

KİMYA

УДК 543.4:542.61:546.72

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ЖЕЛЕЗА В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ, ПОСЛЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ХЕЛАТООБРАЗУЮЩИМ СОРБЕНТОМ

**Х.Д.НАГИЕВ, А.Ю.АБИЕВА, У.А.ГЮЛЛЯРЛИ,
М.Ф.МАМЕДОВА, Ф.М.ЧЫРАГОВ**
Бакинский Государственный Университет
xalil-71@mail.ru

Разработана методика сорбционно-спектрофотометрического определения микроколичества железа(III) в природных водах, с применением 3-((2-гидроксифенил) diaзенил) пентадиона-2,4 и 1,10-фенантролина. Железо(III) образует с реагентом и 1,10-фенантролином окрашенный разнолигандный комплекс соотношением компонентов 1:2:2, максимум светопоглощения при 506 нм и молярный коэффициент светопоглощения $(1,16 \pm 0,02) \cdot 10^4$. $pH_{opt} = 4,5-5,0$. Исследована сорбция ионов железа(III) с синтезированным сорбентом в статических и динамических условиях. Найдено, что сорбент количественно извлекает железо(III) при pH 3,8-4,2 и сорбционная емкость сорбента равна 280 мг/г. Ионы Fe(III) максимально извлекаются из сорбента при использовании 1,5 М H₂SO₄. Степень десорбции равна 96%. Разработанная методика применена для определения микроколичеств железа(III) в питьевой воде и водах Каспийского моря.

Ключевые слова: железо(III), 3-((2-гидроксифенил) diaзенил) пентадион-2,4, 1,10-фенантролин, сорбция, хелатообразующий сорбент, природная вода

Для определения микроколичеств железа в природных водах, чаще всего используются методы атомно-абсорбционного и атомно-эмиссионного анализа [1, 2]. Наряду с этими предложены некоторые методики спектрофотометрического и сорбционно-спектрофотометрического определения его в природных, сточных и морских водах [3 - 7], обладающие высокой чувствительностью.

Цель настоящего исследования – разработка методики сорбционно-спектрофотометрического определения микроколичества железа(III) в природных водах, с применением 3-((2-гидроксифенил) diaзенил) пента-

диона-2,4 и 1,10-фенантролина, после предварительного концентрирования хелатообразующим сорбентом, на основе сополимера малеинового ангидрида-стирола.

Экспериментальная часть

Сорбент синтезирован путем модификации сополимера малеинового ангидрида-стирола с м-аминофенолом по известной методике [8] и высушен при 50-60⁰С. Средний размер частиц составлял 50 мкм.

Стандартный $1 \cdot 10^{-1}$ М раствор железа(III) готовили растворением рассчитанной навески металлического железа по методике [9]. Точную концентрацию его устанавливали комплексонометрическим титрованием с ЭДТА [10]. Рабочие $1 \cdot 10^{-2}$ М и $2 \cdot 10^{-3}$ М растворы получали разбавлением исходного дистиллированной водой перед употреблением. Использовали $2 \cdot 10^{-3}$ М растворы 3-((2-гидроксифенил) diaзенил) пентадиона-2,4 (R) и 1,10-фенантролина (Фен), которые готовили растворением их соответствующих навесок в этаноле. Для создания необходимой кислотности использовали ацетатно-аммиачные буферные растворы (рН 3-11) и фиксаж HCl (рН 0-2). Все использованные реагенты имели квалификацию не ниже ч.д.а.

Спектрофотометрические исследования проводились на спектрофотометре "Lambda-40" с компьютерным обеспечением (фирмы "Perkin Elmer") в кюветах с толщиной слоя 1 см. Кислотность рН растворов измеряли с помощью иономера И-130 со стеклянным электродом. Сорбцию исследовали в статических и динамических условиях. В динамических условиях растворы пропускали через стеклянную миниколонку (внутренний диаметр 0,5 см, длина 5 см), наполненную сорбентом (100 мг).

Результаты и их обсуждение

Железо(III) с 3-((2-гидроксифенил) diaзенил) пентадионом-2,4 образует окрашенное комплексное соединение в среде при рН 1,0-8,0 с максимальным светопоглощением при $\lambda=434$ нм (рис. 1, кривая 2), а сам реагент поглощает при $\lambda=382$ нм (кривая 1). Изучение зависимости оптической плотности от рН раствора показало, что выход комплекса Fe(III)-R максимален при рН 4,5-5,0 (рис. 2, кривая 1). В присутствии 1,10-фенантролина образуется разнолигандный комплекс Fe(III)-R-Фен, при этом наблюдается батохромный сдвиг и гиперхромный эффект в спектре поглощения. Светопоглощение комплекса Fe(III)-R-Фен максимально при 506 нм (рис. 1, кривая 3). Оптимальное значение рН составляет 4,0-4,5 (рис. 2, кривая 2).

Для выбора оптимальных условий изучено влияние концентрации реагирующих компонентов на образование комплексов. Выход комплекса Fe(III)-R максимален при концентрации $2,0 \cdot 10^{-4}$ М реагента и его 2,5-10,0-кратные молярные избытки не влияют на оптическую плотность ком-

плекса. А для комплекса Fe(III)-R-Фен максимальный выход наблюдается при концентрации $2,0 \cdot 10^{-4}$ М реагента и $1,6 \cdot 10^{-4}$ М 1,10-фенантролина. Оптическая плотность раствора разнолигандного комплекса постоянна при 2,5-10,0-кратном молярном избытке реагента и 2,0-8,0-кратном молярном избытке 1,10-фенантролина. Обе комплексы железа(III) устойчивы и образуются сразу после смешивания растворов компонентов.

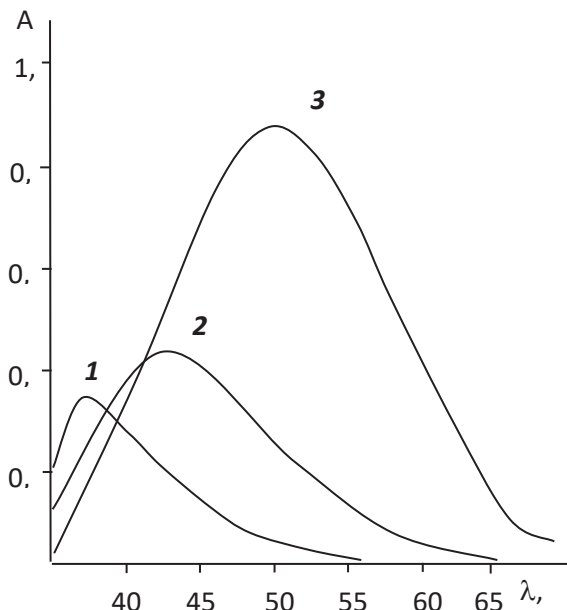


Рис.1. Спектры светопоглощения комплексов железа(III) при оптимальном pH среды.

1.R, 2.Fe(III)-R, 3.Fe(III)-R-Фен

$C_{Fe}=8,0 \cdot 10^{-5}$ М, $C_R=2,0 \cdot 10^{-4}$ М, $C_{Фен}=1,6 \cdot 10^{-4}$ М,

λ_{40} , $\ell=1,0$ см

Соотношение реагирующих компонентов в комплексах Fe(III)-R и Fe(III)-R-Фен установлены методами относительного выхода Старика-Барбанеля, сдвига равновесия и изомолярных серий, соответственно равны 1:2 и 1:2:2 [11]. Методом Астахова определено число протонов, вытесняемых при комплексообразовании, и подтверждено указанное соотношение компонентов в комплексах [12]. Методом пересечения кривых определены состав и константа устойчивости комплекса Fe(III)-R и рассчитана константа устойчивости комплекса Fe(III)-R-Фен, с учетом соотношения компонентов в его составе: $\lg(Fe-R)=5,76 \pm 0,10$; $\lg(Fe-R-Фен) = 14,38 \pm 0,24$.

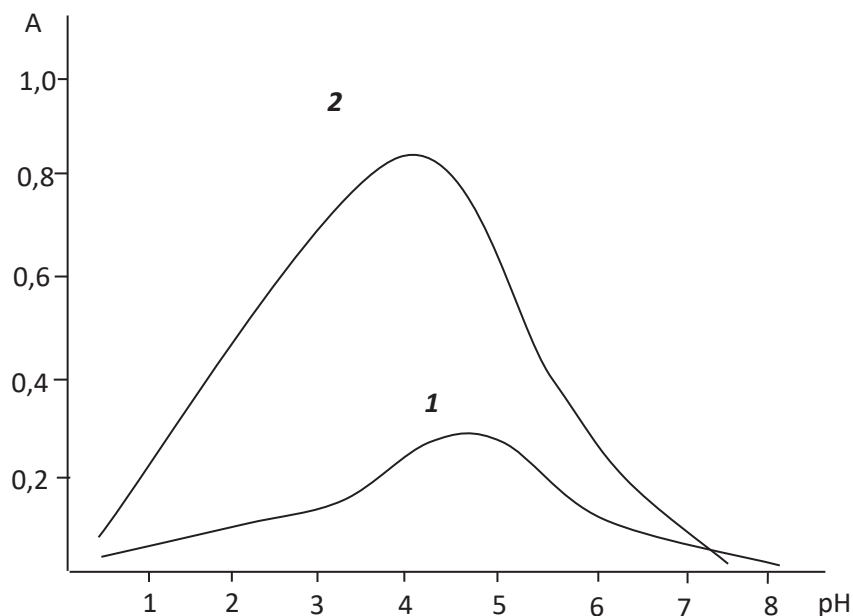


Рис.2. Влияние pH на светопоглощение комплексов железа(III) при $\lambda_{\text{опт}}$ на фоне холостого опыта. 1. Fe(III)-R, 2. Fe(III)-R-Фен
 $C_{\text{Fe}}=8,0 \cdot 10^{-5}$ М, $C_{\text{R}}=2,0 \cdot 10^{-4}$ М, $C_{\text{Фен}}=1,6 \cdot 10^{-4}$ М,
 Lambda-40 , $\ell=1,0$ см

Градуировочный график линеен в диапазонах концентраций 0,45-4,48 и 0,22-4,48 мкг/мл для комплексов Fe(III)-R и Fe(III)-R-Фен соответственно. По методу наименьших квадратов рассчитаны уравнения градуировочных графиков [13].

$$A = (0,110 \pm 0,005) \cdot c + (1,43 \pm 0,08) \cdot 10^{-3}; \text{ Fe(III)-R}$$

$$A = (0,410 \pm 0,009) \cdot c + (6,20 \pm 0,27) \cdot 10^{-4}; \text{ Fe(III)-R-Фен}$$

Молярные коэффициенты светопоглощения при $\lambda_{\text{макс}}$ комплексов Fe(III)-R и Fe(III)-R-Фен соответственно равны $(3,10 \pm 0,06) \cdot 10^3$ и $(11,60 \pm 0,10) \cdot 10^3$ (табл. 1).

Исследована сорбция в статических условиях и установлено что ионы железа(III) извлекаются хелатообразующим сорбентом при pH 3,5-5,6. При $\text{pH} \leq 3,5$ низкая степень извлечения связана протонизацией функциональных групп сорбента и малой степенью набухаемости полимера. При повышении pH среды набухаемость сорбента увеличивается, и в результате создаются благоприятные условия для взаимодействия ионов Fe(III) с координационно-активными группами, содержащимися в его составе. При $\text{pH} \geq 5,6$ ионы железа(III) полностью подвергаются гидролизу [14].

**Основные спектрофотометрические характеристики реакций
железа(III) с органическими реагентами**

Реагент	pH	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	$\varepsilon \cdot 10^{-3}$	Диапазон подчинения закону Бера, мкг/мл
Сульфосалициловая кислота [15]	8,5-11,5	420	5,6	
Бисацетилацетон-этилендиимин [16]	1,0	490	0,9	3-100
R	4,5-5,0	434	$3,10 \pm 0,06$	0,45-4,48
R+Фен	4,0-4,5	506	$11,60 \pm 0,10$	0,22-4,48

Для определения сорбционной емкости (СЕ) к 50 мг сорбента добавляли 2,0 мл $1 \cdot 10^{-2}$ М раствора железа(III) и оставляли в буферной среде pH 3,5-5,6. Смесь отфильтровывали и содержание несорбированного железа(III) находили по предварительно построенному градуировочному графику. Установлено, что количественно извлечение ионов Fe(III) наблюдается при pH 3,8-4,2 и сорбционная емкость сорбента равна 280 мг/г (рис. 3).

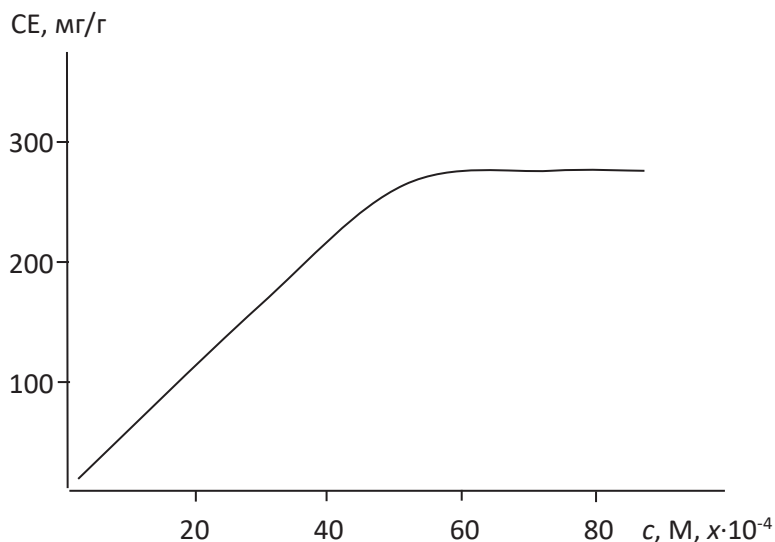


Рис.3. Изотерма сорбции железа(III) хелатообразующим сорбентом. $m_{\text{сорб}} = 50$ мг, $V=20$ мл, pH 4,0

Изучено влияние ионной силы на сорбцию и установлено, что ионная сила до 0,8 М не влияет на сорбцию, а последующее увеличение приводит к значительному уменьшению его. Исследование зависимости от времени показало, что полная сорбция ионов железа(III) наблюдается через 2 ч при статических условиях.

Исследовано влияние концентрации растворов HNO_3 , HClO_4 , H_2SO_4 и HCl на десорбцию ионов железа(III) (табл.2). Установлено, что степень десорбции максимальна при использовании 1,5 М H_2SO_4 (96%).

Таблица 2

Влияние разных кислот на степень десорбции железа(III) (%) (n=5)

Кислота	Концентрация, моль/л	Степень десорбции, %
HNO_3	0,5	71
	1,0	80
	1,5	86
	2,0	89
HClO_4	0,5	75
	1,0	84
	1,5	89
	2,0	93
H_2SO_4	0,5	84
	1,0	92
	1,5	96
	2,0	96
HCl	0,5	65
	1,0	72
	1,5	76
	2,0	80

Для изучения влияния скорости потоков растворов пробы и элюента, раствор железа(III) пропускали через миниколонку, содержащую 100 мг сорбента, со скоростью 1-5 мл/мин. Установлено, что оптимальна скорость потока равна 1,0 мл/мин. Сорбированные ионы Fe(III) количественно десорбируются при скорости потока элюента 1-3 мл/мин. В последующих исследованиях в качестве элюента использовали 5,0 мл 1,5 М H_2SO_4 со скоростью потока 1,0 мл/мин.

Разработанная методика применена для определения микроколичеств железа(III) в питьевой воде и водах Каспийского моря.

Ход анализа. Для определения железа в воде 100 мл отфильтрованной пробы подкисляют 5 мл HNO_3 (1:1) и пропускают через миниколонку со скоростью потока 1,0 мл/мин. Сорбированные ионы элюируют 5,0 мл 1,5 М H_2SO_4 . Элюат переносят в мерную колбу емкостью 25 мл, приливают 2,5 мл $2 \cdot 10^{-3}$ М раствора реагента и 2,0 мл $2 \cdot 10^{-3}$ М раствора 1,10-фенантролина и разбавляют до метки буферным раствором pH 4,0. Оптическую плотность раствора измеряют на спектрофотометре “Lambda-40” при $\lambda=506$ нм, в кюветах с толщиной слоя 1 см. Содержание железа(III) находят по градуировочному графику.

Полученные результаты представлены в табл.3 и сопоставлены с данными атомно-абсорбционного метода (ААС). Видно, что результаты предлагаемой методики и ААС хорошо согласуются между собой. Таким

образом, предлагаемая методика определения железа(III) с 3-((2-гидрокси-фенил)дiazенил)пентадином-2,4 и 1,10-фенантролином, после предварительного концентрирования хелатообразующим сорбентом, на основе сополимера малеинового ангидрида-стирола проста, экспрессна и дает надежные результаты.

Таблица 3

Результаты определения железа в природных водах (n=5, P=0,95)

Образец	Найдено Fe, мг/л		S _r	
	Предлагаемая методика	ААС	Предлагаемая методика	ААС
Вода Каспийского моря	0,1574±0,0085	0,1580±0,0094	0,047	0,050
Питьевая вода	0,1351±0,0062	0,1552±0,0072	0,040	0,046

ЛИТЕРАТУРА

- 1.Руководство по методам химического анализа морских вод. / Под ред. Орадовского С.Г. Л.: Гидрометеоздат, 1977, 208с.
- 2.Карякан А.В., Грибовская И.Ф. Методы аналитической спектроскопии и люминесценции в анализе природных и сточных вод. М.: Химия, 1987,. 304с.
- 3.Гавриленко Н.А., Мохова О.В., Сорбционно-спектрофотометрическое определение железа(II, III) с использованием органических реагентов, иммобилизованных в полиметакрилатную матрицу. // Журн. аналит. химии. 2008, Т.63, №11, с.1141-1146.
- 4.Кикнадзе Н.О., Кикнадзе М.О. Определение ионов железа в слабоминерализованных водах Аджарии. // Химич. журн. Грузии. 2007, Т.7, №3, с.274-275.
5. Chitra Verma, Kavita Tapadia, Anupam Bala Soni. Determination of iron(III) in food, biological and environmental samples. // Food Chemistry. 2017. V. 221, pp. 1515-1420.
- 6.Филиппова Э.А., Аль Ансари С.В. Сорбционно-фотометрическое определение железа в природных водах. // Актуальные проблемы экологии, биологии и химии. 2010, с.290-292.
- 7.Дидух С.Л., Мухина А.Н., Лосев В.Н. Сорбционно-фотометрическое и тест-определение общего содержания железа в природных водах с использованием сорбентов на основе оксида циркония, модифицированного полигексаметиленгуанидином, ферразином и ференом С. // Аналитика и контроль. 2014, Т.18, №4, с.430-437.
- 8.Алиева Р.А., Гамидов С.З., Чырагов Ф.М., Азизов А.А. Предварительное концентрирование кадмия и цинка на хелатообразующем сорбенте перед определением пламенным атомно-абсорбционным методом. // Журн. аналит. химии. 2005, Т.60, №12, с.1251-1254.
- 9.Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Наука, 1964, 261с.
- 10.Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 1970, 360 с.
- 11.Булатов М.И., Калинин Н.П. Практическое руководство по фотометрическим методом анализа. Л.: Химия, 1986, 432с.
- 12.Астахов К.В., Вериникин В.Б., Зимин В.И., Зверькова А.А. Спектрофотометрическое изучение комплексообразования некоторых редкоземельных элементов с нитрилоуксусной кислотой. // Журн. неорган. Химии. 1961, Т.6, с. 2069-2076.
- 13.Батунер Л.М., Позин М.Е. Математические методы в химической технике. Л.: Хим. лит., 1963, 638с.
- 14.Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М.: Атомиздат, 1979, 192с.
15. Упор Э., Мохай М., Новак Д. Фотометрические методы определения следов неорганических веществ в природных водах. // Журн. аналит. химии. 2005, Т.60, №12, с.1251-1254.

нических соединений. М.: Мир, 1985, 359с.

16. Гамбаров Д.Г., Бабаев А.К. Селективный фотометрический метод определения железа в медных сплавах.// Завод. лаборатория. 1983, Т.10, с. 10-11.

TƏBİİ SULARDA DƏMİRİN MİKROMİQDARININ XELATƏMƏLƏGƏTİRİCİ SORBENTLƏRLƏ QATILAŞDIRILARAQ TƏYİNİ

**X.C.NAĞIYEV, A.Y.ABIYEVA, Ü.A.GÜLLƏRLİ,
M.F.MƏMMƏDOVA, F.M.ÇİRAQOV**

XÜLASƏ

3-((2-Hidroksifenil)diazenil)pentadion-2,4 və 1,10-fenantrolindən istifadə etməklə təbii sularda dəmirin sorbsion-spektrofotometrik təyini metodikasını işləyib hazırlanmışdır. Dəmir(III) 3-((2-hidroksifenil)diazenil)pentadion-2,4 və 1,10-fenantrolinlə qarşılıqlı təsirdə olaraq maksimum işıq udması 506 nm dalğa uzunluğuna təsadüf edən, tərkibindəki komponentlər nisbəti 1:2:2 və molyar udma əmsalı $(1,16 \pm 0,02) \cdot 10^4$ olan müxtəlifliqandlı kompleks birləşmə əmələ gətirir. $pH_{opt} = 4,5-5,0$. Sintez edilmiş xelatəmələgətirici sorbentlə dəmir(III) ionlarının sorbsiyası statik və dinamik şəraitdə tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, pH 3,8-4,2 turşuluqlu mühitdə miqdarı olaraq tam sorbsiya olunur və sorbsiya tutumu 280 mq/q-a bərabərdir. 1,5 M H_2SO_4 məhlulundan istifadə edildikdə Fe(III) ionları maksimum desorbsiya olunur. Desorbsiya dərəcəsi 96%-dir. İşlənmiş metodika içməli suda və Xəzər dənizi suyunda dəmirin(III) mikromiqdarının təyini üçün tətbiq edilmişdir.

Açar sözlər: dəmir(III), 3-((2-hidroksifenil)diazenil)pentadion-2,4, 1,10-fenantrolin, sorbsiya, xelatəmələgətirici sorbent, təbii su

DETERMINATION OF MICROAMOUNTS OF IRON IN NATURAL WATERS, AFTER PRELIMINARY CONCENTRATION BY CHELATE-FORMING SORBENT

**Kh.D.NAGIYEV, A.Y.ABIYEVA, U.A.GULLARLI,
M.F.MAMMADOVA, F.M.CHIRAGOV**

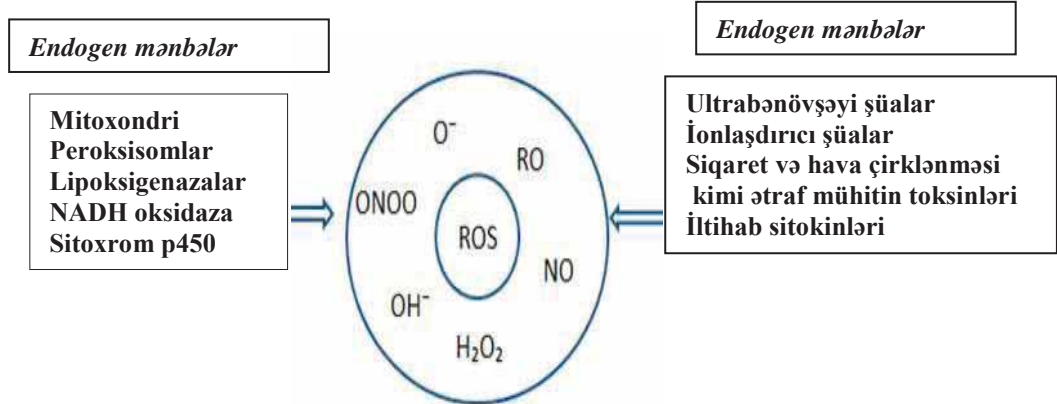
SUMMARY

The method of sorption-spectrophotometric determination of trace amounts of iron(III) in natural waters, using 3-((2-hydroxyphenyl)diazenyl)pentadione-2,4 and 1,10-phenanthroline, was developed. Iron(III) forms with 3-((2-hydroxyphenyl)diazenyl)pentadione-2,4 and 1,10-phenanthroline a colored mixed-ligand complex with 1:2:2 ratio of components, maximum absorption at 506 nm and molar absorption coefficient $(1,16 \pm 0,02) \cdot 10^4$. The maximum yield of the mixed-ligand complex is observed at $pH = 4,0-4,5$. The sorption of iron(III) ions with the synthesized sorbent under static and dynamic conditions was studied. It was found that the sorbent quantitatively extracts iron(III) at pH 3,8-4,2 and the sorption capacity of the sorbent is 280 mg/g. It was established that Fe(III) ions are maximum extracted from the sorbent using 1,5 M solution of H_2SO_4 . Desorption degree is 96%. The developed technique has been applied to the determination of trace amounts of iron (III) in samples of drink water and water Caspian sea.

Keywords: iron(III), 3-((2-hydroxyphenyl)diazenyl)pentadione-2,4, 1,10-phenanthroline, sorption, chelating sorbent, natural water

membranında fosfolipidlər 30% təşkil edir. Bu həmin hüceyrənin AOA-nın yüksək olmasını güman etməyə imkan verir. Onu da qeyd etməliyik ki, 280-320 nm dalğa uzunluqlu UB-B şüalarla şüalanmış hüceyrənin biomembranında lipidlərin peroksidləşməsi prosesi dozadan bilavasitə asılıdır [3].

UB-B şüalarının təsirindən hüceyrələrin membranında və daxili quruluşunda baş verən dəyişikliklər oksigenin fəal formalarının əmələ gəlməsində mühüm rol oynayır və hüceyrədə oksidləşdirici stressin yaranmasına səbəb olur. Canlı orqanizmlərdə olan antioksidantların əsas vəzifəsi təkəcə oksigenin fəal formalarını zərərsizləşdirmək deyil, həm də onların təsirindən hüceyrədə əmələ gələn toksiki məhsulları aradan götürməkdir [3].



Səh.1. Reaktiv oksigen növlərinin mənbələri [11].

Superoksid-radikalı NADPH-oksidaza sistemində sintez olunan və oksigenin ilkin aktiv forması kimi müəyyən olunur. Hüceyrələrdə Lus⁺⁺XL-nin tətqiqi bu hüceyrələrdə NADPH-oksidazanın aktivliyini xarakterizə etməyə imkan verir. Maya göbələyi hüceyrələrində NADPH mənbəyi əsasən karbohidratların eksozomonofosfat yolu ilə oksidləşməsi hesab olunur.

Superoksid anion radikalı O⁻² hüceyrənin sitoplazmatik membranında NADPH-oksidaza kompleksi ilə molekulyar oksigenin birelektronlu bərpası reaksiyasında əmələ gəlir. Bu radikal həm də endoplazmatik şəbəkənin membranında və ya mitoxondrinin daxili membranında tənəffüs zəncirində NADPH-oksidaza kompleksi vasitəsilə yarana bilər [1,5]. Məlumdur ki, lüsiqenin yalnız superoksid radikalının təsiri ilə oksidləşir və lüminessensiya edir. Superoksid-anion radikalının XL üsulu ilə tətqiqi radikalın qatılığını deyil, onların iştirak etdiyi reaksiyanın sürətini xarakterizə edir. Şəkil 1-də lüsiqenin təsir mexanizmi göstərilmişdir [2, 7].

Tətqiqat obyektı və metodları

XL metodu sərbəst radikalın miqdarının ölçülməsi üçün tətbiq edilən ən dəqiq metodlardan biri hesab edilir. Bu metod oksigenin aktiv radikalı arasında gedən rekombinasiya reaksiyaları zamanı ayrılan kimyəvi enerjinin işıq enerjisinə çevrilməsinə əsaslanır.