующего реагента – роданида калия, вводили навеску 0,50±0,01 г модифицированного родамином Ж катионита КУ-2. В течение 120 мин смесь перемешивали на магнитной мешалке, после чего катионит отделяли фильтрованием, промывали дистиллированной водой и сушили. Высушенный сорбент засыпали в кювету рентгенофлуоресцентного кристалл-дифракционного сканирующего спектрометра "Спектроскан" для последующего анализа.

Образцы для градуировки прибора получали по этой методике сорбцией из рабочих растворов железа, цинка и ртути объемом 100 $см^3$.

Для регулирования кислотности среды использовали растворы серной кислоты и едкого натра.

Анализ проводили при напряжении 40 кВ на рентгеновской трубке с медным анодом и экспозиции 40 с, используя линии FeK_α 1936 нм, ZnK_α 1435 нм и HgL_α 1241 нм. Края поглощения используемых аналитических линий железа, цинка и ртути согласно [14] имеют значения 174,346 нм; 128,34 нм и 100,9 нм соответственно и, следовательно, не влияют друг на друга.

Результаты и их обсуждение

Для оптимизации условий сорбционного концентрирования ионов металлов на модифицированном ионообменнике КУ-2 и последующего анализа полученного концентрата на рентгенофлуоресцентном спектрометре было изучено влияние длительности выдержки сорбента в растворе модификатора, продолжительности сорбции, количества тиоцианатионов, а также pH раствора на интенсивность аналитических линий. При выборе массы сорбента исходили из результатов, представленных в работе [15].

Сравнение градуировочных зависимостей, полученных сорбцией анионных комплексов цинка на катионите, выдержанном в растворе красителя в течение 1,5 часов и в течение суток, показало, что концентрационная чувствительность определения выше при использовании сорбента с более длительной выдержкой в растворе модификатора: $I_{Zn} = 4330 \cdot C_{Zn} + 2034{,}5$ (время модифицирования – 1,5 часа); $I_{Zn} = 5756{,}7 \cdot C_{Zn} - 3500{,}8$ (время модифицирования – сутки). Поэтому в дальнейшем использовался модифицированный в течение суток катионит.

Исследование зависимости сорбции исследуемых ионов из смеси от времени контакта катионита с раствором (рис. 1) показало, что максимум сорбции ртути достигается в течение 30–40 мин, а для сорбции железа и цинка необходимо 90–120 мин. То есть, как и в [15], железо является элементом, определяющим продолжительность контакта сорбента с анализируемым раствором (не менее 120 мин). Кроме того, поскольку железо образует с тиоцианат-

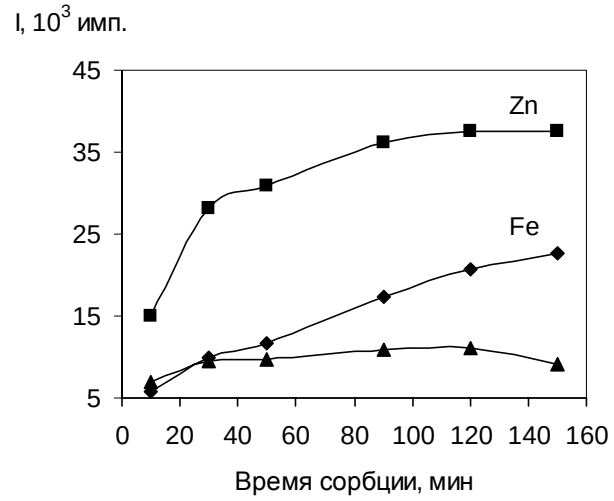

Рис. 1. Зависимость величины аналитического сигнала цинка, железа и ртути от времени сорбции.
C_{Zn} = 7,23 мкг/см^3, C_{Fe} = 3,52 мкг/см^3, C_{Hg} = 6,26 мкг/см^3; $V_{пробы}$ = 100 см^3.

ионами окрашенные комплексы, о завершении сорбции всех ионов можно судить визуально по исчезновению окраски анализируемого раствора.

Результаты исследования влияния комплексообразующего реагента на интенсивность аналитического сигнала представлены на рис. 2. Сначала концентрации SCN^--ионов недостаточно для образования комплексных анионов, поэтому железо, ртуть и цинк практически не сорбируются. С ростом концентрации SCN^--ионов в растворе появляются отри-

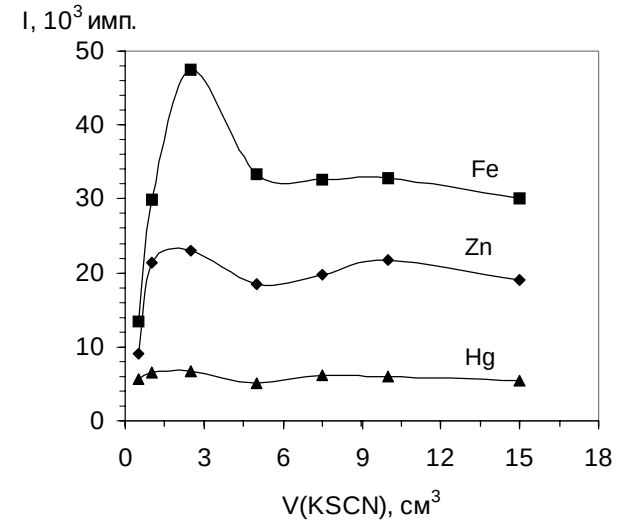

Рис. 2. Зависимость величины аналитического сигнала цинка, железа и ртути от количества KSCN.
$t_{сорбции}$ = 120мин; $V_{пробы}$ = 100 см^3; C_{Fe}=3,52 мкг/см^3; C_{Zn}=3,62 мкг/см^3; C_{Hg}=3,13 мкг/ см^3.

цательно заряженные комплексные ионы металлов, которые в зависимости от содержания роданид-ионов могут иметь следующий состав: $[Hg(SCN)_3]^-$ (lgβ=19,17), $[Hg(SCN)_4]^{2-}$ (lgβ=19,77), $[Zn(SCN)_3]^-$ (lgβ=2,2), $[Zn(SCN)_4]^{2-}$ (lgβ=3,7), $[Fe(SCN)_4]^-$ (lgβ=4,53), $[Fe(SCN)_5]^{2-}$ (lgβ=4,23), $[Fe(SCN)_6]^{3-}$ (lgβ=3,23) [10]. Эти ионы будут электростатически притягиваться поверхностью модифицированного сорбента, образуя с находящимся в фазе сорбента красителем ионные ассоциаты.

Механизм образования ионных ассоциатов на поверхности модифицированного сорбента КУ-2-РЖ$^+$ можно представить следующим образом:

а) для ионов железа (III)

КУ-2-РЖ$^+$ + $[Fe(SCN)_4]^- \rightarrow$ {КУ-2-РЖ$^+$$[Fe(SCN)_4]^-$};

2 КУ-2-РЖ$^+$ + $[Fe(SCN)_5]^{2-} \rightarrow$ {$(КУ\text{-}2\text{-}РЖ^+)_2[Fe(SCN)_5]^{2-}$};

3 КУ-2-РЖ$^+$ + $[Fe(SCN)_6]^{3-} \rightarrow$ {$(КУ\text{-}2\text{-}РЖ^+)_3[Fe(SCN)_6]^{3-}$};

б) для ионов ртути (II) и цинка

КУ-2-РЖ$^+$ + $[Zn(SCN)_3]^- \rightarrow$ {$(КУ\text{-}2\text{-}РЖ^+)[Zn(SCN)_3]^-$};

КУ-2-РЖ$^+$ + $[Hg(SCN)_3]^- \rightarrow$ {$(КУ\text{-}2\text{-}РЖ^+)[Hg(SCN)_3]^-$};

2 КУ-2-РЖ$^+$ + $[Zn(SCN)_4]^{2-} \rightarrow$ {$(КУ\text{-}2\text{-}РЖ^+)_2[Zn(SCN)_4]^{2-}$};

2 КУ-2-РЖ$^+$ + $[Hg(SCN)_4]^{2-} \rightarrow$ {$(КУ\text{-}2\text{-}РЖ^+)_2[Hg(SCN)_4]^{2-}$}.

С увеличением объема добавляемого раствора роданида калия до 2,5–3 см^3 интенсивности аналитических сигналов возрастают. Дальнейшее увеличение количества SCN-ионов в растворе приводит к снижению интенсивности аналитического сигнала. Причиной этого могут быть стерические затруднения при фиксации на поверхности модифицированного сорбента многозарядных анионных комплексов цинка, ртути и железа. Кроме того, при увеличении концентрации ионов SCN- в растворе они начинают конкурировать с комплексными анионами за место в сорбенте [16].

Исследование влияния кислотности среды на интенсивность аналитического сигнала (рис. 3) показало, что характер кривых близок к данным, полученным в работе [15]. Сорбция комплексов цинка и железа существенно зависит от pH раствора: с ее ростом величина аналитического сигнала, а, следовательно, и сорбция комплексов этих элементов, сначала увеличивается, достигая максимума при pH = 4,5–5,5, а затем резко снижается.

Вероятно, причиной этого являются конкурирующие реакции исследуемых ионов металлов с гидроксид-ионами, приводящие к образованию гидроксокомплексов, более прочных [10], чем комплексы с SCN^--ионами. Причем в случае железа это большей частью катионные комплексы состава $[Fe(OH)]^{2+}$ (lgβ=11,87) и $[Fe(OH)_2]^+$ (lgβ=21,17), которые преобладают в растворе уже при pH=5 и препятствуют сорбции железа на поверхность модифицированного катионита. Кроме того, с ростом

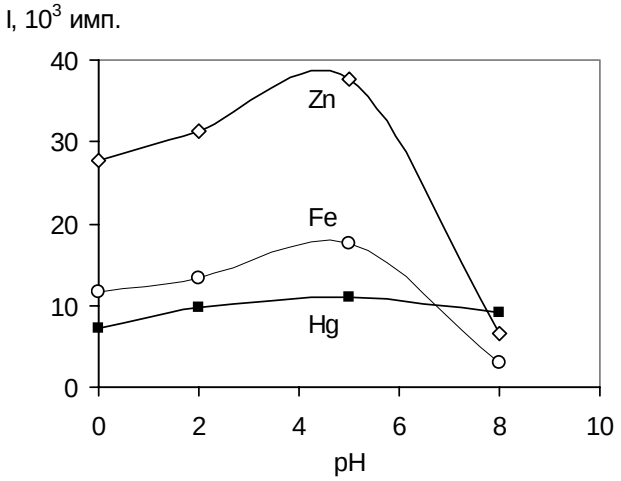

Рис. 3. Зависимость величины аналитического сигнала железа, ртути и цинка от pH раствора
$t_{сорбции}$ = 120мин; C_{Fe} = 1,55 мкг/ см³; C_{Hg} = 6,27 мкг/ см³; C_{Zn}= 7,23 мкг/ см³; $V_{пробы}$ = 100 см³.

pH увеличивается вероятность образования малорастворимого тригидроксида железа $[Fe(OH)_3]^0$. Дигидроксид цинка $[Zn(OH)_2]^0$ (lgβ =11,3), в отличие от тригидроксида железа, обладает амфотерными свойствами, и при избытке OH^--ионов образует отрицательно заряженные комплексные ионы состава $[Zn(OH)_3]^-$ (lgβ=13,14), $[Zn(OH)_4]^{2-}$ (lgIβ=14,66) [10], гораздо более устойчивые, чем тиоцианатные. Однако, судя по полученной зависимости (см. рис. 3), в исследованном интервале pH преобладают катионные комплексы цинка, которые не сорбируются на поверхность модифицированного катионита.

Для ртути изменение кислотности среды после достижения значения pH=2 практически не сказывается на сорбции. Это, по-видимому, может быть объяснено тем, что с понижением кислотности раствора ионы Hg^{2+} могут образовывать комплекс $[Hg(OH)_3]^-$ (lgIβ=21,20), прочность которого несколько выше прочности тиоцианатных комплексов ртути. То есть, рост pH в случае ионов ртути приводит лишь к тому, что последняя может сорбироваться на поверхность модифицированного сорбента не только в виде тиоцианатных анионных комплексов, но и в виде гидроксокомплексов.

В оптимальных условиях сорбционного концентрирования (продолжительность сорбции 120 мин, объем 25%-ного раствора роданида калия 2,5 см³, pH = 5) для цинка, ртути (II) и железа (III) получены градуировочные зависимости, линейные в исследованном диапазоне концентраций и описываемые следующими уравнениями линейной регрессии:

$I_{Zn} = 5756{,}7 \cdot C_{Zn} - 3500{,}8$; $I_{Hg} = 1411{,}1 \cdot C_{Hg} + 1511{,}2$; $I_{Fe} = 12145 \cdot C_{Fe} - 979{,}15$.

Получаемые твердые концентраты однородны и могут быть многократно использованы для градуировки прибора.

Правильность результатов анализа смесей (n=10) контролировали методом “введено-найдено” (таблица). Относительное стандартное отклонение (s_r) составляет 0,075. Пределы обнаружения элементов, определенные по 3s-критерию: для ртути и цинка 3,0 мкг/см³, по железу 0,1 мкг/см³ при концентрировании из проб объемом 100 см³. При увеличении объема пробы эти пределы могут быть снижены.

Для сравнения: прямой анализ на приборе “Спектроскан” обеспечивает возможность определения цинка и ртути на уровне 100 мкг/см³ и выше, железа – 10 мкг/см³ и выше.

Таким образом, разработана методика совместного сорбционного выделения ртути (II), цинка и

Таблица. Результаты совместного сорбционно-рентгенофлуоресцентного определения цинка, железа и ртути в смеси

Объем раствора, см³	Концентрация элемента в растворе, мкг/см³					
	Zn(II)		Hg(II)		Fe(III)	
	Введено	Найдено	Введено	Найдено	Введено	Найдено
100	7,23	7,44±0,40	6,26	6,03±0,32	3,52	3,04±0,16
100	3,62	3,87±0,20	3,13	3,15±0,17	0,88	0,93±0,05
100	1,44	1,23±0,07	1,57	1,46±0,08	0,44	0,38±0,02
200	1,81	1,95±0,10	1,56	1,59±0,09	0,88	0,72±0,04
200	1,36	1,23±0,07	1,57	1,72±0,09	0,44	0,47±0,03
300	2,41	2,55±0,14	1,05	1,12±0,06	0,59	0,46±0,02

железа (III) на катионите КУ-2, модифицированном родамином Ж, с последующим рентгенофлуоресцентным анализом полученных твердых концентратов. Методика может быть использована для определения цинка и железа в природных водах на уровне ПДК (0,3 мкг/см^3 и 1 мкг/см^3 соответственно) при концентрировании из проб объемом 100–200 см^3. Для анализа ртути на уровне ПДК (0,005 мкг/см^3) необходимо проводить концентрирование из проб большого объема. Однако, предлагаемая методика может быть использована, например, для контроля содержания ртути на входе в очистные сооружения производства каустической соды.

Литература

1. *Писарева В.П., Цизин Г.И., Золотов Ю.А.* Фильтры для концентрирования элементов из растворов // Журн. аналит. химии. – 2004. – 59, № 10. – С. 1014–1032.
2. *Запорожец О.А., Гавер О.М., Сухан В.В.* Иммобилизация аналитических реагентов на поверхности носителей // Успехи химии. – 1997. – 66, № 7. – С. 702–712.
3. *Саввин С.Б., Дедкова В.П., Швоева О.П.* Сорбционно-спектроскопические и тест-методы определения ионов металлов на твердой фазе ионообменных материалов // Успехи химии. – 2000. – 69, № 3. – С. 203–217.
4. *Гордеева В.П., Статкус Н.М., Сорокина Н.М., Цизин Г.И., Золотов Ю.А.* Рентгенофлуоресцентное определение тяжелых металлов в растворах после концентрирования их пирролидиндитиокарбаминатных комплексов на целлюлозных фильтрах // Журн. аналит. химии. – 2002. – 57, № 8. –С. 834–841.
5. *Цизин Г.И., Серегина И.Ф., Сорокина И.М., Формановский А.А., Золотов Ю.А.* Рентгенофлуоресцентное определение токсичных элементов в водах с использованием сорбционных фильтров // Заводская лаборатория. – 1993. – 59, № 10. – С. 1–5.
6. *Калинин Б.Д., Карамышев Н.И., Плотников Р.И., Пшеничный Г.А., Шимараев М.В., Набоков А.М., Сорокина Н.М., Цизин Г.И.* Применение портативного рентгеновского спектрометра “Спарк-1М” для определения тяжелых металлов в объектах окружающей среды // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 1998. – 64, № 8. – С.15–19.
7. *Брыкина Г.Д., Степанова Л.Н., Стефанов А.В., Крысина Л.С., Белявская Т.А.* Сорбционно-рентгенофлуоресцентное определение меди, никеля, цинка и кадмия в почвах // Журн. аналит. химии. – 1983. – 38, № 1. – С. 33–37.
8. *Штокало М.И., Костенко Е.Е., Жук И.З.* Определение микроколичеств свинца методом твердофазной производной спектрофотометрии // Журн. аналит. химии. – 1992. – 47, № 10–11. – С. 1827–1832.
9. *Костенко Е.Е., Штокало М.И.* Твердофазная спектрофотометрия – эффективный метод определения тяжелых металлов в пищевых объектах // Журн. аналит. химии. – 2004. – 59, № 12. – С. 1276–1282.
10. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1971. – 456 с.
11. *Физико-химические* методы анализа. Практическое руководство. Учебное пособие для вузов / Под ред. Алесковского В.Б. – Л.: Химия, 1988. – 323 с.
12. *Коростылев П.П.* Приготовление растворов для химико-аналитических работ. – М.: Наука, 1964. – 399 с.
13. *Шварценбах Г., Флашка Г.* Комплексонометрическое титрование. – М.: Химия, 1970. – 562 с.
14. *Блохин М.А., Швейцер И.Г.* Рентгеноспектральный справочник. – М.: Наука, 1982. – 376 с.
15. *Зауэр Е.А.* Определение железа (III), цинка и ртути (II) рентгенофлуоресцентным методом с предварительным концентрированием на аниониите АВ-17 // Методы и объекты химического анализа. – 2008. – 3, № 1. – С. 79–83.
16. *Мархол М.* Ионообменники в аналитической химии. В 2 т. – М.: Мир, 1985. – 280 с.