

## 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 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. 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 50-60<sup>0</sup>С. 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)диазенил)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.

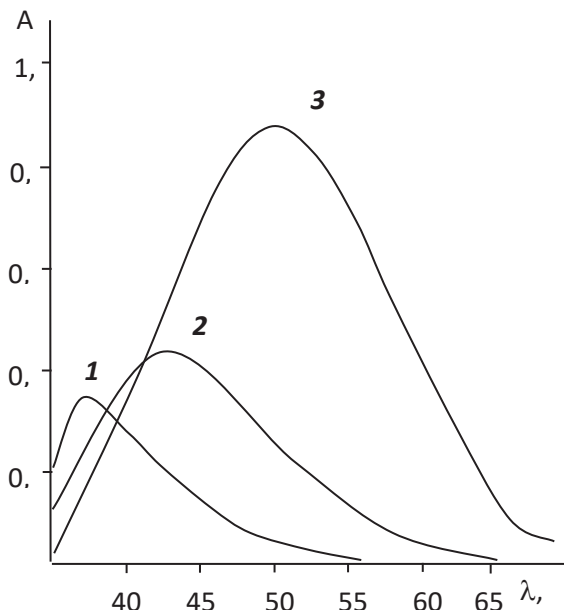
Спектрофотометрические исследования проводились на спектрофотометре "Lambda-40" с компьютерным обеспечением (фирмы "Perkin Elmer") в кюветах с толщиной слоя 1 см. Кислотность рН растворов измеряли с помощью иономера И-130 со стеклянным электродом. Сорбцию исследовали в статических и динамических условиях. 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)диазенил)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.



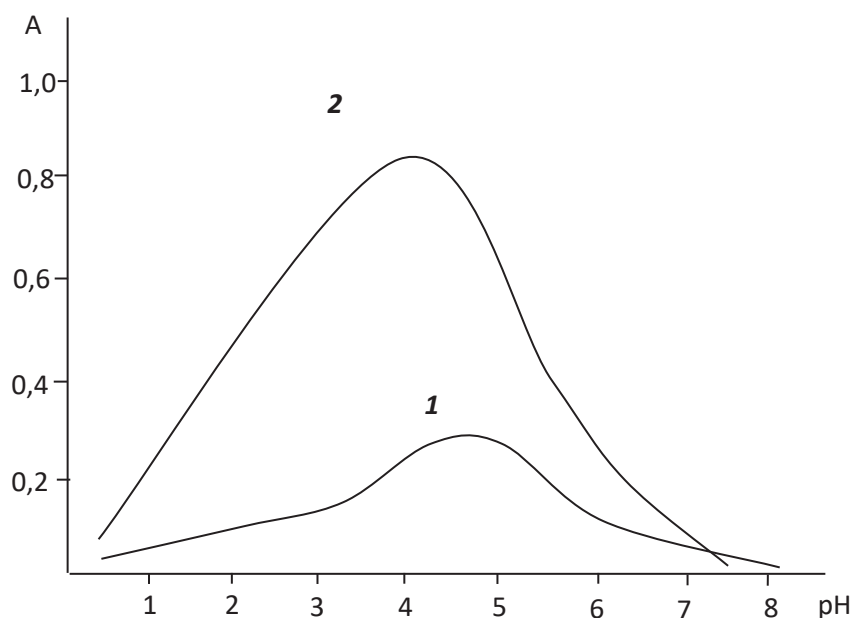
**Рис.1.** Спектры светопоглощения комплексов железа(III) при оптимальном pH среды.

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,

$\lambda_{40}$ ,  $\ell=1,0$  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:  $\lg(\text{Fe-R})=5,76 \pm 0,10$ ;  $\lg(\text{Fe-R-Фен}) = 14,38 \pm 0,24$ .



**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,  
 $\text{Lambda-40}$ ,  $\ell=1,0$  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].

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

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

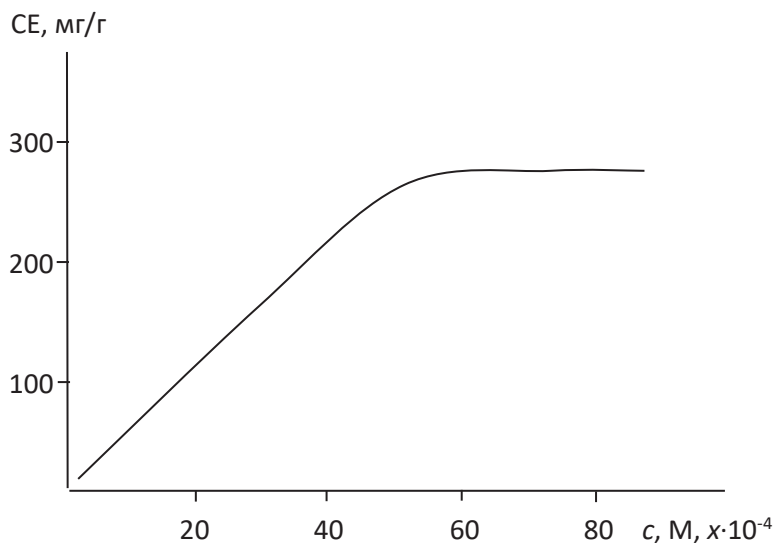
Молярные коэффициенты светопоглощения при  $\lambda_{\text{макс}}$  комплексов Fe(III)-R и Fe(III)-R-Фен соответственно равны  $(3,10 \pm 0,06) \cdot 10^3$  и  $(11,60 \pm 0,10) \cdot 10^3$  (табл. 1).

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  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{HCl}$  на десорбцию ионов железа(III) (табл.2). Установлено, что степень десорбции максимальна при использовании 1,5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (96%).

Таблица 2

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

Кислота	Концентрация, моль/л	Степень десорбции, %
$\text{HNO}_3$	0,5	71
	1,0	80
	1,5	86
	2,0	89
$\text{HClO}_4$	0,5	75
	1,0	84
	1,5	89
	2,0	93
$\text{H}_2\text{SO}_4$	0,5	84
	1,0	92
	1,5	96
	2,0	96
$\text{HCl}$	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  $\text{Fe(III)}$  количественно десорбируются при скорости потока элюента 1-3 мл/мин. В последующих исследованиях в качестве элюента использовали 5,0 мл 1,5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  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  $\text{HNO}_3$  (1:1) и пропускают через миниколонку со скоростью потока 1,0 мл/мин. Сорбированные ионы элюируют 5,0 мл 1,5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . 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-гидроксифенил)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 <sub>r</sub>	
	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