

Е.В. Радион, доцент; Т.Л. Залевская, доцент

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ЖЕЛЕЗА (III) НА СМЕСИ КАТИОНИТОВ

The express procedure of Fe (III) microquantities concentrating has been worked out. Using of ionic resins KU-2 and SG-1 mixture increases sorption efficiency and excludes Fe (III) losings during determination. The procedure has been recommended for control of different technological solutions containing Fe (III) microquantities.

Состояние железа (III) в разбавленных водных растворах в отсутствие комплексообразователей определяется его концентрацией и кислотностью среды. В результате гидролитических процессов Fe (III) существует в растворах в виде моно- и полиядерных гидроксокомплексов, а также коллоидных частиц [1]. Определение микроколичеств (10^{-5} – 10^{-7} моль/л) Fe (III) «рутинными» методами анализа в этих условиях представляет известные трудности из-за необходимости предварительного концентрирования пробы.

Известно, что различные гидроксоформы железа (III) по-разному сорбируются ионитами [1]. Эти вопросы имеют особо важное значение и должны учитываться как при создании очистных сооружений с использованием ионообменных смол, так и при разработке надежных методов концентрирования микроколичеств Fe (III) на ионитах с целью последующего определения. Обычным приемом решения последней задачи является концентрирование Fe (III) из разбавленных водных растворов на катионите КУ-2 (H^+) в колоночных условиях. Однако этот вариант не отличается экспрессностью, а также не гарантирует полноты сорбции при очень низких концентрациях, что будет показано ниже.

Целью данного исследования является разработка методики концентрирования микроколичеств Fe (III) из многокомпонентных технологических растворов, содержащих ионы других металлов, хлориды, фториды, соли аммония, гидразония и макроколичества борной кислоты. Для достижения поставленной цели необходимо было в первую очередь выбрать оптимальный интервал значений pH и наиболее подходящий сорбент.

Количество железа (III), поглощенное ионитом, зависит от его состояния в водном растворе, следовательно, от концентрации и значения pH [2]. В настоящей работе сорбция Fe (III) катионитами различной природы изучена в кислой среде ($pH \leq 2$). Выбор такого интервала значений pH был обусловлен следующими соображениями. Во-первых, до pH 2 борная кислота ($K_1=7,1 \cdot 10^{-10}$ [3]) находится в недиссоциированном состоянии, что предотвращает возможность комплексообразования ее с Fe (III) и другими ионами металлов. Боратные комплексы являются достаточно устойчивыми (табл. 1).

Таблица 1

Константы устойчивости боратных комплексов [3]

Комплекс	$\lg K_{уст}$	Комплекс	$\lg K_{уст}$
$[FeBO_2]^{2+}$	8,58	$[Co(BO_2)_4]^{2-}$	10,09
$[Fe(BO_2)_2]^+$	15,54	$[Ni(BO_2)_3]^-$	8,44

Хотя железо (III) образует положительно заряженные моно- и диборатные комплексные ионы, они, вследствие меньшего заряда и большего радиуса по сравнению с ионами Fe^{3+} , могут обладать меньшим сродством к катиониту. Это, в свою очередь,

может привести к неполной сорбции железа (III). Другие ионы, образующие нейтрально заряженные комплексы, вообще не будут поглощаться катионитом. Во-вторых, при $pH \leq 2$ исключена возможность существования железа в коллоидном состоянии [1].

С целью выбора наиболее подходящего сорбента изучена сорбция Fe (III) при концентрациях 10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4} моль/л и 100 мкг/л катионитами КУ-2 (H^+) и СГ-1 (H^+). Подготовка катионитов к работе проведена по общепринятым методикам [4]. Исследования осуществлялись в динамических условиях на колонке размером 50×1 см, высота слоя ионита – 5 см. Элюат, полученный после пропускания раствора, содержащего Fe (III), анализировали по методике фотометрического определения с о-фенантролином [5]. Железо (III), поглощенное катионитом, вымывали 3 н. раствором перегнанной соляной кислоты, содержание Fe (III) в полученном элюате определяли по той же методике. Зависимости количества поглощенного железа (III) (в % от введенного) от pH раствора приведены на рис. 1.

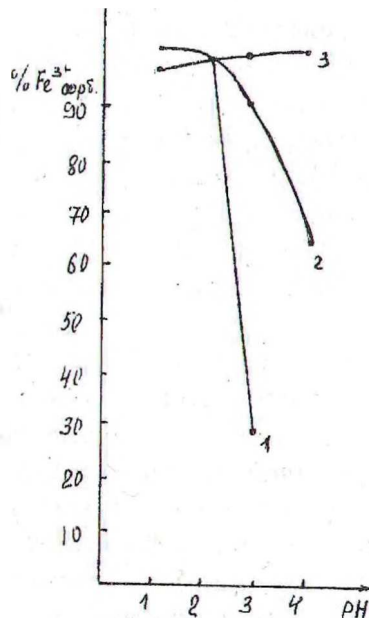


Рис. 1. Сорбция железа (III) катионитом КУ-2(H^+) при концентрации: 1 – 10^{-2} моль/л; 2 – 10^{-3} моль/л; 3 – 10^{-4} моль/л

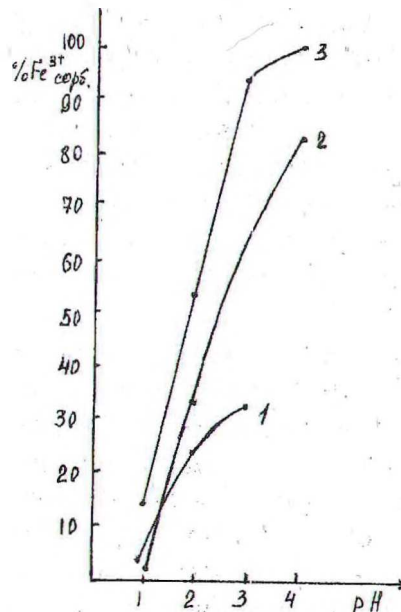


Рис. 2. Сорбция железа (III) катионитом СГ-1(H^+) при концентрации: 1 – 10^{-2} моль/л; 2 – 10^{-3} моль/л; 3 – 10^{-4} моль/л

Количественная сорбция Fe (III) сильноокислотным сульфокатионитом КУ-2 (H^+) в кислой среде ($pH \leq 2$) достигается только из растворов с концентрациями 10^{-2} и 10^{-3} моль/л (рис. 1, кр. 1, 2). При концентрации 10^{-4} моль/л железо (III) количественно сорбируется лишь в интервале pH 3–4 (кр. 3). Для изучения сорбции Fe (III) из растворов с концентрацией 100 мкг/л через колонку с катионитом пропустили 1 л раствора. Поглощенное железо (III) элюировали 3 н. раствором HCl. В этих условиях соляная кислота десорбирует в сумме 71,4 мкг железа (III), которое поглотилось ионитом КУ-2(H^+), т. е. 71,4 % от введенного количества. Таким образом, при pH 1–2 с уменьшением концентрации Fe (III) сорбция его сильноокислотным катионитом КУ-2 (H^+)

снижается, причем при концентрации 100 мкг/л достаточно существенно, что делает невозможным количественное концентрирование Fe (III) из разбавленных растворов с использованием этого катионита.

Ранее нами было показано, что слабокислотные карбоксильные катиониты КБ-4П-2 (H^+) и СГ-1 (H^+) при рН 1,5–3,0 избирательно сорбируют различные моноядерные гидроксокомплексы Fe (III), которые являются амфолитами и проявляют в данном случае основные свойства, благодаря чему может осуществиться ионный обмен в условиях подавления диссоциации ионогенных групп [2]. Поскольку при прочих равных условиях величина сорбции Fe (III) катионитом СГ-1 (H^+) оказалась выше, чем сорбция его катионитом КБ-4П-2 (H^+) [2], то для решения поставленной задачи был выбран первый из сорбентов. В разбавленных растворах область существования моноядерных гидроксокомплексов всегда шире, поэтому с ростом рН и уменьшением концентрации Fe (III) сорбция его катионитом СГ-1 (H^+) закономерно увеличивается (рис. 2).

Таким образом, для количественного концентрирования железа (III) из разбавленных растворов мы решили применить смесь катионитов – сильнокислотного КУ-2 (H^+) и слабокислотного СГ-1 (H^+). В табл. 2 приведены данные по сорбции железа Fe (III) при концентрации 100 мкг/л и рН 2 на каждом из катионитов и на их смеси в колоночных условиях, которые подтверждают правильность выбранного подхода. Применение смеси катионитов КУ-2(H^+) и СГ-1(H^+) в кислой среде (рН~2) обеспечивает практически полное извлечение железа (III) из очень разбавленных водных растворов.

Таблица 2

Сорбция железа (III) катионитами КУ-2 (H^+) и СГ-1 (H^+)

Марка ионита	Введено Fe, мкг	Поглощено Fe	
		мкг	%
КУ-2	12,5	9,0	72
СГ-1	12,5	2,0	16
Смесь КУ-2 и СГ-1	12,5	12,5	100

С целью сокращения времени концентрирования микроколичеств Fe (III) из больших объемов проб мы разработали методику с применением концентратора (рис. 3), в котором можно проводить данный процесс методом тонущих частиц [6].



Рис. 3. Концентратор: 1 – концентратор; 2 – притертая пробка; 3 – бюретка; 4 – стеклянный фильтр; 5 – зажим; 6 – резиновая трубка

Методика состоит в следующем. В концентратор вместимостью 1 л вводят смесь набухших ионитов из расчета по 1,5 г воздушно-сухих в H^+ -форме, подготовленных по методике [4]. Отбирают пробу, отмеряют 1 л ее и доводят рН до значения 2, приливая по каплям соляную или серную кислоту. Заливают подготовленную пробу в концентратор (1), закупоривают его притертой пробкой (2) и переворачивают несколько раз так, чтобы зерна ионитов падали через слой раствора сверху вниз. Через 5–7 мин дают зернам осесть в бюретке (3) на стеклянном фильтре (4) и, перекрыв зажимом (5) резиновую трубку (6), соединяющую концентратор с бюреткой, отсоединяют последнюю. Ионы железа (III), количественно поглотившиеся смесью ионитов, вымывают 50 мл 3 н. раствора соляной или серной кислоты. Элюат собирают в мерную колбу вместимостью 50,0 мл. В аликвотных частях его определяют содержание Fe (III). Бюретка с ионитами после промывания бидистиллированной водой готова к повторному использованию. Время концентрирования одной пробы составляет 15–20 мин.

Таблица 3

Результаты определения железа (III) в модельных растворах

Объем пробы, мл	Состав раствора		Введено Fe, мкг	Определено Fe, мкг	ε, %
	компонент	концентрация			
1000	Fe (III)	25 мкг/л	25,0	22,8	-9
500	Fe (III)	50 мкг/л	25,0	25,2	+1
500	Fe (III)	50 мкг/л	25,0	24,8	-1
1000	H_3BO_3	12 г/л			
	Fe (III)	15 мкг/л	15,0	15,0	0
	Co (II)	15 мкг/л			
500	Cr (III)	15 мкг/л			
	Fe (III)	30 мкг/л	15,0	16,0	+7
	Co (II)	30 мкг/л			
1000	Cr (III)	30 мкг/л			
	Fe (III)	25 мкг/л	25,0	25,0	0
	Co (II)	25 мкг/л			
	Cr (III)	25 мкг/л			
	Mn (II)	25 мкг/л			
500	Ni (II)	25 мкг/л			
	Fe (III)	50 мкг/л	25,0	26,9	+7
	NH_3	5 г/л			
	F^-	10 мг/л			
	Cl	0,15 мг/л			
500	N_2H_4	5 г/л			
	Fe (III)	50 мкг/л	25,0	23,5	-6
	Co (II)	50 мкг/л			
	Cr (III)	50 мкг/л			
	Mn (II)	50 мкг/л			
	Ni (II)	50 мкг/л			
	H_3BO_3	12 г/л			
	NH_3	5 г/л			
	F^-	10 мг/л			
	Cl	0,15 мг/л			
N_2H_4	5 г/л				

В табл. 3 приведены результаты определения Fe (III) в модельных растворах по предложенной методике – концентрированием на смеси ионитов методом тонущих частиц с последующим фотометрическим окончанием [3], которые показывают, что железо Fe (III) с удовлетворительной точностью можно определять таким образом на фоне сопоставимых концентраций Mn (II), Ni (II), Co (II) и Cr (III); 0,15 мг/л хлоридов; 10 мг/л фторидов; солей аммония и гидразония при концентрации 5 г/л (в пересчете на NH₃ и N₂H₄) и макроколичеств борной кислоты.

Данная методика позволяет проводить концентрирование микроколичеств Fe (III) из многокомпонентных технологических растворов с одновременным отделением макроколичеств борной кислоты и веществ, находящихся в молекулярной и анионной форме. В пробе должны отсутствовать вещества, образующие отрицательно заряженные и нейтральные частицы с ионами железа (III): комплексон III, фосфаты и др.

Точность анализа обуславливается точностью последующей методики определения Fe (III). Для конкретной методики минимальная определяемая концентрация Fe (III) находится из соотношения:

$$C_{\min} = \frac{C_{\min}^*}{n},$$

где C_{\min} – минимальное содержание Fe (III), которое может быть определено после концентрирования, мкг/л; C_{\min}^* – предел определения Fe (III) согласно конкретной методике анализа, мкг/л; n – степень концентрирования, определяется соотношением

$$n = \frac{V_{\text{пробы}}}{V_{\text{элюата}}},$$

где $V_{\text{пробы}}$ – объем пробы, взятой для концентрирования, мл; $V_{\text{элюата}}$ – объем элюата, полученный после концентрирования, мл.

В настоящее время химслужбы предприятий в качестве штатной чаще всего используют методику фотометрического определения Fe (III) с о-фенантролином, которая предполагает предварительное упаривание раствора в 5–10 раз и подкисление его для выделения борной кислоты в осадок. Предлагаемая нами методика отличается от существующей экспрессностью, простотой выполнения, большей степенью концентрирования. Важным преимуществом ее является одновременное отделение борной кислоты и анионов. Что касается ионов металлов, то они, очевидно, концентрируются на катионите КУ-2 (H⁺), а это делает возможным определение их из аликвотных частей элюата.

ЛИТЕРАТУРА

1. Давыдов Ю.П. Состояние радионуклидов в растворах. – Мн.: Наука и техника, 1978. – 224 с.
2. Радион Е.В., Залевская Т.Л., Баев А.К. Сорбция железа (III) катионитами // Весці АН Беларусі. Сер. хім. навук. – 1993. – № 4. – С. 3–7.
3. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1989. – 448 с.
4. Айвазов Б.В. Введение в хроматографию. – М.: Высшая школа, 1983. – 240 с.
5. Унифицированные методы анализа вод / Под общ. ред. Ю.Ю. Лурье. – М.: Химия, 1973. – 360 с.
6. Коренман И.М. Аналитическая химия малых концентраций. – М.: Химия, 1967. – 168 с.