

Определение железа (III), цинка и ртути (II) рентгенофлуоресцентным методом с предварительным концентрированием на анионите АВ-17

Е. А. Зауэр

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

Поступила: 31 октября 2007 / Принята к опубликованию: 16 января 2008

Оптимизированы условия совместного сорбционного концентрирования ионов ртути (II), цинка и железа (III) в виде тиоцианатных анионных комплексов на анионном обменнике АВ-17-8 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.

E.A. Zauer. X-Ray fluorescent determination of iron (III), zinc and mercury (II) content using anion exchanger AV-17 – Sorption concentration conditions of mercury (II), zinc and iron (III) ions from aqueous solutions in the form of thiocyanate anionic complexes on AV-17-8 anion exchanger 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 · роданидные анионные комплексы железа (III), цинка и ртути (II)

Keywords: X-ray fluorescence analysis · sorption preconcentration · thiocyanates anionic complexes of iron (III), zinc and mercury (II)

Контроль состава природных и сточных вод на содержание вредных элементов осложняется низкими содержаниями 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, в том числе и с рентгенофлуоресцентным [1–5], 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 комплексобразующих сорбентов [3–5], однако иониты также находят применение. В частности, сильноосновные аниониты используют для извлечения ионов металлов в виде устойчивых анионных комплексов [1].

В данной работе использовали предварительное концентрирование на сильноосновном анионите АВ-17-8 с последующим анализом концентрата на содер-

жание ртути (II), цинка и железа (III) рентгенофлуоресцентным методом на спектрометре "Спектроскан". Добавление в анализируемый раствор SCN⁻-ионов, образующих с этими элементами роданидные анионные комплексы, более прочные [6], чем с большинством других анионов, обеспечивает их селективное выделение при введении в объект анализа анионита. Следовательно, если анализируют природные воды, основными макрокомпонентами которых являются среди анионов карбонаты и хлориды, а среди катионов – щелочные и щелочноземельные металлы, то последние не мешают данному определению, поскольку не образуют комплексы. Что касается Cl⁻ и CO₃²⁻-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 анионите сорбируются более прочные роданидные анионные комплексы.

Материалы и методика исследований

Исходный раствор железа (III) готовили из железо-аммонийных квасцов согласно [7] и стандартизовали

комплексометрически с сульфосалициловой кислотой [8]. Раствор ртути (II) готовили из ее сульфата согласно [7] и стандартизовали методом обратного комплексометрического титрования с индикатором эриохромовым черным Т [8]. Раствор цинка готовили растворением навески металлического цинка (х.ч.) в соляной кислоте [7]. Рабочие растворы готовили разбавлением исходных дистиллированной водой в день анализа.

Методика концентрирования заключалась в следующем. В раствор соли железа (III), цинка или ртути (II), который предварительно доводили до pH 4,5–5,5 и добавляли 2,5–3,0 см³ 25%-ного раствора комплексобразующего реагента (тиоцианата калия), вводили 0,50±0,01 г анионита АВ-17-8 в хлоридной форме, очищенного согласно [9]. В течение 120 мин. смесь перемешивали на магнитной мешалке, после чего анионит отделяли фильтрованием, промывали дистиллированной водой и сушили. Высушенный сорбент засыпали в кювету рентгенофлуоресцентного кристалл-дифракционного сканирующего спектрометра “Спектроскан” для анализа.

Образцы для градуировки прибора получали по этой методике сорбцией из рабочих растворов железа, цинка и ртути объемом 100 см³.

Анализ проводили по линиям FeK_α (193,6 нм), ZnK_α (143,5 нм) и HgL_α (124,1 нм) при напряжении 40 кВ на рентгеновской трубке с медным анодом и экспозицией, равной 40 с. Края поглощения используемых аналитических линий железа, цинка и ртути согласно [10] 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 сорбции железа(III), цинка и ртути(II) на ионообменнике АВ-17-8 и последующего анализа полученного концентрата на рентгенофлуоресцентном спектрометре было изучено влияние продолжительности сорбции, вводимого количества тиоцианат-ионов, pH раствора, а также массы анионита на интенсивность аналитических линий.

При определении массы сорбента, прежде всего, исходили из необходимости обеспечения большей чувствительности определения. С этой целью были подготовлены и проанализированы образцы для определения цинка с массой сорбента 1,0 и 0,5 г. По результатам анализа были построены градуировочные зависимости, описываемые уравнениями $I_{Zn} = 3717,9 \cdot C_{Zn} - 7084,3$ и $I_{Zn} = 5129,1 \cdot C_{Zn} + 3376,4$ соответственно. Из них видно, что с уменьшением массы сорбента концентрационная чувствитель-

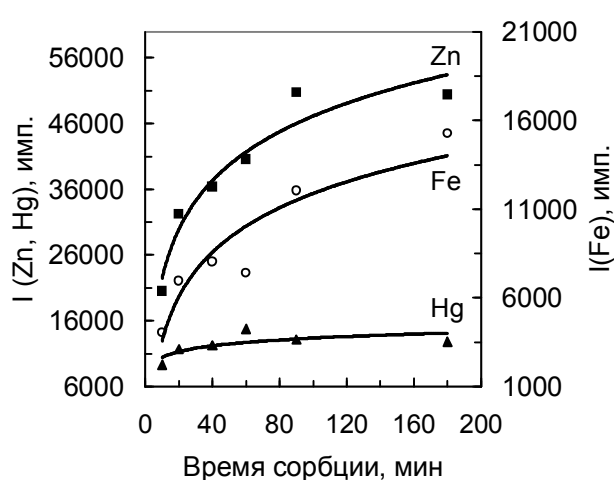


Рис. 1. Зависимость величины аналитического сигнала железа, цинка и ртути от времени сорбции.

$C_{Fe} = 1,55$ мкг/см³; $C_{Hg} = 6,27$ мкг/см³; $C_{Zn} = 7,23$ мкг/см³; $V_{пробы} = 100$ см³.

ность определения цинка увеличивается. Однако в виду конструктивных особенностей кюветы спектрометра дальнейшее уменьшение массы анализируемого концентрата не обеспечивало однородность его поверхности. Поэтому оптимальной в условиях анализа была принята масса сорбента, равная 0,5 г.

Исследование зависимости интенсивности аналитического сигнала от времени сорбции (рис. 1) показало, что в первую очередь сорбируются тиоцианатные комплексы ртути (время достижения максимальной интенсивности линии составляет 60 мин.). Для цинка и железа максимум интенсивности наблюдается значительно позже и составляет соответственно 90 мин. и 120 мин. Такая последовательность сорбции может быть обусловлена зависимостью сорбционной способности комплексных ионов от их устойчивости: с повышением последней способность комплексов к сорбции увеличивается [11]. Ртуть образует с тиоцианат-ионами более прочные комплексные анионы, чем цинк и железо [6].

Таким образом, в исследуемой смеси железо является элементом, определяющим продолжительность контакта сорбента с анализируемым раствором, и она не должна быть меньше 120 мин. Кроме того, поскольку железо образует с тиоцианат-ионами окрашенные комплексы и сорбируется последним, о завершении сорбции всех ионов можно судить визуально по исчезновению окраски анализируемого раствора.

Исследование зависимости интенсивности аналитического сигнала железа, цинка и ртути от объема раствора KSCN (рис. 2), являющегося комплексо-

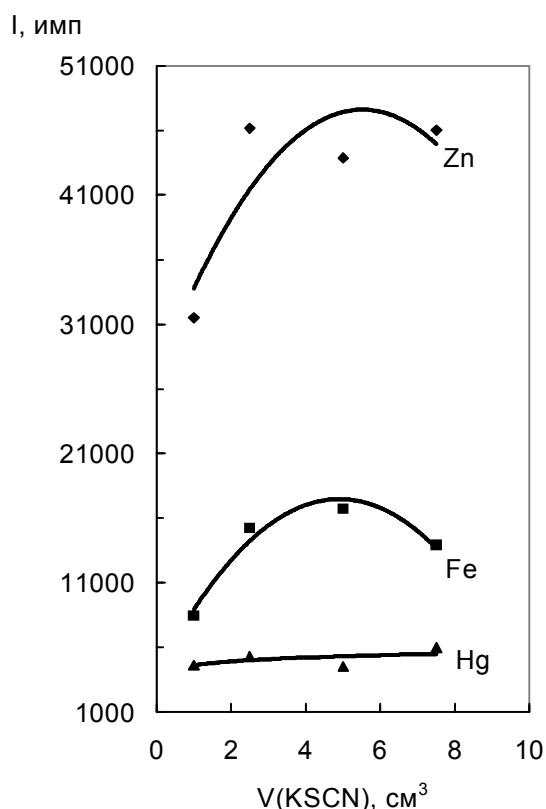


Рис. 2. Зависимость величины аналитического сигнала железа, цинка и ртути от количества KSCN. Время сорбции – 120 мин; $V_{\text{пробы}} = 100 \text{ см}^3$; $C_{\text{Fe}} = 1,76 \text{ мкг/см}^3$; $C_{\text{Hg}} = 6,27 \text{ мкг/см}^3$; $C_{\text{Zn}} = 7,23 \text{ мкг/см}^3$.

образующим соединением, позволяет предположить, что сначала концентрации SCN-ионов недостаточно для образования комплексных анионов, поэтому железо, цинк и ртуть практически не сорбируются. С увеличением объема введенного в раствор тиоцианата калия до 2,5–3,0 см³ растет количество отрицательно заряженных комплексных ионов состава $[M_I(\text{SCN})_n]^{3-n}$ или $[M_{II}(\text{SCN})_m]^{2-m}$ (здесь M_I – ионы Fe³⁺, M_{II} – ионы Zn²⁺ и Hg²⁺; $n = 4-6$; $m = 3-4$), которые сорбируются на анионите, и в результате интенсивность аналитических линий железа, цинка и ртути увеличивается.

Исследование зависимости интенсивности аналитического сигнала рассматриваемых элементов от кислотности раствора (рис. 3) показало, что с ее уменьшением сорбция тиоцианатных комплексов ртути изменяется мало. 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.

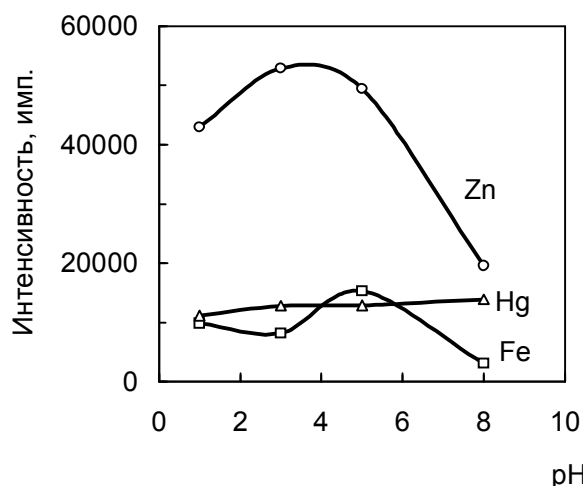


Рис. 3. Зависимость величины аналитического сигнала железа, ртути и цинка от pH раствора. Время сорбции – 120 мин; $C_{\text{Fe}} = 1,55 \text{ мкг/см}^3$; $C_{\text{Hg}} = 6,27 \text{ мкг/см}^3$; $C_{\text{Zn}} = 7,23 \text{ мкг/см}^3$; $V_{\text{пробы}} = 100 \text{ см}^3$.

Градуировочные зависимости для определения цинка, ртути (II) и железа (III), полученные в оптимальных условиях сорбционного концентрирования (продолжительность сорбции 120 мин., объем 25%-ного раствора роданида калия 2,5–3,0 см³, pH = 4,5–5,5), линейны и описываются следующими уравнениями линейной регрессии:

$$I_{\text{Zn}} = 5129,1 \cdot C_{\text{Zn}} + 3376,4;$$

$$I_{\text{Hg}} = 3319,6 \cdot C_{\text{Hg}} - 4268,8;$$

$$I_{\text{Fe}} = 8431,1 \cdot C_{\text{Fe}} + 1671,2.$$

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

Правильность результатов анализа контролировали методом “введено-найдено” ($n=10$) для чистых растворов (табл. 1) и для смесей (табл. 2). Относи-

Таблица 1. Результаты сорбционно-рентгенофлуоресцентного определения цинка, ртути и железа в чистых растворах

Элемент	Концентрация элемента в растворе, мкг/см ³	
	Введено	Найдено
Цинк	1,81	1,82 ± 0,15
Ртуть	1,57	1,48 ± 0,12
	1,25	1,17 ± 0,10
Железо	0,25	0,28 ± 0,02

Примечание: объем раствора – 200 см³

Таблица 2. Результаты совместного сорбционно-рентгенофлуоресцентного определения цинка, ртути и железа в смесях

Объем раствора, см ³	Концентрация элемента в растворе, мкг/см ³					
	Цинк		Ртуть		Железо	
	Введено	Найдено	Введено	Найдено	Введено	Найдено
100	7,23	7,44 ± 0,63	3,13	3,00 ± 0,25	0,78	0,82 ± 0,07
100	3,62	3,81 ± 0,32	3,13	2,95 ± 0,25	4,35	3,97 ± 0,34
200	1,81	2,19 ± 0,18	1,56	1,63 ± 0,14	0,31	0,26 ± 0,02
300	1,20	1,26 ± 0,11	1,04	1,07 ± 0,09	0,25	0,20 ± 0,02

тельное стандартное отклонение (s_r) составляет 0,075. Пределы обнаружения элементов, определенные по 3s-критерию: для ртути и цинка 1,5–2 мкг/см³, для железа 0,05–0,1 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, цинка и железа 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/см³ и 1 мкг/см³ соответственно) при концентрировании из проб объемом 100–200 см³. Для анализа ртути на уровне ПДК (0,005 мкг/см³) 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. Мясоедова Г.В., Щербинина Н.И., Саввин С.Б. Сорбционные методы концентрирования микроэлементов при их опреде-

лении в природных водах // Журн. аналит. химии. – 1983. – 38, № 8. – С. 1503–1514.

2. Заборская Е.Ю., Лепендина О.Л., Яновская И.М., Сенявин М.М. Рентгенофлуоресцентное определение меди, цинка, свинца и кадмия в ионитах // Журн. аналит. химии. – 1981. – 36, № 6. – С. 1068–1071.
3. 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.
4. 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 // Заводск. лаборатория. Диагностика материалов. – 1998. – 64, № 8. – С. 15–19.
5. Семенова Е.В., Блохина Г.Е., Величко Ю.И. Способ рентгенофлуоресцентного контроля сточных вод на содержание ртути // Заводская лаборатория. – 1989. – № 4. – С. 39–41.
6. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1971. – 456 с.
7. Коростылев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. – М.: Наука, 1964. – 399 с.
8. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. – М.: Химия, 1970. – 562 с.
9. Физико-химические методы анализа. Практическое руководство. Учебное пособие для вузов / Под ред. В.Б. Алесковского – Л.: Химия, 1988. – 323 с.
10. Блохин М.А., Швейцер И.Г. Рентгеноспектральный справочник. – М.: Наука, 1982. – 376 с.
11. Мархол М. Ионнообменники в аналитической химии. В 2 т. – М.: Мир, 1985. – 280 с.