

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-12-22-30>

СОРБЦИОННО-АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА В ВОДАХ

© Учкун Урунбоевич Рузметов*, Элеонора Шухратовна Жумаева,
Бунёд Тошмирзаевич Орзикулов, Зулайхо Асаналиевна Сманова

Национальный университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека, Узбекистан, 100174, Ташкент, ул. Университетская, д. 4;
*e-mail: ruzmetov.uchkun@mail.ru

*Статья поступила 9 июля 2023 г. Поступила после доработки 13 октября 2023 г.
Принята к публикации 25 октября 2023 г.*

Синтезированы сорбенты ППА-1 и ППФ-1 на основе волокон полиакрилонитрила (ПАН), модифицированных полиэтиленполиамином (ПЭПА), с добавлением формальдегида и фосфористой кислоты в случае ППФ-1. Эти сорбенты с иммобилизованной на их поверхности сульфосалициловой кислотой (ССК) использовали для сорбционного концентрирования ионов Fe (III) из образцов водопроводной и сточной вод. Методами ИК-спектроскопии и спектроскопии диффузного отражения подтверждено образование комплекса ионов железа с иммобилизованной на поверхности ППА-1 и ППФ-1 ССК. Исследована сорбция ионов Fe (III) на данных сорбентах: выбраны значения pH раствора, массы сорбента, времени контакта фаз, а также объем и концентрация десорбирующего агента (HNO₃), обеспечивающие максимальную степень извлечения железа. Значения обменной емкости ППА-1 и ППФ-1 составили 8 и 15 мг-экв/г соответственно. В выбранных условиях (pH = 2 – 2,5, t = 25 °C, m(сорбента) = 200 мг, V(0,5 M HNO₃) = 15 мл) изучено влияние мешающих ионов на извлечение железа. По многим параметрам ППФ-1 оказался более перспективным сорбентом для извлечения ионов Fe (III). Выбраны условия последующего определения железа методом атомно-абсорбционной спектрометрии с атомизацией в пламени (ПААС): пламя ацетилен – воздух; аналитическая линия Fe 243,8 нм; ширина щели монохроматора — 0,2 нм; ток лампы с полым катодом — 12 мА. Разработана методика сорбционно-атомно-абсорбционного определения железа в образцах вод различного происхождения в диапазоне концентраций 0,005 – 4 мкг/мл с пределом обнаружения 0,01 мкг/л (S_r = 0,033).

Ключевые слова: сорбционно-атомно-абсорбционная спектрометрия; иммобилизация; сульфосалициловая кислота; спектры диффузного отражения; определение железа (III).

DETERMINATION OF IRON IN WATER BY FLAME ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY WITH SORPTION PRECONCENTRATION

© Uchkun U. Ruzmetov*, Eleonora Sh. Jumaeva,
Bunyod T. Orziqulov, Zulaykho A. Smanova

National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek, 4, Universitetskaya ul., Tashkent, 100174, Uzbekistan;
*e-mail: ruzmetov.uchkun@mail.ru

Received July 9, 2023. Revised October 13, 2023. Accepted October 25, 2023.

Determination and monitoring of pollutants in the natural environment is an urgent task because of their impact on living organisms as a result of numerous anthropogenic impacts. For this reason, a large number of publications are devoted to the development, modification or optimization of analytical methods that can solve these problems. When determining trace elements present in various samples, such as natural and waste water, biological samples and alloy samples, direct determination by various instrumental methods is often impossible due to the matrix effect and rather low concentration of metal ions in the sample. The atomic absorption method is one of the methods widely used for the determination of iron ions, which has such advantages as simplified sample preparation, low probability of contamination and loss of elements, increased analytical productivity, the detection limit of components in the analyzed mixture reduced by several orders of magnitude, and the ability to determine trace amounts of elements in small samples. The aim of the study was to develop a technique for the preliminary concentration of Fe (III) ions in waters of various origins using a sorbent immobilized with sulfosalicylic acid and their further determination by flame atomic absorption spectrometry. Sorbents obtained on the basis of polyacrylonitrile modified with polyethylene polyamine (PPF-1 and PPA-1) with sulfosalicylic acid immobilized on their surface were used for selective sorption of Fe (III) ions. Optimal conditions for the immobilization of sulfosalicylic acid on sorbents and the formation of complexes with Fe (III) ions were studied. The developed sorp-

tion-atomic absorption technique provided determination of low concentrations of Fe (III) ions in various waters. The use of PPF-1 as a sorbent with immobilized sulfosalicylic acid for pre-concentration of iron has a number of advantages compared to traditional atomic absorption procedure, i.e., the simplicity, high degree of iron extraction, high sensitivity and selectivity of iron determination, as well as a low cost. The detection limit of iron ions is 0.01 µg/L, S_r does not exceed 0.033.

Keywords: sorption-atomic-absorption spectroscopy; immobilization; sulfosalicylic acid; diffuse reflectance spectra; determination of iron (III).

Введение

Определение и мониторинг загрязняющих веществ в природной среде относятся к актуальным задачам из-за антропогенных воздействий на живые организмы. По этой причине большое количество публикаций посвящено разработке, модификации или оптимизации аналитических методов, способных решить эти задачи. Выбор подходящего метода анализа зависит от многих факторов, связанных с требуемыми пределами обнаружения, воспроизводимостью метода, имеющимся оборудованием, а также от потенциальных помех, обусловленных составом матрицы образца.

При определении микроэлементов в различных объектах, таких как природная и сточная вода, биологические образцы и образцы сплавов, прямое определение различными инструментальными методами часто невозможно из-за эффекта матрицы и низкой концентрации ионов металлов. Поэтому для понижения предела обнаружения и улучшения селективности определения микроэлементов часто требуется предварительное, в частности, сорбционное концентрирование или отделение микроэлементов от матрицы [1 – 4]. В этих случаях целесообразно применять сорбенты с иммобилизованными органическими реагентами [5 – 9], что улучшает аналитические параметры сорбентов и тем самым повышает чувствительность (в 10 – 100 раз) и селективность определения, а также сокращает время проведения анализа и позволяет определять ионы металлов в составе сложных смесей.

Железо является одним из наиболее распространенных элементов в природных водах, где его среднее содержание колеблется в интервале 0,01 – 26 мг/л. Токсичность соединений железа для живых организмов в воде зависит от pH: в щелочной среде она возрастает. Большую опасность представляют сточные воды и шламы производств, связанных с переработкой железосодержащих продуктов [10 – 14].

Одним из широко используемых методов определения железа является атомно-абсорбционный с атомизацией в пламени, характеризующийся высокой чувствительностью, экспрессностью и селективностью определения [15].

Цель работы — разработка методики определения ионов Fe (III) в водах различного проис-

хождения методом атомно-абсорбционной спектроскопии с атомизацией в пламени (ПААС) с предварительным концентрированием с использованием сорбентов с иммобилизованной сульфосалициловой кислотой.

Экспериментальная часть

Реактивы. Для приготовления 0,0100 М (560 мкг/л) раствора Fe (III) в 5 %-ной HNO₃ использовали FeCl₃ · 6H₂O (чда).

Рабочие растворы перед применением готовили разбавлением стандартных бидистиллированной водой. Для хлорирования волокна и создания кислой среды использовали 0,1000 М стандартный раствор HCl. Стандартный 10 %-ный раствор сульфосалициловой (2-гидрокси-5-сульфобензойной) кислоты готовили точным взвешиванием 10,00 г реагента и растворением его в мерной колбе объемом 100 мл. При приготовлении раствора аммиака (1:1 по объему) смешивали равные части концентрированного аммиака и дистиллированной воды. Сорбенты массой ~0,2 г взвешивали на аналитических весах¹.

Оборудование. Использовали атомно-абсорбционный спектрометр Shimadzu AA-7700 (Япония), аналитические весы ABS 120-4N (Китай), pH-метр PHS-3E (Китай) с мешалкой MS7-N550-S. Качественный и количественный состав и топографию поверхности образцов изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-IT200LA (Япония). ИК-спектры волокон регистрировали с использованием спектрометра Bruker Invenio S-2021 методом ATR-FTIR в интервале частот 4000 – 400 см⁻¹. Количество закрепленного реагента и комплексов определяли методом спектроскопии диффузного отражения с использованием спектрофотометров EMC-30PC-UV (Германия) и Eye-One Pro (Китай).

Получение сорбентов и их подготовка. Использовали сорбенты в виде волокнистых нитей, полученных путем модификации полиэтиленполиамином (ПЭПА) полимера полиакрилонитрила (ПАН) (сорбенты ППФ-1 и ППА-1). Для синтеза ППА-1 волокна ПАН сначала активировали гидроксиламином, затем добавляли 50 %-ный

¹ Коростелёв П. П. Лабораторная техника химического анализа. — М.: Химия, 1981. — 312 с.

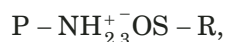
раствор ПЭПА при 100 °С в течение 3 ч. Волокно ППФ-1 получали добавлением, помимо этого, формальдегида и фосфористой кислоты [16 – 20].

Модификация сорбентов. ППФ-1 и ППА-1 (в виде волокнистой нити толщиной около 100 нм, площадью поверхности 30 – 100 г/м²) массой 0,2 г помещали в стакан емкостью 50,0 мл, выдерживали в 0,1 М HCl в течение 4 – 5 ч, промывали 2 – 3 раза бидистиллированной водой до нейтральной реакции, при этом сорбенты переходят в ионизированную анионообменную хлор-форму. Полученные препараты хранили в чашках Петри для последующих экспериментов.

Иммобилизация реагента. Для улучшения аналитических параметров полученных сорбентов на них иммобилизовали сульфосалициловую кислоту (ССК), образующую прочный комплекс с ионами железа (III).

ССК применяют в аналитической практике как реагент для обнаружения и выделения ионов металлов (Fe, Al, Be, Hg, Ti, Zr, Tl, U), а также как маскирующий агент для ряда ионов металлов и для определения ионов Fe, U, Be спектрофотометрическим методом².

Нами установлено, что ССК сорбируется на поверхности ППА-1 и ППФ-1 по механизму анионного обмена при значениях рН, соответствующих диссоциации сульфогруппы:



где Р — полимерные сорбенты ППА-1 и ППФ-1; R — радикал ССК, содержащий сульфогруппу.

Ионообменный характер сорбции подтверждается повышением кислотности жидкой фазы.

Для иммобилизации реагента в стаканы емкостью 50 мл вносили 2 мл 10 %-ного раствора ССК, добавляли 0,2000 г сорбента, магнитной мешалкой перемешивали в течение 4 – 5 мин, затем промывали сорбент бидистиллированной водой.

Проведение сорбции. В химические стаканы вносили по 10 мл растворов образцов, добавляли по 2 мл универсального буферного раствора, помещали сорбенты массой 0,2000 г с иммобилизованной ССК и перемешивали с помощью магнитной мешалки в течение 10 мин. Затем сорбент промывали бидистиллированной водой и хранили в чашках Петри для последующего использования.

Статическую обменную емкость сорбента (СОЕ) для иона Fe³⁺, мг/г, рассчитывали методом

насыщения при экспериментально выбранных условиях по формуле:

$$COE(Fe^{3+}) = \frac{C_1 - C_2}{m} V,$$

где C₁ и C₂ — концентрации ионов железа (III) в исходном растворе и фильтрате соответственно, мг/мл; V — объем фильтрата, мл; m — масса сорбента, г.

Отбор проб. В качестве объектов исследования были взяты образцы технологических сточных вод в производственной зоне Навоийской области согласно ГОСТ 31861–2012³. После фильтрования образцов воды и доведения значения рН до 2 – 2,5 их можно хранить в холодильнике при 5 °С в течение месяца.

Методика сорбционно-атомно-абсорбционно-го определения ионов Fe (III). Разработанная методика определения ионов железа (III) включает следующие стадии: пробоподготовка — перевод определяемого элемента в ионную форму, устранение мешающих ионов; проведение иммобилизации — активация сорбента ППФ-1 и иммобилизация на нем сульфосалициловой кислоты; сорбционное концентрирование — проведение сорбции ионов Fe (III) при оптимальных условиях (рН, время, количество сорбента, концентрация реагента); десорбция — извлечение металла из сорбента 5 %-ным раствором HNO₃; определение ионов Fe (III) в элюате методом ПААС.

Обсуждение результатов

Изучали ИК-спектры иммобилизованной ССК и комплекса иона Fe (III) с иммобилизованной ССК на сорбенте ППФ-1. Из результатов ИК-спектроскопических исследований видно, что после иммобилизации ССК на ППФ-1 в его спектре наблюдаются новые полосы поглощения в областях 3053 см⁻¹, соответствующей связи –C–H (sp²), и 1609 см⁻¹, соответствующей связи –C–C ароматического кольца, колебания в области 1309 см⁻¹, соответствующей связи –C–O карбоксильной группы, и уширение в области 3275 см⁻¹, соответствующее OH⁻ группе, что позволяет сделать вывод об иммобилизации ССК на сорбенте ППФ-1 (рис. 1). При взаимодействии иммобилизованной ССК с ионами железа происходит их сорбция с образованием комплекса: в ИК-спектре появляется новая полоса поглощения в области 670 – 534 см⁻¹, характерная для связи –O–Fe (рис. 2). Результаты ИК-спектроскопических исследований образования комплекса ионов Fe (III) с иммобилизованной сульфосалициловой кислотой приведены в табл. 1.

² Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. — М.: Химия, 1989. — 448 с.

³ ГОСТ 31861–2012. МГС: Вода. Общие требования к отбору проб. — М.: Стандартинформ, 2019.

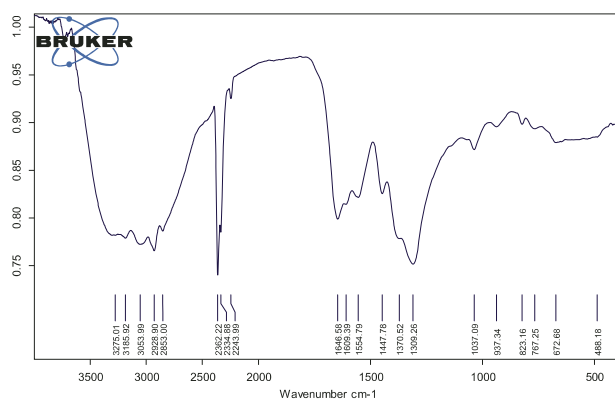


Рис. 1. ИК-спектр волокон ППФ-1 с иммобилизованной сульфосалициловой кислотой

Fig. 1. IR spectrum of PPF-1 fibers with immobilized sulfosalicylic acid

Для характеристики химической структуры полученных волокон с иммобилизованной ССК исследовали их элементный состав до и после сорбции ионов железа с помощью сканирующего электронного микроскопа (табл. 2). Полученные результаты показали, что сорбенты содержат атомы азота, придающие им анионообменные свойства. Иммобилизация ССК протекает в большей степени на волокне ППФ-1 (рис. 3, а, б), чем на ППА-1, и сорбция железа на ППФ-1 значительно выше. После иммобилизации ССК на этих

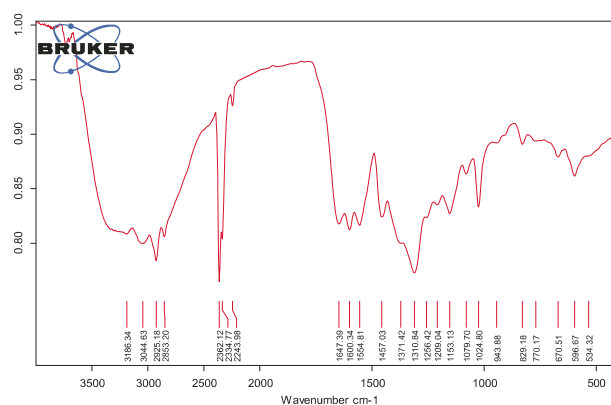


Рис. 2. ИК-спектр комплекса Fe (III) с иммобилизованной сульфосалициловой кислотой на сорбенте ППФ-1

Fig. 2. IR spectrum of Fe (III) complex with immobilized sulfosalicylic acid on PPF-1 sorbent

волокнах наблюдается существенное изменение состава: в волокне ППФ-1 появляются новые элементы (S — 3,29%), которые входят в состав ССК. Железо распределено на волокне равномерно (см. рис. 3, в), что свидетельствует о том, что произошла хемосорбция, а содержание железа на сорбенте составляет 10,28% (см. табл. 2). При этом изменяется цвет волокна от бесцветного до красно-бурого.

Можно также увидеть значительные изменения на поверхности волокна (рис. 3, б), указы-

Таблица 1. Результаты ИК-спектроскопических исследований образования комплекса ионов Fe (III) с иммобилизованной сульфосалициловой кислотой

Table 1. Results of IR spectroscopic studies of complexation of Fe (III) ions with immobilized sulfosalicylic acid

Функциональная группа	$\nu_{\text{ППФ-1}}, \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{ППФ+ССК}}, \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{ППФ+ССК+Fe}}, \text{cm}^{-1}$
—OH	3245,10	3184	3186
—CH ₂ —	2928 – 2849	3030 – 2848	3044 – 2853
—P—H	2362	2362	2362
—P—O	1448	1448	1457
—N—H	1642	1627 – 1579	1647 – 1554
—C—H (Ar)	—	3053	3044
—C—O	—	1309	1310
—C=C— (Ar)	—	1609 – 1554	1600 – 1554
—S=O	—	1037	1079
—O—Me	—	—	670 – 534

Таблица 2. Результаты элементного анализа (%) волокна ППФ-1 с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-IT200LA ($n = 3; P = 0,95$)

Table 2. Results of the elemental analysis of PPF-1 fiber (% wt.) using a JEOL JSM-IT200LA scanning electron microscope ($n = 3; P = 0.95$)

Сорбент	C	N	O	Cl	S	Fe
ППФ-1 + Fe (III)	40,07 ± 0,05	33,13 ± 0,10	20,68 ± 0,08	5,10 ± 0,02	—	1,02 ± 0,02
ППФ-1+ ССК	44,81 ± 0,04	23,79 ± 0,07	24,06 ± 0,06	4,03 ± 0,02	3,29 ± 0,01	—
ППФ-1+ ССК + Fe (III)	32,92 ± 0,03	12,80 ± 0,07	31,11 ± 0,06	10,10 ± 0,01	2,79 ± 0,01	10,28 ± 0,02

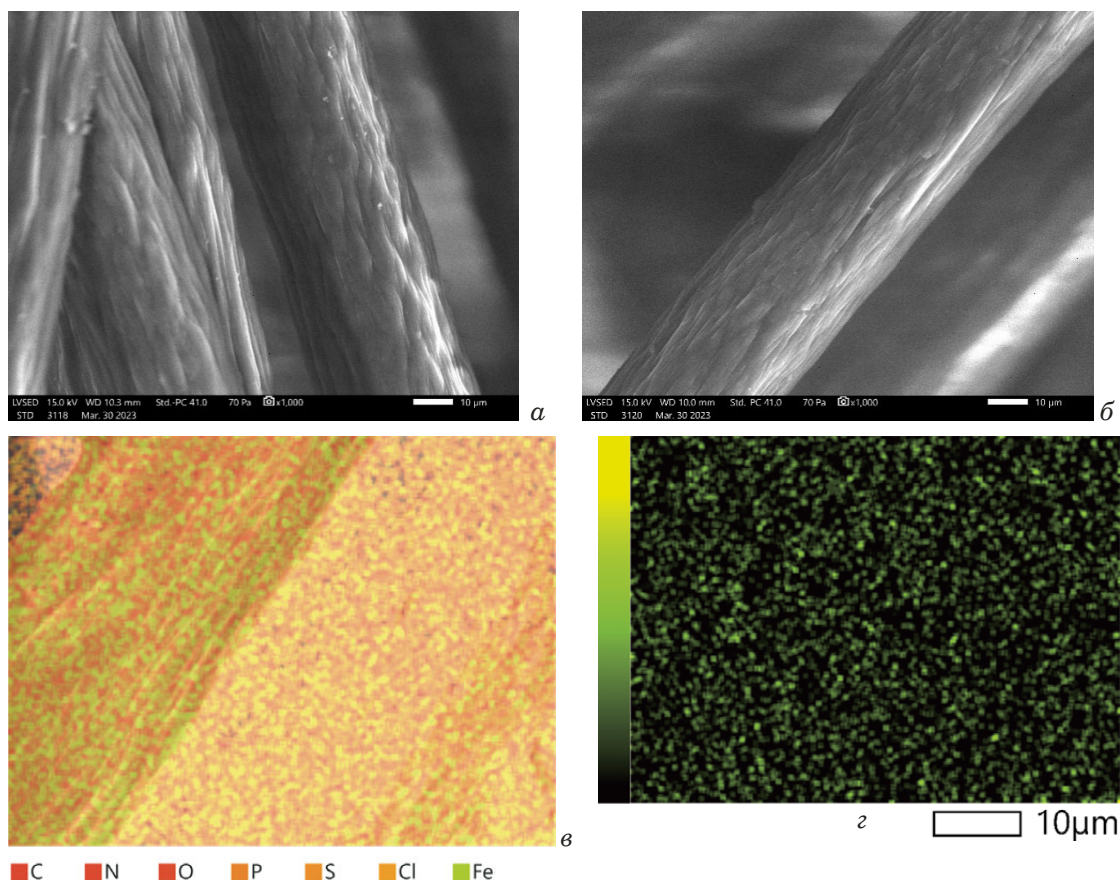


Рис. 3. Электронные микрофотографии волокон ППФ-1 после иммобилизации сульфосалициловой кислоты (а); абсорбции Fe (III) (б); вид распределения на поверхности волокон различных элементов (в) и Fe (III) (г)

Fig. 3. Electron micrographs of PPF-1 fibers after immobilization with sulfosalicylic acid (a); absorption of Fe (III) (b); type of distribution on the fiber surface of various elements (c) and Fe (III) (d)

вающие на взаимодействие ионов металла с реагентом. Изучили зависимость от длины волны функции Кубелки – Мунка $F(R)$ сорбентов в отсутствие и в присутствии на них иммобилизованного реагента и его комплекса с ионами железа.

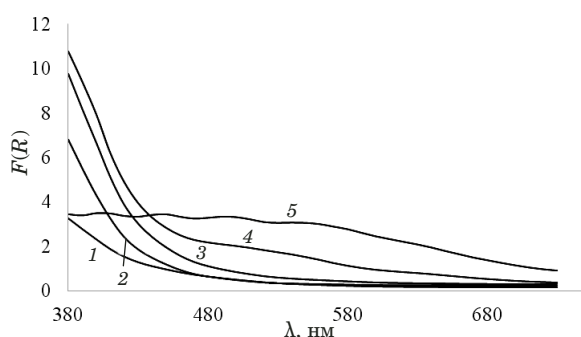


Рис. 4. Спектры диффузного отражения: 1 — волокна ППА-1; 2 — волокна ППФ-1; 3 — ППА-1 с иммобилизованной ССК; 4 — ППФ-1 с ССК; 5 — ППФ-1 с ионами Fe (III) без иммобилизации ССК

Fig. 4. Diffuse reflectance spectra: 1 — PPA-1; 2 — PPF-1 fibers; 3 — PPA-1 with SSaI; 4 — PPF-1 with SSaI; 5 — PPF-1 with Fe (III) ions without immobilization

Предварительные исследования методом спектроскопии диффузного отражения по выбору наилучшего сорбента показали, что наибольшее диффузное отражение при иммобилизации ССК достигается при использовании полиэтиленполиамина, модифицированного фосфористой кислотой (ППФ-1) (см. рис. 4).

Спектры диффузного отражения ССК с ионами Fe (III) в твердой фазе имеют максимумы в области 500 нм. Молекула реагента содержит группы $-OH$ и $-COOH$, которые образуют связи с Fe (III), приписываемые анионному бис-комплексу (II), имеющему красно-бурую окраску. Полученные результаты представлены на рис. 5.

Влияние значения pH на сорбцию. Кислотность среды влияет на сорбцию металлов на модернизированных волокнах, так как от нее зависит реакционная способность функциональных групп сорбента и реагента, и, как следствие, определяет селективность иммобилизованного реагента по отношению к компонентам раствора. В зависимости от pH образуются различные комплексы металлов, например, ион Fe (III) образует с ССК несколько комплексов: моносальцилат розовато-бурого цвета (pH 1,8 – 2,5), дисуль-

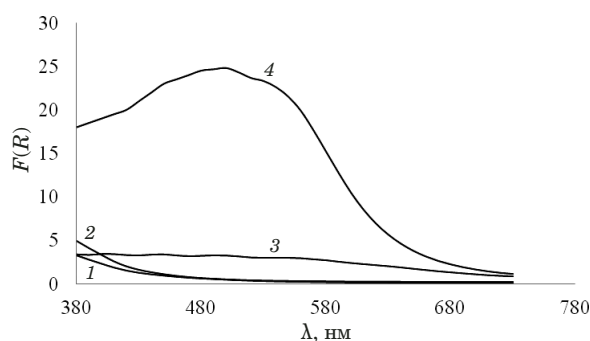


Рис. 5. Спектры диффузного отражения сорбентов ППФ-1 (1) и ППФ-1 (2) с иммобилизованной сульфосалициловой кислотой, ППФ-1 с ионами Fe (III) без иммобилизации (3) и иммобилизованным комплексом сульфосалициловой кислоты с Fe (III) (4)

Fig. 5. Diffuse reflectance spectra of sorbents PPF-1 (1) and PPF-1 (2) with immobilized sulfosalicylic acid; PPF-1 with Fe (III) ions without immobilization (3), and immobilized complex of sulfosalicylic acid with Fe (III) (4)

фосалицилат бурого цвета (pH 4 – 8), трисульфосалицилат желтого цвета (pH 8 – 11). Было изучено влияние pH на образование комплекса в диапазоне от 2 до 9. Наибольшая степень извлечения железа соответствует значению pH 3 – 5 (рис. 6).

Влияние массы сорбента. При оптимальных значениях pH изучили зависимость степени извлечения ионов Fe (III) от массы волокна сорбента в диапазоне 100 – 400 мг (рис. 7).

Из рис. 7 видно, что количественное выделение железа достигается при массе сорбента 200 – 300 мг, которая и была выбрана для последующих исследований.

Влияние времени контакта фаз на сорбцию. Изучили зависимость степени сорбции Fe (III) на сорбенте ППФ-1, который оказался более перспективным для выделения железа, от времени контакта фаз в диапазоне 1 – 30 мин. Полученные результаты показали, что сорбция Fe (III) в течение 10 мин достигает 96 %, это время было выбрано для последующих исследований.

Влияние условий элюирования на разделение. Поскольку сорбция Fe (III) при pH < 2 незначительна, элюирование проводили в слабокислой среде. Для десорбции Fe (III) использовали различные концентрации и объемы HNO₃ (табл. 3). Результаты показали, что 15,0 мл 0,5 М HNO₃ достаточно для полного элюирования ионов Fe (III) при перемешивании в течение 30 мин. Поэтому в последующих экспериментах в качестве элюента применяли HNO₃ указанных концентрации и объема.

Важным фактором, определяющим сорбционную способность, является обменная емкость сорбента. Для ее определения через 200 мг сорбента пропускали по 10 мл растворов Fe (III) с концен-

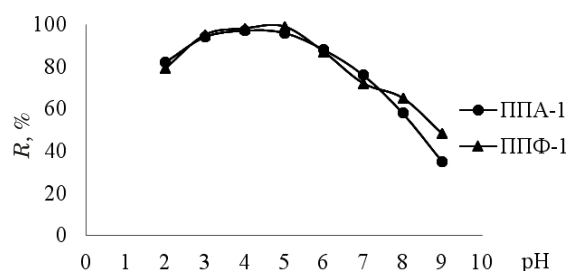


Рис. 6. Зависимость степени извлечения Fe (III) от pH (концентрация Fe (III) — 560 мкг/л, $m_{\text{сорб}}$ — 200 мг, $t = 10$ мин, $T = 25^\circ\text{C}$)

Fig. 6. Dependence of Fe (III) recovery on pH (concentration of Fe (III) — 560 $\mu\text{g/L}$, $m_{\text{сорб}}$ — 200 mg, $t = 10$ min, $T = 25^\circ\text{C}$)

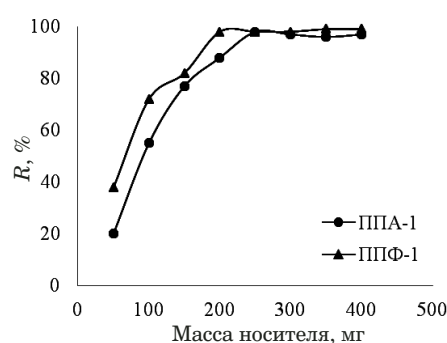


Рис. 7. Зависимость степени извлечения Fe (III) от массы сорбента (условия эксперимента те же, что и на рис. 6)

Fig. 7. Dependence of Fe (III) recovery on the amount of fiber (experimental conditions are the same as in Fig. 6)

трацией 50 – 500 мкг/л при pH 6,0 в течение 2 ч. Приведенные на рис. 8 зависимости обменной емкости ППФ-1 и ППА-1 от концентрации Fe (III) показали, что для указанных сорбентов ее максимальные значения составляют 15 и 8 мг-экв/г соответственно. Таким образом, вновь наиболее перспективным сорбентом для выделения железа оказался ППФ-1.

Регенерация сорбентов. Для удаления ионов железа с волокнистого сорбента десорбцию про-

Таблица 3. Зависимость степени десорбции ионов Fe (III) от концентрации и объема HNO₃

Table 3. Dependence of Fe (III) desorption degree on the concentration and volume of elution solution (HNO₃)

Концентрация HNO ₃ , моль/л	Объем HNO ₃ , мл	Степень десорбции Fe (III), %
0,5	5,0	85
0,5	10,0	96
0,5	15,0	98
0,5	20,0	98
0,75	10,0	98
1,0	10,0	98

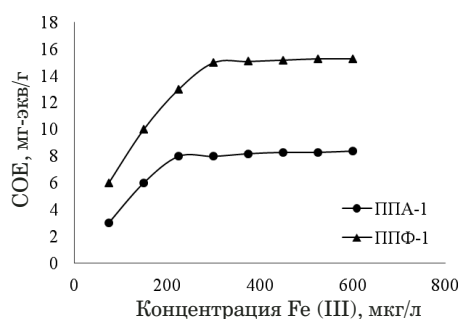


Рис. 8. Зависимость статистической обменной емкости сорбентов от концентрации Fe (III)

Fig. 8. Dependence of the statistical exchange capacity of sorbents on the concentration of Fe (III)

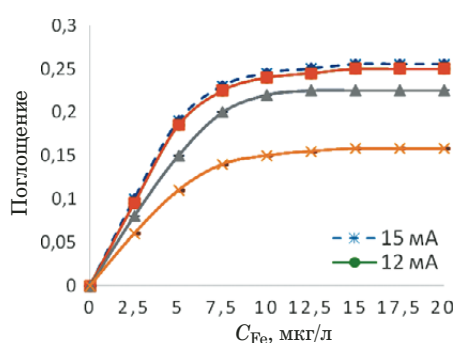


Рис. 9. Зависимость аналитического сигнала от концентрации железа при различном токе питания лампы с полым катодом

Fig. 9. Dependence of the analyte signal on the iron concentration at different supply currents of a hollow cathode lamp

водили 0,2 М HNO_3 в течение 1 ч. Затем сорбент промывали бидистиллированной водой до достижения нейтрального pH. Погрешность результатов трижды повторенных экспериментов составила <5%. Сорбент ППФ-1 показал лучшую стабильность и возможность повторного использования для извлечения Fe (III).

Влияние посторонних ионов. Изучили влияние различных катионов и анионов на сорбцию Fe (III) на сорбенте с иммобилизованной ССК. Предел допустимой концентрации мешающих ионов установили как их количество, при котором возможно извлечение не менее 90% железа (установленные возможные избытки указаны далее в скобках). Результаты показали, что ионы Na^+ (200), K^+ (300), NH_4^+ (100), Ca^{2+} (50), Mg^{2+} (50) не оказывают значительного влияния на концентрирование и определение ионов Fe (III). Это объясняется низкой адсорбционной способностью или меньшей скоростью взаимодействия мешающих ионов с ССК. Видно, что наличие многих сопутствующих ионов не влияет на извлечение Fe (III) в выбранных условиях ($\text{pH} = 2 - 2,5$, $t = 25^\circ\text{C}$; $m_{\text{сорб}} = 200$ мг; $V_R = 10$ мл).

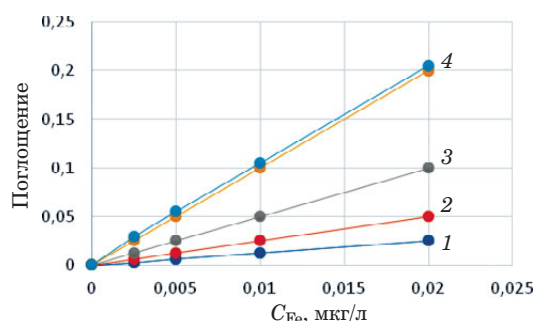


Рис. 10. Зависимость аналитического сигнала от концентрации при сорбционно-атомно-абсорбционном определении железа для различного времени концентрирования: 1 — 0 мин; 2 — 1 мин; 3 — 5 мин; 4 — 7 мин

Fig. 10. Calibration curves for iron determination by FAAS at a different preconcentration time: 1 — 0 min; 2 — 1 min; 3 — 5 min; 4 — 7 min

Выбор условий определения железа методом ПААС. Для достижения высокого разрешения аналитической резонансной линии железа 243,8 нм при его определении изменяли ширину щели монохроматора. Эксперименты показали, что при определении железа в сложных смесях при ширине щели монохроматора 1 нм повышалась воспроизводимость аналитического сигнала, но проявлялось влияние мешающих элементов, а при более широкой щели монохроматора понижался коэффициент чувствительности. В результате выбрали более узкую щель 0,2 нм и провели коррекцию фона.

Для определения железа была выбрана горючая смесь ацетилен – воздух. При применении этой смеси существенное влияние на аналитический сигнал оказывала лимонная кислота, используемая в составе буферного раствора для сорбции. Для понижения ее влияния добавляли H_3PO_4 .

Изучили также зависимость аналитического сигнала железа от его концентрации при разных значениях тока питания лампы с полым катодом в диапазоне от 5 до 15 мА (рис. 9). Видно, что при увеличении тока лампы улучшалась воспроизводимость результатов анализа, но понижалась чувствительность. В качестве оптимального для определения железа был выбран ток 12 мА.

Характерные зависимости аналитического сигнала от концентрации Fe (III) в оптимальных условиях проведения анализа при различном времени концентрирования приведены на рис. 10.

Как видно из рис. 10, повышение времени концентрирования приводит к пропорциональному увеличению угла наклона градуировочной зависимости и, соответственно, повышению чувствительности определения железа в растворе. При более длительном концентрировании аналитический сигнал мало изменялся, что стало осно-

Таблица 4. Результаты определения железа в образцах вод сорбционно-атомно-абсорбционным методом с использованием сорбента ППФ-1 ($n = 3$; $P = 0,95$)

Table 4. Results of iron determination in water samples by the sorption-atomic-absorption method using the PPF-1 sorbent ($n = 3$; $P = 0.95$)

Введено Fe (III), мкг/л	Водопроводная вода		Вода из скважины		Сточная вода	
	Найдено железа, мкг/л	Степень извлечения Fe (III), %	Найдено Fe (III), мкг/л	Степень извлечения железа, %	Найдено Fe (III), мкг/л	Степень извлечения железа, %
0	0,25 ± 0,1	—	1,0 ± 0,14	—	1,3 ± 0,3	—
10,0	10,2 ± 0,2	98 ± 1	11,1 ± 0,2	98 ± 2	11,4 ± 0,1	97 ± 1
20,0	20,3 ± 0,2	99 ± 1	21,1 ± 0,2	98 ± 1	22,1 ± 0,2	97 ± 1

вой для выбора оптимального времени концентрирования 7 мин.

Уравнение градуировочной зависимости для определения железа методом ААС с атомизацией в пламени и сорбционным концентрированием имеет вид: $y = 0,0607x + 0,001$ ($R^2 = 0,989$).

Диапазон определяемых содержаний железа составляет 0,005 – 4 мкг/мл, значение предела обнаружения железа, рассчитанное по 3s-критерию, составило 0,01 мкг/л, относительное стандартное отклонение не превышало 0,033. Эти значения являются достаточными для определения следовых количеств ионов Fe (III) в объектах окружающей среды.

Определение железа в реальных образцах вод. Разработанную методику с использованием сорбента ППФ-1 применили для определения железа в образцах водопроводной, природной и сточной вод (табл. 4).

Из табл. 4 видно, что достигнутые степени извлечения железа 97 – 99 % были достаточными для определения его следовых количеств в проанализированных пробах воды.

Заключение

Полимерное волокно ППФ-1 с иммобилизованной на его поверхности сульфосалициловой кислотой хорошо зарекомендовало себя в качестве сорбента для предварительного концентрирования железа (III) с его последующим определением методом ААС с атомизацией в пламени. Разработанная методика дает возможность определять низкие концентрации ионов Fe (III) в водах различного происхождения с пределом обнаружения 0,01 мкг/л. Диапазон определяемых содержаний составляет 0,005 – 4 мкг/мл, S_r не превышает 0,033.

ЛИТЕРАТУРА (REFERENCES)

1. Campos R. C., Santos H. R., Grinberg P. Determination of copper, iron, lead and nickel in gasoline by electrothermal atomic absorption spectrometry using three-component solutions / Spectrochim. Acta. Part B. 2002. Vol. 57. N 1. P. 15 – 28. DOI: 10.1016/S0584-8547(01)00362-7
2. Pourreza N., Zavvar Mousavi H. Solid phase preconcentration of iron as methylthymol blue complex on naphthalene-tetraoctylammonium bromide adsorbent with subsequent flame atomic absorption determination / Talanta. 2004. Vol. 64. N 1. P. 264 – 267. DOI: 10.1016/j.talanta.2004.02.006
3. Pourjavid M. R., Arabieh M., Yousefi S. R., Sehat A. A. Interference free and fast determination of manganese (II), iron (III) and copper (II) ions in different real samples by flame atomic absorption spectroscopy after column graphene oxide-based solid phase extraction / Microchem. J. 2016. Vol. 129. P. 259 – 267. DOI: 10.1016/j.microc.2016.07.008
4. Zolotov Yu. A., Tsizin G. I., Dmitrienko S. G., Morosanova E. I. Sorption preconcentration of microcomponents for the chemical analysis / Rus. Chem. Rev. 2005. Vol. 74. N 1. P. 37 – 60. DOI: 10.1070/RC2005v074n01ABEH000845
5. Liu Y., Liang P., Guo L. Nanometer titanium dioxide immobilized on silica gel as sorbent for preconcentration of metal ions prior to their determination by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry / Talanta. 2005. Vol. 68. N 1. P. 25 – 30. DOI: 10.1016/j.talanta.2005.04.035
6. Roldan P. S., Alcántara I. L., Padilha C. C. F., Padilha P. M. Determination of copper, iron, nickel and zinc in gasoline by FAAS after sorption and preconcentration on silica modified with 2-aminotiazole groups / Fuel. 2005. Vol. 84. N 2 – 3. P. 305 – 309. DOI: 10.1016/j.fuel.2004.08.001
7. Çekiç S. D., Filik H., Apak R. Use of an o-aminobenzoic acid-functionalized XAD-4 copolymer resin for the separation and preconcentration of heavy metal(II) ions / Anal. Chim. Acta. 2004. Vol. 505. N 3. P. 15 – 24. DOI: 10.1016/S0003-2670(03)00211-3
8. Dogan C. E., Akcin G. Sorption and Desorption of Lead on 5-Amino-1,3,4-Thiadiazole-2-Thiol Immobilized Silica Gel by Flame Atomic Absorption Spectrometry (FAAS) / Instrum. Sci. Technol. 2008. Vol. 36. P. 476 – 492. DOI: 10.1080/10739140802234907
9. Madusmanova N. K., Khalilova L. M., Zhumaeva E. Sh., et al. Nitrosonaphthol derivatives as analytical reagents for cobalt ions / J. Anal. Chem. 2022. Vol. 77. N 1. P. 26 – 34. DOI: 10.1134/S1061934822010099
10. Tewari P. K., Singh A. K. Synthesis, characterization and applications of pyrocatechol modified amberlite XAD-2 resin for preconcentration and determination of metal ions in water samples by flame atomic absorption spectrometry (FAAS) / Talanta. 2001. Vol. 53. N 4. P. 823 – 833. DOI: 10.1016/S0039-9140(00)00572-5
11. Pourreza N., Hoveizavi R. Simultaneous preconcentration of Cu, Fe and Pb as methylthymol blue complexes on naphthalene adsorbent and flame atomic absorption determination / Anal. Chim. Acta. 2005. Vol. 549. N 1 – 2. P. 124 – 128. DOI: 10.1016/j.aca.2005.06.037
12. Akl M. A. A., Kenawy I. M. M., Lasheen R. R. Organically modified silica gel and flame atomic absorption spectrometry: employment for separation and preconcentration of nine trace heavy metals for their determination in natural aqueous systems / Microchem. J. 2004. Vol. 78. N 2. P. 143 – 156. DOI: 10.1016/j.microc.2004.03.019

13. **Yebra-Biurrun M. C., Bermejo-Barrera A., Bermejo-Barrera M. P., Barciela-Alonso M. C.** Determination of trace metals in natural waters by flame atomic absorption spectrometry following on-line ion-exchange preconcentration / *Anal. Chim. Acta.* 1995. Vol. 303. N 2 – 3. P. 341 – 345. DOI: 10.1016/0003-2670(94)00509-K
14. **Gurnani V., Singh A. K., Venkataramani B.** Cellulose functionalized with 8-hydroxyquinoline: new method of synthesis and applications as a solid phase extractant in the determination of metal ions by flame atomic absorption spectrometry / *Anal. Chim. Acta.* 2003. V. 485. N 2. P. 221 – 232. DOI: 10.1016/S0003-2670(03)00416-1
15. **Narin I., Soylak M., Elçi L., Doğan M.** Determination of trace metal ions by AAS in natural water samples after preconcentration of pyrocatechol violet complexes on an activated carbon column / *Talanta.* 2000. Vol. 52. N 6. P. 1041 – 1046. DOI: 10.1016/S0039-9140(00)00468-9
16. **Ashirov M. A., Yusupova M. R., Akhmadjanov U. G., et al.** Sulfarsazen-immobilized PPA Matrix as a new efficient analytical reagent for Hg(II) determination / *Anal. Bioanal. Chem.* Res. 2023. Vol. 10. N 2. P. 135 – 148. DOI: 10.22036/ABCR.2022.357823.1817
17. **Bekchanov D., Kawakita H., Mukhamediev M., et al.** Sorption of cobalt (II) and chromium (III) ions to nitrogen- and sulfur-containing polyampholyte on the basis of polyvinylchloride. / *Polym. Adv. Technol.* 2021. Vol. 32. N 7. P. 2700 – 2709. DOI: 10.1002/pat.5209
18. **Bekchanov D., Mukhamediev M., Lieberzeit P., et al.** Polyvinylchloride-based anion exchanger for efficient removal of chromium (VI) from aqueous solutions / *Polym. Adv. Technol.* 2021. Vol. 32. N 10. P. 3995 – 4004. DOI: 10.1002/pat.5403
19. **Madatov U., Rakhimov S., Shahidova D., et al.** A new, green, highly effective procedure for manganese determination using alizarin-3-methylamino-N, N-diacetic acid immobilised on a polymer matrix / *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 2022. Vol. 102. DOI: 10.1080/03067319.2022.2154665
20. **Madusmanova N. K., Smanova Z. A., Zhuraev I. I.** Properties of the new analytical reagent 2-hydroxy-3-nitrosophthalaldehyde / *J. Anal. Chem.* 2020. Vol. 75. N 1. P. 135 – 139. DOI: 10.1134/S1061934820010104