

УДК 543.054: 543.423:546.722:546.723

**СОРБЦИОННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ Fe(III)/Fe(II) И ИХ АЭС-ИСП
ОПРЕДЕЛЕНИЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КРЕМНЕЗЕМА,
МОДИФИЦИРОВАННОГО ТАЙРОНОМ**

С.Л. Дидух, В.Н. Лосев*

*Научно-исследовательский инженерный центр «Кристалл»
Сибирского федерального университета,
Российская Федерация, 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79*

**E-mail: semdid@mail.ru*

Поступила в редакцию, после исправлений

Для сорбционного разделения и определения Fe(III) и Fe(II) предложен кремнезем, последовательно модифицированный полигексаметиленгуанидином и пирокатехин-3,5-дисульфокислотой (SiO₂-ПГМГ-тайрон). Показано, что сорбент количественно извлекает Fe(III) из растворов с pH = 2.5–4.0, а Fe(II) с pH = 6.0–7.5 при времени установления сорбционного равновесия, не превышающем 5 мин. Использование динамического режима позволяет количественно отделить и сконцентрировать Fe(III) при pH = 3.0, а Fe(II) при pH = 6.0–7.0. Динамическая сорбционная емкость SiO₂-ПГМГ-тайрон по Fe(III) составляет 1.5 мг/г, по Fe(II) – 1.1 мг/г. Оптимальная скорость потока раствора 1.5 мл/мин. Железо десорбируется с поверхности SiO₂-ПГМГ-тайрон при пропускании 10 мл 0.5 М HNO₃ или 5 мл 1 М HNO₃ со скоростью 1 мл/мин. Предложены методики разделения Fe(III) и Fe(II) и их последующего атомно-эмиссионного с индуктивно связанной плазмой определения в десорбирующих растворах с использованием одноколоночного и двухколоночного варианта. Одноколоночный вариант включает сорбционное концентрирование Fe(III) при pH = 3.0 в миниколонке, определение Fe(II) в прошедшем через

мини колонку в растворе, десорбцию Fe(III) и его АЭС-ИСП определение в десорбирующем растворе. В двухколоночном варианте анализируемую воду пропускают через систему двух мини колонок. В первой мини колонке при pH = 3.0 сорбируется Fe(III), а во второй при pH = 6.0 – Fe(II). Сорбированное железо десорбируют отдельно с каждой колонки пропусканием по 10 мл 0.5 М HNO₃ и определяют в них содержание железа. Разработанная методика апробирована при определении Fe(II) и Fe(III) в природных скваженных водах.

Ключевые слова: разделение Fe(II) и Fe(III), сорбционное концентрирование, кремнезем, тайрон, АЭС-ИСП

Дидух Светлана Леонидовна, кандидат химических наук, доцент, научный сотрудник, Сибирский федеральный университет.

Лосев Владимир Николаевич, доктор химических наук, профессор, старший научный сотрудник, Сибирский федеральный университет.

Введение

Железо относится к биоактивным металлам и играет важную биологическую роль в жизни растений, животных и человека. В природных объектах железо находится в двух степенях окисления: +2 и +3. Их соотношение зависит от ряда факторов: интенсивности солнечного света, наличия природных окислителей (O₂, H₂O₂, O₃ и пр.) или восстановителей, комплексообразующих реагентов – органических кислот. В природных наземных водах содержание Fe(III) значительно превышает содержание Fe(II), в то время как, в подземных водах железо преимущественно находится в степени окисления +2. В зависимости от степени окисления железо по-разному участвует в метаболизме и имеет разное воздействие на человека [1–2]. Одновременное определение железа, находящегося в разных степенях окисления, является актуальной задачей в области охраны окружающей

среды, сельского хозяйства и биологии.

Широко используемые методы для определения ионов металлов, не позволяют отдельно определить Fe(II) и Fe(III) без предварительной подготовки пробы. Для их разделения применяют сорбционное концентрирование [3–5], поточно инъекционный анализ [6–8], ионную хроматографию [9–11] с последующим спектрофотометрическим определением. Предлагаемые методики используют органические реагенты селективные или по отношению к Fe(II) (например, 2-амино-4-(3-нитрофенилазо)пиридин-3-ол [3], феррозин [4], 1,10-фенантролин [11]) или к Fe(III) – 3-гидрокси-4-пиридинон [6], сульфосалициловая кислота [7]. В этом случае при использовании реагентов, образующих комплексы с Fe(II), концентрацию Fe(III) находят как разницу между общим содержанием железа (после восстановления Fe(II) гидроксиламином или аскорбиновой кислотой) и Fe(II). При использовании реагентов, образующих комплексы с Fe(III), концентрацию Fe(II) определяют, как разницу между общим содержанием (после окисления Fe(II) перекисью водорода) и Fe(III). К подобным приемам прибегают и при определении различных химических форм железа по затуханию люминесценции сорбента после концентрирования Fe(III) [12].

Комплексообразующие органические реагенты селективные к различным химическим формам железа используют и при сочетании предварительного сорбционного разделения Fe(II) и Fe(III) на поверхности кремнезёмов [13–19] с их последующим атомно-спектроскопическим определением. В работах [16, 17] предложен метод раздельного определения Fe(II) и Fe(III), основанный на концентрировании Fe(II) в виде его комплекса с феррозином на кремнеземе S_{18} и определении, оставшегося в растворе Fe(III), методом пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии. Для сорбционно-атомно-эмиссионного с индуктивно связанной плазмой определения железа применяют кремнезёмы с функциональными группами куркумина [18], 8-гидроксихинолина [19], производных салициловой кислоты [13–15], извлекающие из растворов Fe(III). Использование в качестве

матрицы сорбентов кремнезема определяется его характеристиками: высокой механической прочностью, относительно высокой гидролитической устойчивостью, отсутствием явления набухания в водных растворах. При модифицировании кремнезёмов функциональные группы расположены на поверхности оксида кремния, что обеспечивает высокие скорости установления сорбционного равновесия и лёгкость элюирования сорбированных элементов.

В настоящей работе для создания сорбента для разделения и определения Fe(II) и Fe(III) в качестве органического реагента выбран пирокатехин-3,5-дисульфокислота (тайрон), образующий в водных растворах комплексы с Fe(III) при pH 3.5–9.0, с Fe(II) - pH 6.0–9.0 [20]. Независимо от исходной степени окисления в процессе взаимодействия Fe(III) и Fe(II) с тайроном образуются комплексные соединения железа в степени окисления +3 [21].

Цель работы - разработка методики разделения Fe(III) и Fe(II) и их атомно-эмиссионного определения в одной пробе воды с использованием кремнезема, последовательно модифицированного полигексаметиленгуанидином и тайроном.

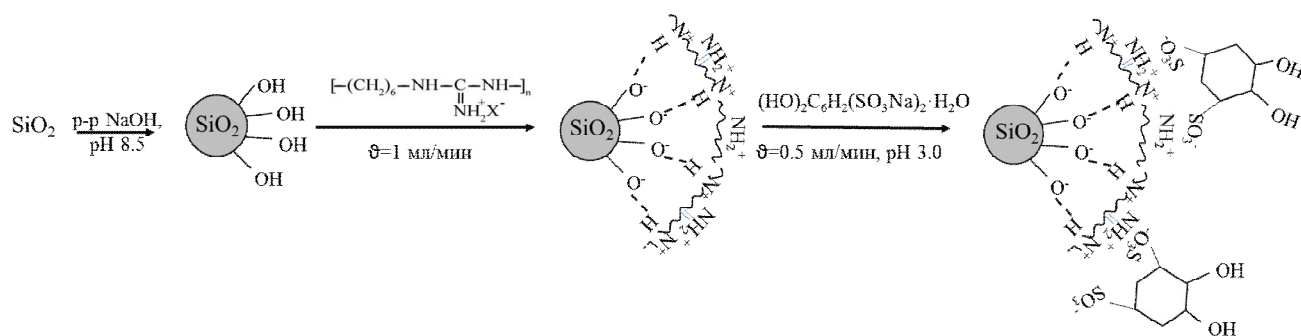
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты и растворы. Силохром С-120 (фракция 0.16–0.2 мм, удельная поверхность 120 м²/г, средний диаметр пор 45 нм) ООО “Люминофор” (Ставрополь) использовали в качестве основы сорбента. Гидрохлорид полигексаметиленгуанидина (ПГМГ) (7.5%-ный раствор) готовили растворением навески коммерческого препарата Биопаг (Институт эколого-технологических проблем, Москва) с чистотой более 95%. Исходный раствор тайрона (1.6 мМ) готовили растворением навески препарата (Aldrich, Германия) в деионированной воде. Исходные растворы Fe(III) и Fe(II) (0.5 мг/мл) готовили растворением навесок препаратов FeSO₄ и Fe₂(SO₄)₃ квалификации х.ч. в 0.1 М H₂SO₄. Растворы с меньшими концентрациями Fe(III) и Fe(II) готовили разбавлением исходных растворов деионированной водой непосредственно перед проведением эксперимента. Для предотвращения окисления Fe(II) до Fe(III)

использовали 0.1 М раствор гидоксиламина гидрохлорида. Для создания необходимого значения pH использовали растворы HCl, NaOH и ацетатный буферный раствор (0.1 М CH₃COOH и 0.1 М CH₃COONa).

Аппаратура. Спектры поглощения и оптическую плотность растворов тайрона регистрировали на спектрофотометре Cary 100 (Varian, Австралия). Концентрацию железа в растворах до и после сорбции определяли атомно-эмиссионным с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) методом при длине волны 238.204 нм на приборе Optima 5300DV (Perkin-Elmer, США) с распылительной камерой конструкции Скотта, изготовленной из пластика Rayton, с перекрестным распылителем Game Tip Cross-Flow. Операционные параметры прибора выбраны в соответствии с рекомендациями фирмы-изготовителя для данных распылителя и камеры. Ионномер Seveneasy (Mettler-Toledo, Испания) с комбинированным электродом InLabExpertPro использовали для измерения pH растворов. Для прокачивания растворов через миниколонку с сорбентом использовали многоканальный перистальтический насос Boading Longer (Precision Pump Company, Китай).

Методика эксперимента. Получение сорбента SiO₂–ПГМГ–тайрон в статическом и динамическом режиме. Последовательное модифицирование кремнезема полигексаметиленгуанидином и тайроном (SiO₂–ПГМГ–тайрон) в статическом режиме проводили по методике, описанной в [22]. Для получения сорбента в динамическом режиме 0.1 г предварительно модифицированного кремнезема полигексаметиленгуанидином (SiO₂–ПГМГ) помещали в миниколонку (внутренний диаметр 3 мм и высотой 2 см) и пропускали 10 мл 0.8 мМ раствора тайрона с pH 3. Степень извлечения тайрона определяли по анализу водной фазы фотометрическим методом по характеристичной полосе поглощения реагента с максимумом при 290 нм. Схему модифицирования кремнезема можно представить в следующем виде:



Изучение сорбции Fe(III) и Fe(II) сорбентом SiO₂-ПГМГ-тайрон в статическом и динамическом режимах. При изучении сорбции в статическом режиме в градуированную пробирку с притертой пробкой емкостью 20 мл вводили 1.0 мл раствора Fe(III) или Fe(II) с концентрацией 5 мкг/мл, 1.0 мл 0.1 М гидроксилamina при изучении сорбции Fe(II), NaOH, ацетатный буферный раствор (pH = 3.8–6.2) для создания необходимого значения pH и воду до 10.0 мл. Вносили 0.1 г сорбента SiO₂-ПГМГ-тайрон с поверхностной концентрацией реагента 80 мкмоль/г, пробирку закрывали пробкой и перемешивали в течение 1–30 мин. Растворы декантировали.

При изучении сорбции в динамическом режиме через миниколонку, заполненную 0.1 г сорбента SiO₂-ПГМГ-тайрон, прокачивали от 10 до 200 мл раствора, содержащего 1.0 мкг/мл Fe(III) при pH = 3.0 или Fe(II) в присутствии 0.01 М гидроксилamina при pH = 6.0, со скоростью 0.5–3 мл/мин.

Контроль за распределением железа осуществляли по анализу водной фазы методом АЭС-ИСП.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование возможности разделения Fe(III) и Fe(II) с использованием сорбента SiO₂-ПГМГ-тайрон изучали в статическом и динамическом режимах.

Концентрирование и разделение Fe(III) и Fe(II) в статическом режиме.

Сорбент SiO_2 –ПГМГ–тайрон количественно (98–99 %) извлекает Fe(III) из водных растворов в диапазоне $\text{pH} = 2.5$ – 4.0 (рис. 1, кривая 1). Снижение степени извлечения Fe(III) при $\text{pH} > 4$ связано с его гидролизом. Количественное извлечение Fe(II) сорбентом SiO_2 –ПГМГ–тайрон достигается при $\text{pH} = 6.0$ – 7.5 (рис. 1, кривая 2). Степень извлечения Fe(II) из растворов с $\text{pH} = 3.0$, при котором достигается количественное извлечение Fe(III) , не превышает 3 %. Время, установления сорбционного равновесия, при значениях pH количественного извлечения ионов металлов не превышает 5 мин (рис. 2, кривые 1, 2). При сорбции Fe(III) и Fe(II) на поверхности сорбента SiO_2 –ПГМГ–тайрон образуются комплексные соединения, имеющие идентичную окраску и форму спектра диффузного отражения, максимум которого расположен при 500 нм. В спектрах ЭПР сорбента SiO_2 –ПГМГ–тайрон после сорбции Fe(III) и Fe(II) наблюдается интенсивный сигнал с $g=4.27$, свидетельствующий о нахождении железа в поверхностном комплексе в степени окисления +3. Таким образом, в процессе взаимодействия с тайроном на поверхности SiO_2 –ПГМГ–тайрон происходит окисление Fe(II) до Fe(III) , что объясняет идентичность СДО поверхностных комплексов железа, полученных при сорбции Fe(II) и Fe(III) . Процессы взаимодействия Fe(III) и Fe(II) с тайроном в водных растворах, приводящие к образованию комплексов Fe(III) с тайроном описаны в работе [21].

Рис. 2

Количественная десорбция сорбированных Fe(III) и Fe(II) достигается в статическом режиме 10 мл 1 М HNO_3 или 1 М HCl при времени контакта фаз, не превышающем 5 мин.

Для сорбционного разделения Fe(III) и Fe(II) , находящихся в одной пробе, к 0.1 г сорбента SiO_2 –ПГМГ–тайрон добавляли раствор, содержащий Fe(III) и Fe(II) , с $\text{pH} = 3.0$ и перемешивали 5 мин. Раствор отделяли от сорбента декантацией, добавляли 1 мл 0.1 М гидроксиламина, ацетатный буферный раствор до $\text{pH} = 6.0$, вносили 0.1 г SiO_2 –ПГМГ–тайрон и перемешивали 5 мин. После отделения растворов к каждому сорбенту добавляли по 10 мл 1 М HNO_3 и перемешивали 5 мин.

В десорбирующих растворах определяли содержание железа методом АЭС-ИСП. В процессе десорбции железа с поверхности сорбента десорбируется и тайрон, однако, его присутствие в растворе до концентрации $1 \cdot 10^{-4}$ М не оказывает влияния на интенсивность эмиссионных линий железа. При таком режиме разделения и последующем АЭС-ИСП определении в модельных растворах получали завышенные результаты для Fe(III) на 30-50% по сравнению с исходным количеством, для Fe(II) – заниженные (табл. 1). Это связано с тем, что в отсутствие гидроксиламина при перемешивании происходит насыщение раствора кислородом воздуха, который окисляет Fe(II) до Fe(III).

Табл. 1

Процесс окисления Fe(II) при $pH = 3.0$ при проведении сорбции подтверждается результатами, полученными для степени извлечения Fe(II) на SiO₂–ПГМГ тайрон в присутствие гидроксиламина в течение длительного времени контакта фаз (рис. 2, кривая 3). Степень извлечения Fe(II) возрастает с увеличением времени сорбции и при 30 мин достигает 18 %. При сорбции из обезгаженных растворов или в атмосфере инертного газа (аргона) степень извлечения Fe(II) из растворов с $pH = 3.0$ в отсутствие гидроксиламина не превышает 1–2 %. Полученные результаты показывают невозможность использование статического режима сорбционного разделения Fe(III) и Fe(II) и их последующего АЭС-ИСП определения из одной пробы раствора в обычных условиях.

Динамическое модифицирование сорбента SiO₂–ПГМГ тайроном. Для изучения возможности многократного использования сорбента в циклах сорбция-десорбция ионов железа в потоке исследовано модифицирование тайроном SiO₂–ПГМГ в динамическом режиме. Динамическая емкость сорбента SiO₂–ПГМГ по тайрону, определенная из динамической выходной кривой, составляет 80 мкмоль/г (рис. 3, кривая 1), что соответствует емкости сорбента, полученного при сорбции тайрона в статическом режиме.

Рис. 3

Закрепление тайрона на сорбенте SiO₂–ПГМГ происходит за счет

электростатических взаимодействий сульфогрупп реагента и протонированных аминогрупп поверхности. На устойчивость закрепления тайрона на поверхности сорбента SiO_2 -ПГМГ оказывают влияние кислые и высокосолевыми растворы. При обработке сорбента SiO_2 -ПГМГ-тайрон растворами NaCl , HCl , HNO_3 в динамическом режиме происходит десорбция тайрона. Степень десорбции тайрона не зависит от природы кислоты и возрастает с увеличением ее концентрации (табл. 2), достигая максимального значения при пропускании 10 мл 1 М HCl или 10 мл 1 М HNO_3 . ПГМГ прочно закреплен на поверхности кремнезема и не десорбируется даже при использовании 6 М HCl [23], что делает возможным многократное модифицирование поверхности сорбента SiO_2 -ПГМГ тайроном. Динамическая выходная кривая тайрона, полученная при $\text{pH} = 3.0$ после его десорбции 1 М HCl (рис. 3, кривая 2), идентична динамической выходной кривой на исходном сорбенте SiO_2 -ПГМГ (рис.3, кривая 1). Сорбент SiO_2 -ПГМГ не теряет сорбционные свойства по отношению к тайрону как минимум после 10 циклов «сорбция-десорбция».

Сорбция и разделение Fe(III) и Fe(II) в динамическом режиме. На концентрирование элементов в динамическом режиме оказывают влияние скорость потока раствора и его объем, пропускаемый через миниколонку. Для определения влияния скорости потока на степень извлечения 1.0 мкг/мл Fe(III) и Fe(II) через миниколонки, содержащие 0.1 г SiO_2 -ПГМГ-тайрон пропускали 50 мл раствора с $\text{pH} = 3.0$ и $\text{pH} = 6.0$ соответственно. Изменение скорости потока от 0.5 до 1.5 мл/мин не оказывает влияния на степень извлечения Fe(III) и Fe(II) , которая остается постоянной и составляет $\geq 99\%$. Увеличение скорости потока раствора до 2.0 мл/мин и 3.0 мл/мин приводит к снижению степени извлечения Fe(III) до 96% и 82% и Fe(II) до 92 % и 76 % соответственно.

При скорости потока 1.5 мл/мин количественное извлечение Fe(III) сохраняется при прохождении через миниколонку 150 мл раствора с концентрации 1 мкг/мл, а Fe(II) – 110 мл (рис. 4). Динамическая сорбционная емкость SiO_2 -ПГМГ-

тайрон составляет 150 мкг Fe(III) и 110 мкг Fe(II) на 0.1 г сорбента. Более низкая сорбционная емкость SiO₂–ПГМГ–тайрон по отношению к Fe(II) связана с тем, что тайрон образует комплексы с Fe(III) и при взаимодействии с Fe(II) часть тайрона расходуется на его окисление [21].

Количественная десорбция железа в динамическом режиме достигается при пропускании через колонку 5 мл 1 М HNO₃ или 10 мл 0.5 М HNO₃ со скоростью потока 1 мл/мин.

Сорбционному концентрированию 1 мкг Fe(III) из 100 мл раствора с pH = 3.0 не мешают (в кратных количествах): Na⁺, K⁺, Sr²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ (1000), Pb²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Hg²⁺ (300), Sn²⁺, Al³⁺, Cr³⁺, Cu²⁺ (100). Сорбционному концентрированию 1 мкг Fe(II) из 100 мл раствора с pH = 6.0 не мешают (в кратных количествах): Na⁺, K⁺, Sr²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ (1000), Pb²⁺, Ni²⁺ (200), Zn²⁺ (150), Hg²⁺ (100), Sn²⁺, Al³⁺ (50), Cr³⁺, Cu²⁺ (10). Концентрированию Fe(III) и Fe(II) не мешает солевой фон - до 10 г/л по NaCl и 5 г/л Na₂SO₄. Более высокая селективность концентрирования Fe(III) по сравнению с Fe(II) связана с тем, что его количественное извлечение сорбентом SiO₂–ПГМГ–тайрон достигается в более кислой области, где отсутствует сорбция ионов цветных и других металлов [24, 25].

Для проверки возможности количественного сорбционного разделения Fe(III) и Fe(II) в динамическом режиме создавали серию растворов с pH = 3.0 объемом 20 мл с различным содержанием Fe(III) и Fe(II) и 100-кратным избытком щелочных и щелочно-земельных металлов. Растворы пропускали поочередно через две миниколонки. Через первую колонку пропускали исходный раствор с pH = 3.0, к прошедшему раствору добавляли ацетатный буферный раствор до pH = 6.0 и прокачивали через вторую миниколонку. Железо десорбировали пропусканием через каждую миниколонку по 10 мл 0.5 М HNO₃ и определяли его концентрацию методом АЭС-ИСП. Результаты сорбционного разделения Fe(III) и Fe(II) и их определения приведены в табл. 3. Как видно из таблицы, при проведении сорбции в динамическом режиме количество Fe(II) окисленного до Fe(III) минимально.

Сорбционно-атомно-эмиссионное определение Fe(III) и Fe(II) в природных водах. Сорбционно-атомно-эмиссионное определение Fe(III) и Fe(II) в скважинных водах Красноярского края после их разделения с использованием сорбента SiO₂–ПГМГ–тайрон предложено в двух вариантах: одно- и двухколоночная сорбция.

Методика определения Fe(III) и Fe(II) в природных водах в одноколоночном варианте. К 100 мл скважинной воды добавляли HNO₃ до pH = 3.0 и прокачивали со скоростью 1.5 мл/мин через концентрирующий патрон, содержащий 0.1 г сорбента SiO₂–ПГМГ–тайрон. В прошедшем через патрон растворе методом АЭС-ИСП определяли содержание железа, которое соответствует содержанию Fe(II) в исходном растворе. Затем через патрон пропускали 10 мл 0.5 М HNO₃ (рис. 5) и в десорбирующем растворе определяли содержание Fe (C_i), концентрацию Fe(III) в

Рис. 5

исходном растворе рассчитывали по формуле: $\frac{10 \cdot C_i}{\text{объем образца, мл}}$

В подземных водах железо присутствует преимущественно в степени окисления +2 и при контакте с кислородом воздуха происходит его окисление до Fe(III). С увеличением времени взаимодействия скважинных вод с кислородом воздуха количество Fe(III) в них возрастает (табл. 4).

Табл. 4

Методика определения Fe(III) и Fe(II) в природных водах в двухколоночном варианте. 100 мл скважинной воды подкисленной до pH = 3.0 пропускают через

Рис. 6

систему двух миниколонок (рис. 6) со скоростью 1.5 мл/мин. В раствор прошедший через первую миниколонку (1) через кран (2) вводят буферный раствор с pH = 6.0, который проходит через второй кран (3) и вторую миниколонку (4). После прохождения раствора через каждую колонку пропускают по 10 мл 0.5 М HNO₃ со скоростью 1 мл/мин и определяют в них содержание железа. Содержание железа в десорбирующем растворе, прошедшем через первую колонку, соответствует содержанию Fe(III), а прошедшем через вторую колонку – Fe(II). Двухколоночный вариант позволяет сконцентрировать Fe(II) во второй миниколонке и может использоваться при определении низких концентраций Fe(II).

Результаты по определению Fe(III) и Fe(II) в скважинных водах в одноколоночном и двухколоночном вариантах приведены в таблице 4. Общее содержание железа в образцах природных вод подкисленных HNO_3 до $\text{pH}=1$ определяли методом АЭС-ИСП до проведения процесса разделения и концентрирования Fe(III) и Fe(II).

Разработанные методики позволяют осуществить разделение Fe(III) и Fe(II) с использованием одного сорбента – кремнезема последовательно модифицированного полигексаметиленгуанидином и тайроном.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках гранта 4.6343.2017, выделенного Сибирскому федеральному университету.

ЛИТЕРАТУРА

1. Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals / M. Jaishankar [et al.] // Interdiscip. Toxicol. 2014. V. 7, № 2. P. 60-72.
2. Didi He. Structural basis for iron(II) metabolism in encapsulated ferritin-like proteins: a thesis submitted for the Degree of Doctor of Philosophy. Edinburgh, 2017. 286 p.
3. Kaasem M.A., Amin A.S. Spectrophotometric determination of iron in environmental and food samples using solid phase extraction // Food Chem. 2013. V. 141. P. 1941-1946.
4. The ferrozine method revisited: Fe(II)/Fe(III) determination in natural waters / E. Viollier [et al.] // Appl. Geochem. 2000. V. 15. P. 785-790.
5. Chen J., Lin J. Determination of dissolved iron(II) and iron(III) in water with 5-Br-PAN-S by solid phase spectrophotometry // Anal. lett. 2001. V. 34, № 12. P. 2169-2178.
6. Iron speciation in natural waters by sequential injection analysis with a hexadentate 3-hydroxy-4-pyridinone chelator as chromogenic agent / J.L.A. Miranda [et al.] // Talanta. 2016. V. 148. P. 633-640.

7. Simple flow injection method for simultaneous spectrophotometric determination of Fe(II) and Fe(III) / J. Kozak [et al.] // *Analyt. Chim. Acta*. 2011. V. 702. P. 213-217.
8. New method for simultaneous determination of Fe(II) and Fe (III) in water using flow injection technique / J. Kozak // *Anal. Chim. Acta*. 2010. V. 668. P. 8-12.
9. Online spectrophotometric determination of Fe(II) and Fe(III) by flow injection combined with low pressure ion chromatography / Sh. Chen [et al.] // *Spectrochim. Acta. Part A: Molec. and Biomolec.Spectroscop.* 2015. V. 138. P. 375-380.
10. Kaasalainen H., Stefánsson A., Druschel G.K. Determination of Fe(II), Fe(III) and Fe total in thermal water by ion chromatography spectrophotometry (IC-Vis) // *Int. J. Env. Anal. Chem.* 2016. V. 96, № 11. P. 1074-1090.
11. Oktavia B., Wah Lim L. W., Takeuchi T. Simultaneous determination of Fe(III) and Fe(II) ions via complexation with salicylic acid and 1,10-phenanthroline in microcolumn ion chromatography // *Anal. Sci.* 2008. V. 24, № 11. P. 1487-1492.
12. Hormozi-Nezhad M.R., Taghipour M. Quick cpeiation of iron(II) and iron(III) in natural samples using a selective fluorescent carbon dotbased probe // *Anal. Methods*. 2016. V. 8. P. 4064-4068.
13. Nanometer SiO₂ modified with 5-sulfosalicylic acid as selective solid-phase extractant for Fe(III) determination by ICP-AES from biological and natural water samples / Y. Cui [et al.] // *Microchem. J.* 2007. V. 86. P. 23-28.
14. Mahumoud M.E., Soliman E.M. Silica-immobilized formylsalicylic acid as a selective phase for the extraction of iron(III) // *Talanta*. 1997. V. 44, № 1. P. 15-22.
15. Selective solid-phase extraction of trace Fe(III) from biological and natural water samples using nanometer SiO₂ modified with acetylsalicylic acid / X. Zhu [et al.] // *Microchim. Acta*. 2008. V. 161, № 1–2. P. 115-122.
16. Krekler S., Frenzel W., Schulze G. Simultaneous determination of iron(II)/iron(III) by sorbent extraction with flow-injection atomic absorption detection // *Analyt. Chim. Acta*. 1994. V. 296, № 2. P. 115-117.
17. Redox speciation analysis of dissolved iron in estuarine and coastl waters with on-line

- solid phase extraction and graphite furnace atomic absorption spectrometry detection / Y. Chen [et al.] // *Talanta*. 2015. V. 137. P. 25–30.
18. Solid-phase extraction of trace Cu(II), Fe(III) and Zn(II) with silica gel modified with curcumin from biological and natural water samples by ICP-OES / X. Zhu [et al.] // *Microchem. J.* 2007. V. 86. P. 189-194.
19. Ghorbani A., Rabbani M., Porgham A. Uncertainty estimation for the determination of Fe, Pb and Zn in natural water samples by SPE-ICP-OES // *Desalination and Water Treatment*. 2011. V. 28. P. 28–34.
20. Кузнецова О.В., Иванов В.М., Казеннов Н.В. Сорбционно-спектроскопическое определение железа в фазе сорбента в форме пирокатехин-3,5-дисульфоната // *Вестн. Моск. Универ. Сер. Химия*. 1997. Т. 38, № 1. С. 53-56.
21. Abe S., Saito T., Suda M. Simultaneous determination of iron(II) and iron(III) in aqueous solution by kinetic spectrophotometry with tiron // *Anal. Chim. Acta*. 1986. V. 181. P. 203-209.
22. Using silica modified by tiron for metal preconcentration and determination in natural waters by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry / S.L. Didukh [et al.] // *J. Analyt. Chem.* 2016. V. 71, № 11. P. 1081-1088.
23. Using silica modified by polyhexamethylene guanidine and nitroso-R-salt for the preconcentration and determination of cobalt / V.N. Losev [et al.] // *J. Analyt. Chem.* 2015. V. 70, № 6. P. 677-684.
24. Preconcentration of metal ions on aluminium oxide modified with tiron / T.I. Tikhomirova // *J. Analyt. Chem.* 2011. V. 66, № 1. P. 2-9.
25. Sever M.J., Wilker J.J. Visible absorption spectra of metal–catecholate and metal–tironate complexes // *Dalton trans.* 2004. V. 7, № 7. P. 1061-1072.

**SEPARATION SOLID PHASE EXTRACTION OF Fe(II) AND Fe(III) AND OES-
ICP DETERMINATION USING SILICA MODIFIED WITH TIRON**

Didukh S.L., Losev V.N.

Scientific research engineering centre "Kristall" Siberian Federal University,

660041 Svobodnyi av. 79, Krasnoyarsk, Russia,

E-mail: semdid@mail.ru

Silica sequentially modified with polyhexamethylene guanidine and pyrocatechin-3,5-disulfonic acid (SiO₂-PHMG-Tiron) was suggested for adsorption separation and determination of Fe(III) and Fe(II). It was found that quantitative extraction of Fe(III) was attained at pH 2.5–4.0, while quantitative extraction of Fe(II) was observed at pH 6.0–7.5. Time of attainment of adsorption equilibrium was less than 5 min. Solid-phase extraction in flow on-column allows quantitative separation and preconcentration of Fe(III) at pH 3.0, and Fe(II) at pH 6.0–7.0. Adsorption capacity of SiO₂-PHMG-Tiron for Fe(III) was 1.5 mg/g, for Fe(II) 1.1 mg/g. The optimal flow rate was 1.5 mL/min. Iron was desorbed from SiO₂-PHMG-Tiron surface by passing of 10 mL of 0.5M HNO₃ or 5 mL of 1 M HNO₃ with the flow rate of 1 mL/min. Procedures for separation of Fe(III) and Fe(II) followed by inductively coupled plasma optical emission determination in desorbing solutions using single-column or two-column version were suggested. Single-column version comprises preconcentration of Fe(III) at pH 3.0 in mini-column, determination of Fe(II) in the effluent solution, desorption of Fe(III), and its ICP-OES determination in the desorbing solution. In the two-column version analyzed water sample was passed through the two-column system. In the first one Fe(III) was adsorbed at pH 3.0, in the second one Fe(II) was adsorbed at pH 6.0. Adsorbed iron was desorbed from the columns separately by passing of 10 mL portions of 0.5M HNO₃ through each column and iron content in them was determined. The developed procedure was applied for determination of Fe(II) and Fe(III) in natural waters.

Keywords: separation of Fe(II) and Fe(III), solid-phase extraction, silica, Tiron, ICP-OES

REFERENCES

1. Jaishankar M., Tseten T., Anbalagan N., Mathew B.B., Beeregowda K.N. Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals. *Interdiscip. Toxicol*, 2014, vol. 7, no. 2, pp. 60-72. doi: 10.2478/intox-2014-0009.
2. Didi He. *Structural basis for iron(II) metabolism in encapsulated ferritin-like proteins*. Thesis submitted for the Degree of Doctor of Philosophy. Edinburgh, 2017. 286 p.
3. Kaasem M.A., Amin A.S. Spectrophotometric determination of iron in environmental and food samples using solid phase extraction. *Food Chem*, 2013, vol. 141, pp. 1941-1946. doi: 10.1016/j.foodchem.2013.05.038.
4. Viollier E., Inglett P.W., Hunter K., Roychoudhury A.N., Van Cappellen P. The ferrozine method revisited: Fe(II)/Fe(III) determination in natural waters. *Appl. Geochem*, 2000, vol. 15, pp. 785-790. doi: 10.1016/S0883-2927(99)00097-9.
5. Chen J., Lin J. Determination of dissolved iron(II) and iron(III) in water with 5-Br-PAN-S by solid phase spectrophotometry. *Anal. lett*, 2001, vol. 34, no. 12, pp. 2169-2178. doi: 10.1081/AL-100106848.
6. Miranda J.L.A., Mesquita R.B.R., Nunes A., Rangel M., Rangel A.O.S.S. Iron speciation in natural waters by sequential injection analysis with a hexadentate 3-hydroxy-4-pyridinone chelator as chromogenic agent. *Talanta*, 2016, vol. 148, pp. 633-640. doi: 10.1016/j.talanta.2015.05.062.
7. Kozak J., Jodłowska N., Kozak M., Kościelniak P. Simple flow injection method for simultaneous spectrophotometric determination of Fe(II) and Fe(III). *Anal. Chim. Acta*, 2011, vol. 702, pp. 213-217. doi: 10.1016/j.aca.2011.06.053.
8. Kozak J., Gutowski J., Kozak M., Wieczorek M., Kościelniak P. New method for simultaneous determination of Fe(II) and Fe (III) in water using flow injection technique. *Anal. Chim. Acta*, 2010, vol. 668, pp. 8-12. doi: 10.1016/j.aca.2010.02.002.
9. Chen Sh. Li N., Zhang X., Yang D., Jiang H. Online spectrophotometric determination

of Fe(II) and Fe(III) by flow injection combined with low pressure ion chromatography. *Spectrochim. Acta. Part A: Molec. and Biomolec.Spectroscop*, 2015, vol. 138, pp. 375-380. doi: 10.1016/j.saa.2014.11.071

10. Kaasalainen H., Stefánsson A., Druschel G.K. Determination of Fe(II), Fe(III) and Fe total in thermal water by ion chromatography spectrophotometry (IC-Vis). *Int. J. Env. Anal. Chem*, 2016, vol. 96, no. 11, pp. 1074-1090. doi: 10.1080/03067319.2016.1232717.

11. Oktavia B., Wah Lim L. W., Takeuchi T. Simultaneous determination of Fe(III) and Fe(II) ions via complexation with salicylic acid and 1,10-phenanthroline in microcolumn ion chromatography. *Anal. Sci*, 2008, vol. 24, no 11, pp. 1487-1492. doi: 10.2116/analsci.24.1487.

12. Hormozi-Nezhad M.R., Taghipour M. Quick cpeiation of iron(II) and iron(III) in natural samples using a selective fluorescent carbon dotbased probe. *Anal. Methods*, 2016, vol. 8, pp. 4064-4068. doi: 10.1039/C6AY00083E.

13. Cui Y., Song N., Lv X., Hu B. Nanometer SiO₂ modified with 5-sulfosalicylic acid as selective solid-phase extractant for Fe(III) determination by ICP-AES from biological and natural water samples. *Microchem. J*, 2007, vol. 86, pp. 23-28. doi: 10.1016/j.microc.2006.09.002.

14. Mahumoud M.E., Soliman E.M. Silica-immobilized formylsalicylic acid as a selective phase for the extraction of iron(III). *Talanta*, 1997, vol. 44, no. 1, pp. 15-22.

15. Zhu X., Yang D., Chang X., Cui Y., Hu Zh., Zou X. Selective solid-phase extraction of trace Fe(III) from biological and natural water samples using nanometer SiO₂ modified with acetylsalicylic acid. *Microchim. Acta*, 2008, vol. 161, no 1–2, pp. 115-122. doi: 10.1007/s00604-007-0790-3.

16. Krekler S., Frenzel W., Schulze G. Simultaneous determination of iron(II)/iron(III) by sorbent extraction with flow-injection atomic absorption detection. *Anal. Chim. Acta*, 1994, vol. 296, no. 2, pp. 115-117. doi: 10.1016/0003-2670(94)80255-6.

17. Chen Y., Feng S., Huang Y., Yuan D. Redox speciation analysis of dissolved iron in estuarine and coastl waters with on-line solid phase extraction and graphite furnace atomic

absorption spectrometry detection. *Talanta*, 2015, vol. 137, pp. 25–30. doi: 10.1016/j.talanta.2015.01.017.

18. Zhu X., Chang X., Cui Y., Zou X., Yang D., Hu Zh. Solid-phase extraction of trace Cu(II), Fe(III) and Zn(II) with silica gel modified with curcumin from biological and natural water samples by ICP-OES. *Microchem. J*, 2007, vol. 86, pp. 189-194. doi: 10.1016/j.microc.2007.03.002.

19. Ghorbani A., Rabbani M., Porgham A. Uncertainty estimation for the determination of Fe, Pb and Zn in natural water samples by SPE-ICP-OES. *Desalination and Water Treatment*, 2011, vol. 28, pp. 28–34. doi: 10.5004/dwt.2011.2196.

20. Kuznetsova O.V., Ivanov V.M., Kazennov N.V. [Sorption-spectroscopic determination of iron in the sorbate phase in the form of pyrocatechol-3,5-disulfonate]. *Vestnik Mosc. Univer. Ser. Khimiia* [Mosc. Un. Chem. Bull.], 1997, vol. 38, no. 1, pp. 53-56.

21. Abe S., Saito T., Suda M. Simultaneous determination of iron(II) and iron(III) in aqueous solution by kinetic spectrophotometry with tiron. *Anal. Chim. Acta*, 1986, vol. 181, pp. 203-209. doi: 10.1016/S0003-2670(00)85235-6.

22. Didukh S.L., Losev V.N., Mukhina A.N., Trofimchuk A.K. Using silica modified by tiron for metal preconcentration and determination in natural waters by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *J. Analyt. Chem*, 2016, vol. 71, no. 11, pp. 1081-1088. doi: 10.1134/S1061934816090082.

23. Losev V.N., Didukh S.L., Mukhina A.N., Trofimchuk A.K. Using silica modified by polyhexamethylene guanidine and nitroso-R-salt for the preconcentration and determination of cobalt. *J. Analyt. Chem*, 2015, vol. 70, no. 6, pp. 677-684. doi: 10.1134/S1061934815060064.

24. Tikhomirova T.I., Kubyshev S.S., Sorokinav N.M., Goloviznin V.A. Preconcentration of metal ions on aluminium oxide modified with tiron. *J. Analyt. Chem*, 2011, vol. 66, no. 1, pp. 2-9. doi: 10.1134/S106193481101014X.

25. Sever M.J., Wilker J.J. Visible absorption spectra of metal–catecholate and metal–tironate complexes. *Dalton trans*, 2004, vol. 7, no. 7, pp. 1061-1072. doi:

10.1039/b315811j.

Подписи к рисункам

Рис. 1. Зависимость степени извлечения Fe(III) (1) и Fe(II) (2) сорбентом SiO₂-ПГМГ-тайрон от pH: 0.1 г сорбента; $c_{\text{Fe}} = 0.5$ мкг/мл; $V = 10$ мл

Fig 1. Extraction of Fe(III) (1) and Fe(II) (2) by SiO₂-PHMG-Tiron sorbent vs. pH: 0.1 g of the sorbent; $c_{\text{Fe}} = 0.5$ μg/mL; $V = 10$ mL

Рис. 2. Степень извлечения Fe(III) (1) и Fe(II) (2, 3) сорбентом SiO₂-ПГМГ-тайрон от времени контакта фаз: 0.1 г сорбента; $c_{\text{Fe}} = 0.5$ мкг/мл; $V = 10$ мл; pH = 3.0 (1, 3); pH = 6.0 (2); 0.01 M NH₂OH·HCl (2, 3)

Fig 2. Extraction of Fe(III) (1) and Fe(II) (2, 3) by SiO₂-PHMG-Tiron sorbent vs. time of preconcentration: 0.1 g of the sorbent; $c_{\text{Fe}} = 0.5$ μg/mL; $V = 10$ mL; pH = 3.0 (1, 3); pH = 6.0 (2); 0.01 M NH₂OH·HCl (2, 3)

Рис. 3. Динамическая выходная кривая тайрона на SiO₂-ПГМГ: 0.1 г сорбента; $c_{\text{тайрона}} = 0.8$ mM; pH = 3.0

Fig. 3. Dynamic curve of tiron on SiO₂-PHMG: 0.1 g of the sorbent; $c_{\text{Tiron}} = 0.8$ mM; pH = 3.0

Рис. 4. Зависимость степени извлечения Fe(III) (1) и Fe(II) (2) от объема раствора, прошедшего через миниколонку: 0.1 г сорбента; $c_{\text{Fe}} = 1.0$ мкг/мл; pH = 3.0 (1); pH = 6.0 (2)

Fig. 4. Extraction of Fe(III) (1) and Fe(II) (2) vs. volume of solution in flow analysis: 0.1 g of the sorbent; $c_{\text{Fe}} = 1.0$ μg/mL; pH = 3.0 (1); pH = 6.0 (2)

Рис. 5. Схема разделения и определения Fe(III) и Fe(II) с использованием одноколоночного варианта: миниколонка (1), кран (2)

Fig. 5. Scheme of the sorption separation and determination of Fe(III) and Fe(II) in flow analysis using single-column version: mini-column (1), tap (2)

Рис. 6. Схема разделения и определения Fe(III) и Fe(II) с использованием двухколоночного варианта: миниколонка (1, 4), кран (2, 3)

Fig. 6. Scheme of the sorption separation and determination of Fe(III) and Fe(II) in flow analysis using two-column version: mini-column (1), tap (2),

Таблица 1 Разделение и определение Fe(II) и Fe(III) в модельном растворе в статическом режиме: $V_{\text{образца}}=10$ мл; $V_{\text{HNO}_3} = 10$ мл ($n = 5$; $P = 0.95$)

Table 1. Separation and determination of Fe(II) and Fe(III) in model solutions in batch: $V=10$ mL; $V_{\text{HNO}_3} = 10$ mL ($n = 5$; $P = 0.95$)

Введено железо, мкг		Найдено железо, мкг	
Fe(III)	Fe(II)	Fe(III)	Fe(II)
5.0	5.0	8.0 ± 0.1	2.00 ± 0.04
5.0	3.0	6.3 ± 0.1	2.75 ± 0.04
3.0	5.0	4.57 ± 0.09	3.54 ± 0.07

Таблица 2. Степень десорбции (D, %) тирона с поверхности SiO₂–ПГМГ–тайрон от концентрации NaCl, HCl и HNO₃

Table 2. Degree of desorption (D, %) of tiron from the surface of the SiO₂–PHMG–Tiron adsorbent using NaCl, HCl and HNO₃ solutions

NaCl	D, %	HCl (HNO ₃)	D, %
1 г/л	11	0.01 M	39
5 г/л	43	0.1 M	75
10 г/л	62	0.5 M	98
100 г/л	99	1 M	99

Таблица 3. Результаты разделения Fe(III) и Fe(II) и их определения в модельных растворах в динамическом режиме: $V_{\text{образца}} = 100$ мл; скорость потока 1.5 мл/мин; $V_{\text{HNO}_3} = 10$ мл ($n = 5, P = 0.95$)

Table 3. Results of separation and determination of Fe(III) and Fe(II) in model solution in flow analysis: $V=100$ mL; flow rate $1.5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; $V_{\text{HNO}_3} = 10$ mL ($n = 5, P= 0.95$)

Введено, мкг		Найдено, мкг	
Fe(III)	Fe(II)	Fe(III)	Fe(II)
-	5.0	0.005 ± 0.001	4.99 ± 0.06
5.0	5.0	5.05 ± 0.06	5.07 ± 0.06
5.0	-	5.00 ± 0.06	<ПО

Таблица 4. Результаты определения Fe(III) и Fe(II) в скважинных водах с использованием SiO₂-ПГМГ-тайрон: V_{образца} = 100 мл; скорость потока 1.5 мл/мин, V_{HNO₃} = 10 мл (*n* = 5, *P* = 0.95)

Table 4. Results of determination of Fe(III) and Fe(II) in well water using SiO₂-PHMG-Tiron adsorbent: V=100 mL; flow rate 1.5 mL·min⁻¹, V_{HNO₃} = 10 mL (*n* = 5, *P*= 0.95)

Образец	Найдено железа, мкг/мл				Общее содержание, мкг/мл
	Fe(III)		Fe(II)		
	0.5 ч	6 ч	0.5 ч	6 час	
Одноколоночный вариант					
Козульский р-н, пос. Новостройка	0.302±0.006	1.34±0.02	1.84±0.03	0.91±0.02	2.12±0.04
Емельяновский р-н, д. Крутая	0.112±0.002	0.65±0.01	0.95±0.02	0.363±0.007	1.05±0.02
Двухколоночный вариант					
Шушенский р-н, пос. Шушенский	0.010±0.001	0.228±0.004	0.329±0.006	0.110±0.003	0.335±0.006
Большемуртинский р-н, д. М. Кантат	0.018±0.001	0.206±0.004	0.218±0.006	0.033±0.002	0.237±0.006