

УДК 543.4:542.61:546.72

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ЖЕЛЕЗА В ФРУКТАХ

Х.Д. Нагиев, *Ф.Э. Эспанди, Р.А. Алиева, У.А. Гюллярли, Ф.М. Чырагов

*Бакинский Государственный Университет
*Независимый Исламский Университет, Каражский филиал
Аз1148, Азербайджан, Баку, ул. З.Халилова, 23
xalil-71@rambler.ru*

Поступила в редакцию 22 ноября 2012 г.,
после исправлений – 27 декабря 2012 г.

Разработаны методики фотометрического определения железа(III) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолон-5-азопирогаллолом в присутствии 1,10-фенантролина и α, α' -дипиридила. Исследовано комплексообразование железа(III) с реагентом и установлено, что в присутствии гидрофобных аминов образуются разнолигандные комплексы, при этом наблюдаются bathochromные сдвиги в спектре поглощения и максимальный выход сдвигается в кислую среду по сравнению с однороднолигандным комплексом. Изучено влияние концентрации реагирующих компонентов, времени и температуры на образование разнолигандных комплексов и определена их стехиометрия различными методами. Показано, что определение железа(III) с реагентом в присутствии 1,10-фенантролина высокоизбирательно. Разработанная методика применена для определения микроколичеств железа в фруктах: в белой и красной черешне и в клубнике.

Ключевые слова: железо(III), азосоединения, разнолигандный комплекс, 1,10-фенантролин.

Халил Джамал оглы Нагиев – д.х.н., доцент кафедры аналитической химии Бакинского государственного университета.

Область научных интересов: аналитическая химия.

Фатимэ Эспанди – аспирантка Каражского филиала Независимого Исламского Университета.

Область научных интересов: аналитическая химия.

Рафига Алирза кызы Алиева – д.х.н., чл.-корр. НАНА, профессор кафедры аналитической химии Бакинского государственного университета.

Область научных интересов: аналитическая химия.

Ульвия Айдын кызы Гюллярли – к.х.н., сотрудник кафедры аналитической химии Бакинского государственного университета.

Область научных интересов: аналитическая химия.

Фамиль Муса оглу Чырагов – д.х.н., проф., заведующий кафедрой аналитической химии Бакинского государственного университета.

Область научных интересов: аналитическая химия.

Реагенты, содержащие ОН-группы и донорные атомы азота считаются наиболее подходящими для определения железа(III) [1-3]. Методики фотометрического определения железа(III) в виде разнолигандных комплексов с этим реагентом в присутствии третьих компонентов различного класса обладают высокой чувствительностью и избирательностью [4-6].

Цель настоящей работы – разработка высокоизбирательной методики фотометрического определения железа(III) в фруктах, с применением азосоединения на основе пирагаллола – 1-фенил-2,3-диметилпиразолон-5-азопирогаллола и гидрофобных азотсодержащих соединений – 1,10-фенантролина и α, α' -дипиридила.

Экспериментальная часть

Аппаратура. Спектрофотометрические измерения в УФ и видимой областях проводили на спектрофотометре «Lambda-40» с компьютерным обеспечением (фирма «Perkin Elmer») и на фотоэлектроколориметре АЕ-30F в кюветах толщиной слоя 1 см. Кислотность pH растворов измеряли с помощью pH-метра pH-121 со стеклянным электродом.

Реагенты. Стандартный $1 \cdot 10^{-1}$ М раствор железа(III) готовили растворением рассчитанной навески металлического железа по методике [7]. Рабочие $2 \cdot 10^{-3}$ М растворы получали разбавлением исходного дистиллированной водой перед употреблением.

Использовали $2 \cdot 10^{-3}$ М растворы 1-фенил-2,3-диметилпиразолон-5-азопиригаллола (**Р**) и гидрофобных аминов – 1,10-фенантролина (**Фен**) и α, α -дипиридила (**Дип**), которые готовили растворением соответствующих навесок в этаноле. Все использованные реагенты имели квалификацию не ниже ч.д.а. Для создания необходимой кислотности использовали ацетатно-аммиачные буферные растворы (рН = 3-11) и HCl (рН = 0-2).

Результаты и их обсуждение

1-Фенил-2,3-диметилпиразолон-5-азопиригаллол синтезировали по методике [8], с использованием пиригаллола и 4-аминоантипирина. Для идентификации синтезированного реагента использовали элементный анализ и ИК- и ЯМР-спектроскопию. Исследованы спектры поглощения реагента при различных значениях рН среды. Установлено, что реагент представляет собой трехосновную кислоту и, в зависимости от кислотности среды, может находиться в протонированной (H_4R^+), молекулярной (H_3R) и анионных (H_2R^- , HR^{2-} и R^{3-}) формах.

Методом потенциометрического титрования определена константа кислотности реагента [9]. Титровали $1 \cdot 10^{-3}$ М стандартным раствором КОН при 25 °С. Объем титруемого $1 \cdot 10^{-4}$ М раствора

составлял 50 мл. Ионную силу раствора поддерживали постоянной (0.1) введением рассчитанных количеств KCl. Ступенчатые константы диссоциации реагента и другие важные характеристики его молекулярной и ионных форм приведены в табл. 1.

При взаимодействии железа(III) с реагентом образуется окрашенный комплекс в кислой среде при рН = 0-7.0. Из табл. 1 видно, что в кислой среде (рН = 0-7.0) реагент в основном находится в молекулярной форме H_3R . Спектры поглощения молекулярной формы реагента H_3R и его комплекса с железом(III) приведены на рис. 1.

Поглощение H_3R максимально при 373 нм (крив. 1), а его комплекса с железом(III) – при 428 нм. Изучение зависимости оптической плотности от рН раствора показало, что выход комплекса Fe(III)-R максимален при рН = 4.5-5.0 (рис. 2, крив. 1). Для полного связывания ионов железа(III) в комплекс необходим $2.0 \cdot 10^{-4}$ М раствор реагента и его (2.5-6.0)-кратные молярные избытки, не влияющие на оптическую плотность комплекса.

Влияние гидрофобных аминов на химико-аналитические свойства комплекса Fe(III)-R. В присутствии гидрофобных аминов (1,10-фенантролина и α, α -дипиридила) образуются разнолигандные комплексы Fe(III)-R-Фен и Fe(III)-R-Дип, при этом наблюдаются bathochромные сдвиги в спектре по-

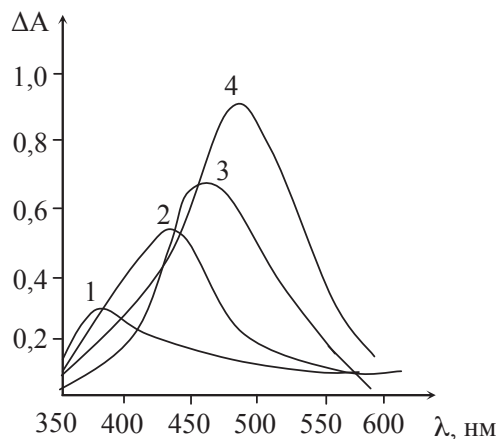


Рис. 1. Спектры светопоглощения комплексов железа(III) при оптимальном значении рН среды: 1 – R, 2 – Fe(III)-R, 3 – Fe(III)-R-Фен, 4 – Fe(III)-R-Дип. $C_{Fe} = 8 \cdot 10^{-5}$ М, $C_R = 2.0 \cdot 10^{-4}$ М, $C_{Фен(Дип)} = 2.0 \cdot 10^{-4}$ М, $\lambda_{opt} = 40$, $l = 1$ см

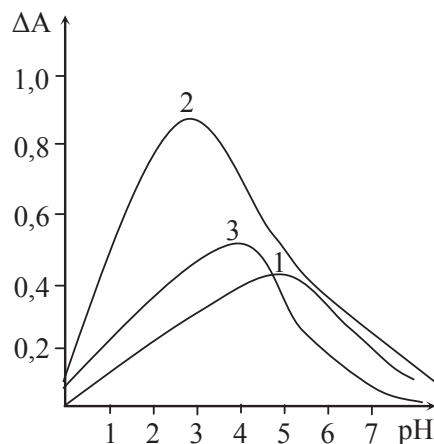


Рис. 2. Влияние рН на светопоглощение комплексов железа(III) при λ_{opt} на фоне холостого опыта: 1 – Fe(III)-R, 2 – Fe(III)-R-Фен, 3 – Fe(III)-R-Дип. $C_{Fe} = 8 \cdot 10^{-5}$ М, $C_R = 2.0 \cdot 10^{-4}$ М, $C_{Фен(Дип)} = 2.0 \cdot 10^{-4}$ М, $\lambda_{opt} = 40$, $l = 1$ см

Таблица 1

Основные характеристики молекулярных и ионных форм 1-фенил-2,3-диметилпиразолон-5-азопиригаллола

Область рН	Форма реагента	pK_a	λ , нм	$\epsilon \cdot 10^4$ ($n = 5$)
≤ 0	H_4R^+		383	0.420 ± 0.01
0-6.7	H_3R	6.71 ± 0.02	373	0.750 ± 0.06
6.7-7.8	H_2R^-	7.85 ± 0.04	412	1.33 ± 0.03
7.8-8.8	HR^{2-}	8.83 ± 0.08	431	0.65 ± 0.02
≥ 8.8	R^{3-}		378	0.98 ± 0.04

Таблица 2

Химико-аналитические характеристики комплексов железа(III) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолон-5-азопирогаллолом в присутствии гидрофобных аминов

Комплекс	pH _{опт}	λ_{\max} , нм	$\Delta\lambda$, нм	$\varepsilon \cdot 10^3$ (при λ_{\max})	C_R/C_{Fe}	$C_{ГА}/C_{Fe}$	lg β	Соотношения компонентов	Интервал линейности градуировочного графика, мкг/мл
Fe(III)-R	4.5-5.0	428	55	5.50 ± 0.14	2.5-6.0	0	7.86 ± 0.20	1:2	0.56-6.72
Fe(III)-R-Фен	2.8-3.2	470	97	10.50 ± 0.21	2.0-10	2.5-8.0	9.94 ± 0.25	1:2:2	0.22-6.72
Fe(III)-R-Дип	3.6-4.1	451	78	7.25 ± 0.20	2.0-10	2.5-8.0	9.55 ± 0.28	1:2:2	0.45-8.96

Примечания: ГА – гидрофобный амин; R – реагент; β – условная константа устойчивости комплексов; ε – молярные коэффициенты светопоглощения; pH_{опт} – оптимальные значения pH комплексообразования; λ_{\max} – максимальная длина волны; $\Delta\lambda$ – разница между максимальными длинами волны соответствующего комплекса и реагента.

глощения и их максимальный выход сдвигается в кислую среду по сравнению однороднолигандным комплексом Fe(III)-R. Светопоглощение комплексов Fe(III)-R-Фен и Fe(III)-R-Дип максимально при 470 и 451 нм (рис. 1, крив. 3 и 4) соответственно. Оптимальные значения pH (pH_{опт}) для комплексов Fe(III)-R-Фен и Fe(III)-R-Дип соответственно равны 2.8-3.2 и 3.6-4.1 (рис. 2, крив. 2 и 3).

Окраска реагента и комплексов зависит от pH среды, поэтому спектры поглощения при комплексообразовании изучали на фоне контрольного опыта [R + Фен(Дип)]. Установлено, что для разнолигандных комплексов на фоне контрольного опыта оптическая плотность максимальна при 470 нм.

Для выбора оптимальных условий изучено влияние концентрации реагирующих веществ, температуры и времени на образование разнолигандных комплексов. Выход обоих разнолигандных комплексов максимален при концентрации $1.6 \cdot 10^{-4}$ М реагента и $2.0 \cdot 10^{-4}$ М гидрофобного амина. Оптическая плотность растворов комплексов остается постоянной при (2.0-10)-кратных молярных избытках реагента и (2.5-8.0)-кратных молярных избытках гидрофобного амина. Все комплексы железа(III) образуются сразу после смешивания растворов компонентов и различаются по устойчивости. Так, например, если однороднолигандный комплекс Fe(III)-R устойчив в течение 2 ч и при нагревании до 50 °С, то разнолигандные комплексы Fe(III)-R-Фен и Fe(III)-R-Дип устойчивы в течение более суток и при нагревании до 70 °С.

Стехиометрия и константы устойчивости. Соотношения компонентов в составе образующихся окрашенных комплексов установлены методами изомолярных серий, относительного выхода Старика-Барбанеля и сдвига равновесия [12]. Все методы показали, что соотношение компонентов в однороднолигандном комплексе составляет 1 : 2, а в разнолигандных комплексах

– 1 : 2 : 2. Методом Астахова определено число протонов, вытесняющихся при комплексообразовании, и подтверждено указанное соотношение компонентов в комплексах [11].

По методу пересечения кривых определены стехиометрия и условная константа устойчивости однороднолигандного комплекса Fe(III)-R. Результаты, полученные указанными методами, подтверждены при определении стехиометрии и найдено, что lg β = 7.86 ± 0.20. Учитывая молярное соотношение компонентов в разнолигандных комплексах, определены их условные константы устойчивости. Установлено, что в присутствии гидрофобных аминов примерно на два порядка повышается устойчивость комплексов: lg β (Fe-R-Фен) = 9.94 ± 0.25; lg β (Fe-R-Дип) = 9.51 ± 0.28.

Градуировочный график линеен в диапазоне концентрации железа(III) 0.56-6.72 мкг/мл для комплекса [Fe(III)-R], 0.22-6.72 мкг/мл – [Fe(III)-R-Фен] и 0.45-8.96 мкг/мл – [Fe(III)-R-Дип] соответственно. Молярные коэффициенты светопоглощения, а также другие химико-аналитические характеристики комплексов приведены в табл. 2. Видно, что в присутствии 1,10-фенантролина и α, α' -дипиридила повышается молярный коэффициент светопоглощения.

Влияние посторонних ионов. Изучение влияния посторонних ионов на фотометрическое определение железа показало, что в присутствии гидрофобных аминов значительно увеличивается избирательность реакции. Методика определения железа(III) с реагентом в присутствии 1,10-фенантролина обладает самой высокой избирательностью. Так, например, определению железа(III) в виде разнолигандного комплекса Fe(III)-R-Фен не мешают более чем 5000-кратные количества щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов; 3000-кратные – In(II), Cd(II), Mg(II), Co(II), Ni(II), Mn(II) и U(VI); 1500-кратные – Cu(II), Pb(II), Cr(III) и Th(IV); 1000-кратные – Al(III), Ga(III), In(III),

Таблица 3

Результаты определения железа в фруктах ($n = 5$, $P = 0.95$)

Анализируемый объект	Найдено Fe, % мас.		S_r	
	R + Фен	AAC	R + Фен	AAC
Белая черешня	$(3.54 \pm 0.16) \cdot 10^{-3}$	$(3.40 \pm 0.19) \cdot 10^{-3}$	0.040	0.048
Красная черешня	$(2.44 \pm 0.08) \cdot 10^{-2}$	$(2.52 \pm 0.11) \cdot 10^{-2}$	0.027	0.039
Клубника	$(1.11 \pm 0.05) \cdot 10^{-3}$	$(1.07 \pm 0.06) \cdot 10^{-3}$	0.036	0.051

Bi(III), Sb(III), Zr(IV), Hf(IV), F⁻ и HPO_4^{2-} ; 240-кратные – Ti(IV), Nb(V), Ta(V), Mo(VI) и W(VI).

Разработанная методика применена для определения микроколичеств железа в фруктах: в белой и красной черешне, клубнике.

Методик анализа. Навеску образца фруктов массой 200 г после высушивания помещают в графитовую чашку, сжигают в муфельной печи при 550-750 °С до полного разложения органических веществ. Полученную золу растворяют в смеси 15 мл HCl и 5 мл HNO_3 в чашке из стеклоглерида и обрабатывают три раза 4-5 мл HCl при 60-70 °С до полной отгонки оксидов азота. Далее смесь растворяют в дистиллированной воде, фильтруют в колбе емкостью 100 мл и разбавляют до метки. Аликвотную часть раствора переносят в мерную колбу емкостью 25 мл, прибавляют 2.0 мл $2 \cdot 10^{-3}$ М раствора реагента, 2.0 мл $2 \cdot 10^{-3}$ М раствора 1,10-фенантролина и доводят объем до метки ацетатно-аммиачным буферным раствором pH = 3,0. Оптическую плотность раствора измеряют на приборе КФК-2 при $\lambda = 490$ нм на фоне контрольного опыта в кювете с толщиной поглощающего свет слоя $l = 1$ см. Содержание железа находят по предварительно построенному градуировочному графику. Полученные результаты представлены в табл. 3 и сопоставлены с данными анализа атомно-абсорбционным методом (AAC). Результаты предлагаемой методики и AAC хорошо согласуются между собой. Таким образом, предлагаемая методика определения железа(III) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолон-5-азопирогаллола в присутствии 1,10-фенантролина проста, экспрессна и дает надежные результаты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Комплексные соединения в аналитической химии / К.В. Умланд и [др.]. М.: Мир, 1976. 531 с.
2. Упор Э., Махои М., Новак Д. Фотометрические методы определения следов неорганических соединений. М.: Мир. 1985. 359 с.
3. Использование производной спектрофотометрии для избирательного определения никеля, кобальта, меди и железа(III) 4-(2-пиридилазо)резорцином в бинарных смесях / Л.Л. Коломиец и [др.] // Ж. анал. химии. 1999. Т. 54, № 1. С. 34-36.
4. Safavi A., Mir M., Abdollahi H. Simultaneous spectrophotometric determination of iron, titanium and aluminium by partial least-squares calibration method in micellar medium // J. Anal. Lett. 2003. V. 36, № 3. P. 699-717.
5. Рустамов Н.Х., Алиева А.А., Агамалиева М.М. Экстракционно-фотометрическое определение железа(III) с ароматическими диаминами и динитробензолазосалициловой кислотой // Ж. химич. проблем. 2003. № 2. С. 83-86.
6. Алиева А.А., Мамедова М.Ф., Чырагов Ф.М. Спектрофотометрическое определение железа(III) с бис-[2,3,4-тригидроксифенилазо]бензидином и гидрофобными аминами в виде разнолигандных комплексов // Вестник БГУ. 2006. № 2. С. 35-39
7. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Наука, 1964. 261 с.
8. Гамбаров Д.Г., Гусейнов А.Г. Синтез и исследование некоторых новых моноазосоединений на основе пирогаллола // Научн. тр. сер. химии. Изд. АГУ. 1979. № 4. С. 7-9.
9. Альберт А., Сергент Е. Константы ионизации кислот и оснований. М.-Л.: Химия, 1964. 179 с.
10. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим и спектрофотометрическим методом анализа. Л.: Химия, 1986. 432 с.
11. Спектрофотометрическое изучение комплексообразования некоторых редкоземельных элементов с нитрилоуксусной кислотой / К.В. Астахов и [др.] //

DETERMINING OF MICRO-QUANTITY OF IRON IN FRUITS

H.D. Naghiyev, F.E. Esphandi, R.A. Aliyeva, U.A. Gullarli, F.M. Chiraqov*

*Baku State University,
*Islamic Azad University, Karaj Branch
AZ1148, Azerbaijan, Baku, Z.Khalilova st. 23
xalil-71@rambler.ru*

For determining the method of photometric used the reaction of *Fe* with 1-phenil 2,3-dimethyl pirazol 5 azo-piraqalol with 1-10 phenantralin and α, α' -dipiridil. The complex product which is getting from the reaction of *Fe* with reagents shows and prove that, by existing hydrophobic amines, we get different ligand complex and at this time, shift to absorption spectrum happens bathochrome replacement and in the compare with the same ligand's complex getting maximal complex which shift to acidic medium. We investigate the influence of ligand formation with time and temperature differences and with changing concentration of interaction of components and obtained by different ways, stoichiometry coefficient. We obtained the involvement of *Fe* in obtaining of 1-10 phenantralin has high selectivity, also this methods is involved to determine the micro-quantity of *Fe* in fruits: white and red cherry, in strawberry.

Key words: Iron (III), nitro-compounds, different ligand's complex, 1-10 phenantralin