

УДК 543.42.062:546.72.2

ДИМЕРКАПТОФЕНОЛЫ КАК АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ ДЛЯ ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА (III)

© К. А. Кулиев¹

Статья поступила 3 ноября 2015 г.

Физико-химическими методами исследовано комплексобразование железа (II, III) с димеркаптофенолами (2,6-димеркаптофенолом, 2,6-димеркапто-4-метилфенолом, 2,6-димеркапто-4-этилфенолом и 2,6-димеркапто-4-трет-бутилфенолом) и гидрофобными аминами (гетероциклическими диаминами 1,10-фенантролином, 2,2'-дипиридиллом и 4,7-дифенил-1,10-фенантролином). Найдены оптимальные условия образования и экстракции разнолигандных соединений и установлены соотношения компонентов в комплексах. Разнолигандные комплексы (РЛК) образуются в слабокислой среде ($\text{pH}_{\text{опт}} = 5,2 - 7,5$), максимум в спектре светопоглощения РЛК наблюдается при $\lambda = 552 - 586$ нм, молярный коэффициент светопоглощения $\epsilon = (3,08 - 4,40) \cdot 10^4$. На основании полученных данных разработаны фотометрические методики определения железа в различных объектах, характеризующиеся хорошей воспроизводимостью и низкими пределами обнаружения.

Ключевые слова: железо; гетероциклические диамины; экстракционно-фотометрический метод; определение.

Железо является основным компонентом сталей и чугунов — важнейших конструкционных материалов, входит в состав сплавов на основе других металлов. Магнетит используют в производстве устройств долговременной компьютерной памяти и в качестве тонера в черно-белых лазерных принтерах. Уникальные ферромагнитные свойства ряда сплавов на основе железа способствуют их широкому применению в электротехнике для магнитопроводов трансформаторов и электродвигателей.

В живых организмах железо является важным микроэлементом, катализирующим процессы обмена кислородом. Недостаток железа проявляется как болезнь организма (хлороз у растений и анемия у животных). Избыток тоже вреден: соединения железа откладываются в тканях глаз и легких, вызывая их сидероз [1].

Поскольку ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} обладают хромоформными свойствами, в большинстве методов определения железа используют реагенты, не содержащие хромоформных групп [2].

Железо образует очень прочные координационные связи с любыми донорными атомами. Избирательными реагентами на железо (III) являются соединения, содержащие фенольную ОН-группу. Чувствительность определения повышается при введении еще одной фенольной ОН-группы в орто- или пара-положение, но это приводит к значительному ухудшению селективности определения [3]. Реагенты, содержащие ОН-группы и донорные атомы азота, считаются наиболее подходящими для определения железа (III)

[4, 5]. Методики фотометрического определения железа (III) в виде РЛК с этими реагентами в присутствии третьих компонентов различных классов обладают высокой чувствительностью и избирательностью [6 – 8].

Для фотометрического определения железа важнейшими являются ферроиновые хелатообразующие реагенты, обеспечивающие высокую селективность, а также более или менее хорошую чувствительность определения. В основном используют 1,10-фенантролин, 2,2'-дипиридил и 2,2',2''-трипиридил [3]. Одним из классических фотометрических методов определения железа (III) является роданидный метод [2].

Методами спектрофотометрии исследованы РЛК железа (III) с гетероциклическими диаминами и азопроизводными салициловой кислоты [9]. Разработаны методики фотометрического определения железа (III) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолон-5-азопиригаллолом в присутствии 1,10-фенантролина и α, α' -дипиридила. Разработанная методика применена для определения микроколичеств железа в фруктах [10].

В работе [11] изучали комплексобразование и жидкостную экстракцию в системах, содержащих железо (III), 4-нитропирокатехин и различные соли тетразолия.

Исследованы смешанные фенантролин-тиосалицилатные комплексы железа, кобальта, никеля и меди в водных растворах. Определены состав комплексов и механизм комплексобразования [12].

Изучено равновесие реакций комплексобразования ионов железа (III) с 5-нитросалициловой кислотой и α -аланином, серином и валином при pH 4. Оценены константы равновесия реакций присо-

¹ Азербайджанский государственный педагогический университет, г. Баку, Азербайджан; e-mail: Kerim.kuliev.69@mail.ru

единения α -аминокислот к моносалицилату железа (III) [13].

Нами исследованы разнолигандные комплексы железа (II, III) с димеркаптофенолами — 2,6-димеркаптофенолом (ДМФ), 2,6-димеркапто-4-метилфенолом (ДММФ), 2,6-димеркапто-4-этилфенолом (ДМЭФ) и 2,6-димеркапто-4-*трет*-бутилфенолом (ДМБФ) и гетероциклическими диаминами — 1,10-фенантролином (Фен), 2,2'-дипиридиллом (Дип) и 4,7-дифенил-1,10-фенантролином (батифенантролином, Бфен).

Реагенты и растворы. Стандартный раствор железа (III) с концентрацией 1 мг/мл готовили растворением точной навески $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ в воде, содержащей 5 мл конц. H_2SO_4 [2], рабочие растворы — разбавлением исходного раствора 0,01 М серной кислотой.

В работе использовали 0,01 М растворы димеркаптофенолов и аминов в хлороформе. Димеркаптофенолы очищали переосаждением из этанольных растворов прибавлением воды и перегонкой.

В качестве экстрагента применяли очищенный хлороформ.

Ионную силу растворов ($\mu = 0,1$) поддерживали постоянной введением рассчитанного количества KCl. Для создания необходимой кислотности растворов применяли 1 М раствор KOH. Все использованные реагенты имели квалификацию чда или хч.

Аппаратура. Оптическую плотность органической фазы измеряли с помощью КФК-2. Спектрофотометрические исследования окрашенных реагентов проводили с использованием спектрофотометра СФ-26. Значение pH растворов контролировали с помощью иономера И-130 со стеклянным электродом. ИК-спектры регистрировали с помощью спектрофотометра Bruker. Процесс термолитиза соединений изучали с использованием дериватографа Shimadzu TGA-50H на воздухе в интервале 20 – 1000 °С, скорость нагревания — 10 °С/мин.

Настоящая работа посвящена спектрофотометрическому исследованию взаимодействия железа (III) с димеркаптофенолами (ДФ) с образованием окрашенных комплексов, нерастворимых в неполярных органических растворителях. Заряд комплексов был установлен методом электромиграции ионов и по анионному обмену на анионообменнике ЭДЭ-10П. При изучении электромиграции данных комплексов наблюдалось движение окрашенных в красный цвет

ионов к положительному полюсу, на основании чего был сделан вывод о том, что окрашенный комплекс Fe – ДФ является анионом. Перенос ионов изучали в обычной U-образной трубке с двумя кранами при напряжении 180 В и силе тока 0,5 – 0,8 мА. Электролиз проводили на протяжении 3 ч. Как и следовало ожидать, комплексы с гетероциклическими аминами переходят в катодное пространство. При определении знака заряда однороднолигандных комплексов железа (III) – ДФ методом ионообменной хроматографии анионообменник ЭДЭ-10П полностью поглощает окрашенную часть раствора. При введении в систему гидрофобных аминов наблюдается экстракция анионного комплекса в органическую фазу в виде РЛК. Установлено, что смешанные комплексы, образующиеся в исходных растворах Fe (II) и Fe (III), ведут себя при экстракции совершенно аналогично: спектры поглощения и интервал pH оптимальной экстракции практически одинаковы. Это дает основание заключить, что железо (III) восстанавливается димеркаптофенолами, и в обоих случаях образуется одно и то же соединение железа (II).

Комплексообразующие реагенты (ДТФ, ДТМФ, ДТЭФ и ДТБФ) представляют собой трехосновные слабые кислоты (H_3R) и в зависимости от pH среды могут существовать в молекулярной и двух анионных формах. Реагенты синтезированы по известной методике [14]. Синтезированные соединения охарактеризованы методами ИК- и ЯМР-спектроскопии.

Некоторые характеристики изученных реагентов представлены в табл. 1.

Выбор экстрагента. Для экстракции РЛК использовали неводные растворители: хлороформ, 1,2-дихлорэтан, четыреххлористый углерод, бензол, хлорбензол, толуол, ксилол, изобутанол, изопентанол и диэтиловый эфир. Экстрагируемость комплексов оценивали коэффициентом распределения и степенью экстракции. Наилучшими экстрагентами оказались хлороформ, дихлорэтан и четыреххлористый углерод. При однократной экстракции хлороформом извлекается 97,8 – 98,6 % железа в виде РЛК. Дальнейшие исследования проводили с хлороформом. Содержание железа в органической фазе определяли фотометрически с фенантролином после реэкстракции, а в водной — по разности.

Влияние pH. Максимальная оптическая плотность соответствует полному переходу металла в органическую фазу. Из рис. 1 видно, что максимум экстракции РЛК расположен в области pH 5,2 – 7,5. Возраста-

Таблица 1. Некоторые характеристики изученных реагентов

Реагент	pK ₁	pH существования нейтральной формы H ₃ R	Максимум поглощения λ , нм
2,6-димеркапто-фенол (ДМФ)	6,30	0 – 6,3	270
2,6-димеркапто-4-метилфенол (ДММФ)	6,84	0 – 6,9	274
2,6-димеркапто-4-этилфенол (ДМЭФ)	6,92	0 – 6,9	276
2,6-димеркапто-4- <i>трет</i> -бутилфенол (ДМБФ)	6,98	0 – 7, 0	280

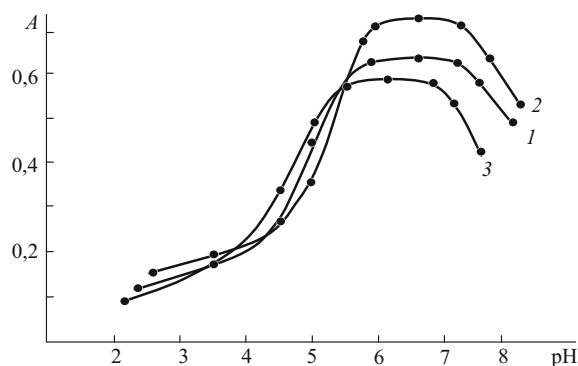


Рис. 1. Зависимость степени экстракции РЛК от рН водной фазы: 1 — Fe(II)-ДММФ-Фен; 2 — Fe(II)-ДММФ-БФен; 3 — Fe(II)-ДММФ-Дип ($C_{\text{Fe}} = 3,57 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C_{\text{ДММФ}} = 8,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $C_{\text{Ам}} = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; КФК-2, $l = 0,5$ см)

ние степени экстракции в этом интервале можно объяснить увеличением концентрации свободного амина. Уменьшение экстракции при рН выше 8,0, по-видимому, связано с увеличением концентрации неэкстрагирующихся комплексов $[\text{FeR}_2]^{4-}$ и $[\text{FeR}_3]^{6-}$ в водном растворе. С другой стороны, при рН выше 8,0 вследствие образования гидроксида железа (II) наблюдается помутнение раствора.

Влияние концентрации лигандов и времени выдерживания. Изучили влияние концентрации реагирующих веществ, температуры и времени выдерживания на образование РЛК. Выход комплексов максимален при концентрации ДФ $8 \cdot 10^{-4}$ моль/л и аминов (Ам) $6 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

РЛК железа с ДФ и Ам устойчивы в водных и органических растворителях и не разлагаются в течение трех суток, а после экстракции — больше месяца. Оптическая плотность достигает максимального значения в течение трех минут.

РЛК устойчивы при нагревании до 80 °С.

Степень извлечения железа в виде РЛК не зависит от соотношения объемов водной и органической фаз в широком интервале (от 5:5 до 100:5), что позволяет одновременно проводить концентрирование и фотометрическое определение железа. Коэффициент концентрирования достигает 20.

Спектры поглощения. Максимальный аналитический сигнал при комплексообразовании железа с ДФ и Ам наблюдается на длине волны 552–586 нм (рис. 2). ДФ максимально поглощают на $\lambda = 270$ –280 нм. Батохромный сдвиг составляет 265–306 нм. Контрастность реакций высока: исходные реагенты почти бесцветны, а комплексы — красно-коричневого цвета. Молярные коэффициенты поглощения $\varepsilon = (3,08 - 4,4) \cdot 10^4$. В присутствии Ам резко увеличивается молярный коэффициент поглощения комплекса, батохромно сдвигается полоса поглощения, рН комплексообразования смещается в более кислую область.

Состав комплексов и механизм комплексообразования. Методом Назаренко было установлено, что

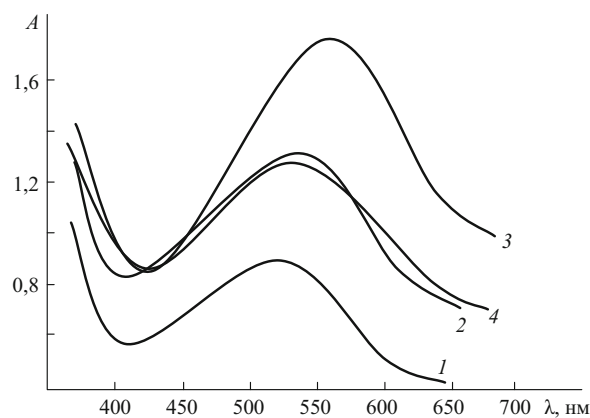


Рис. 2. Спектры светопоглощения РЛК Fe(II) с ДМЭФ и Ам: 1 — Fe(II)-ДМЭФ; 2 — Fe(II)-ДМЭФ-Фен; 3 — Fe(II)-ДМЭФ-БФен; 4 — Fe(II)-ДМЭФ-Дип ($C_{\text{Fe}} = 3,57 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C_{\text{ДМЭФ}} = 8 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $C_{\text{Ам}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л; СФ-26, $l = 1$ см)

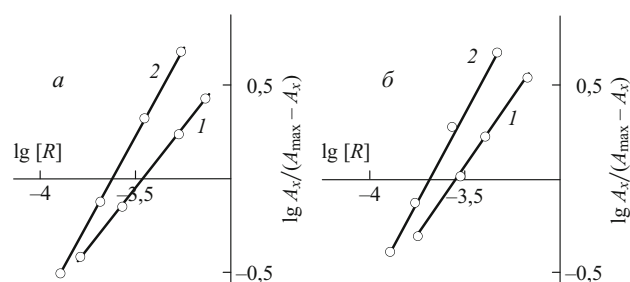


Рис. 3. Определение соотношения компонентов в РЛК методом сдвига равновесия для Fe-ДМЭФ-Фен (а) и Fe-ДМЭФ-Дип (б): 1 — Fe:ДФ; 2 — Fe:Ам ($C_{\text{Fe(II)}} = 3,57 \cdot 10^{-5}$ моль/л; СФ-26, $l = 1$ см)

комплексообразующей формой железа является Fe^{2+} [15, 16]. При этом число протонов, вытесняемых им из одной молекулы ДМАФ, оказалось равным 1.

Железо (II) образует с гетероциклическими диаминами катионный комплекс состава $\text{Fe}(\text{Ам})_3^{2+}$. При взаимодействии железа (III) с ДФ образуются анионные комплексы состава $\text{Fe}(\text{ДФ})_2^{2-}$. Отсюда можно заключить, что при комплексообразовании железо замещает в молекуле димеркаптофенола атомы водорода одной из групп $-\text{SH}$ и гидроксильной группы. Стехиометрию исследуемых комплексов устанавливали методами сдвига равновесия и относительного выхода Старика – Барбанеля [17]. Данные, приведенные на рис. 3, показывают, что в составе РЛК на один моль металла приходится один моль ДФ и два моля Ам. Одна молекула фенантролина в составе фенантролинового комплекса замещается на ДФ. В присутствии гетероциклических диаминов в качестве второго лиганда в тройных системах поведение ДФ изменяется.

Учитывая состав РЛК, следует предположить, что в их образовании участвует только одна из групп $-\text{SH}$ димеркантофенолов, а атом водорода другой группы остается не замещенным металлом.

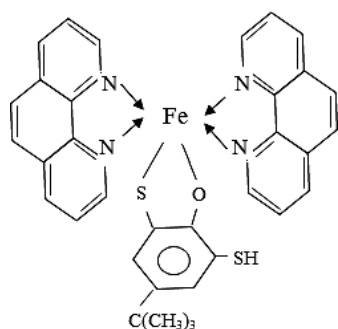


Рис. 4. Предполагаемая структура РЛК Fe(II) с ДМБФ и Фен

Синтезирован и исследован методами химического анализа, термогравиметрии и ИК-спектроскопии комплекс Fe (III) с ДММФ и Фен.

Исчезновение ярко выраженной полосы при 2580 см^{-1} , наблюдаемое в спектре ДММФ, и появление в спектрах комплекса Fe (II)-ДММФ-Фен двух полос поглощения, одна из которых смещена в сторону меньших частот, означает, что одна из групп $-\text{SH}$ участвует в образовании комплекса. Исчезновение ярко выраженной полосы поглощения в области $3200 - 3600\text{ см}^{-1}$ с максимумом при 3460 см^{-1} , наблюдаемое в спектре ДММФ, говорит о том, что OH-группа участвует в образовании комплекса. Обнаружение полос поглощения при 1390 см^{-1} указывает на наличие координированного фенантролина. Характеристические полосы колебаний, соответствующие $\nu(\text{CH})$ валентным колебаниям, расположены в области $2850 - 3100\text{ см}^{-1}$ [18, 19].

Произведенные расчеты показали, что РЛК в органической фазе не полимеризуются и находятся в мономерной форме ($\gamma = 1,02 - 1,08$) [20]. Состав экстрагируемых комплексов можно представить формулой $[\text{Fe}(\text{ДФ})(\text{Ам})_2]$.

Для выделения комплекса $\text{Fe}(\text{ДММФ})(\text{Дип})_2$ в твердом виде к предварительно подготовленному

этанольному раствору ДФ добавляли при перемешивании красный этанольный раствор $[\text{Fe}(\text{Дип})_3]\text{Cl}_2$. Комплекс немедленно осаждался в виде темно-красного порошка, который отфильтровывали, промывали последовательно водой, этанолом и диэтиловым эфиром и высушивали над силикагелем. Термогравиметрическое исследование комплекса показало, что комплекс термически стабилен до $382\text{ }^\circ\text{C}$. Термическое разложение комплекса протекает в две отдельные стадии: при $405 - 530\text{ }^\circ\text{C}$ разлагается Фен, а при $440 - 690\text{ }^\circ\text{C}$ — ДТМФ. Конечным продуктом термоллиза комплекса является Fe_2O_3 .

Способность гетероциклических диаминов образовывать комплексные соединения с различными металлами широко используется во многих областях химии и технологии. Применение этих комплексов в анализе обусловлено их специфическими химико-аналитическими свойствами. Сильные лигандные поля и образование обратных π -связей с металлами способствуют высокой термической и термодинамической устойчивости комплексов железа, меди, никеля, кобальта и других металлов, а наличие системы сопряженных связей в молекулах 1,10-фенантролина и 2,2'-дипиридила обуславливает глубокую окраску комплексных соединений, что позволяет использовать их в фотометрическом анализе [21].

При электролизе растворов РЛК на протяжении 3 ч ($U = 180 - 200\text{ В}$, $I = 0,5 - 0,8\text{ мА}$) не наблюдалось их передвижения ни к аноду, ни к катоду, т.е. РЛК электрически нейтральны.

Учитывая молярное соотношение компонентов в составе комплексов, комплексообразующую форму центрального иона, мономерность комплексов в органической фазе, а также данные ИК-спектроскопических, термогравиметрических исследований и химического анализа, можно предположить, что Fe (II) с ДФ и Ам образует разнолигандные комплексы (рис. 4).

Таблица 2. Основные спектрометрические характеристики РЛК железа с ДФ и Ам

РЛК	$\text{pH}_{\text{опт}}$ образования	λ , нм	$\Delta\lambda$, нм	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	β	Рабочий диапазон, мкг/мл
Fe-ДМФ	5,8 – 7,3	535	265	1,48	7,12	0,5 – 16
Fe-ДМФ-Фен	5,5 – 6,8	558	288	3,25	14,68	0,5 – 18
Fe-ДМФ-БФен	5,3 – 6,6	565	295	4,05	15,05	0,5 – 16
Fe-ДМФ-Дип	5,3 – 6,5	552	282	3,08	14,62	0,5 – 18
Fe-ДММФ	6,2 – 7,8	540	266	1,68	9,97	0,5 – 18
Fe-ДММФ-Фен	5,9 – 7,2	565	291	3,42	18,46	0,5 – 20
Fe-ДММФ-БФен	5,8 – 7,0	574	300	4,22	18,45	0,5 – 22
Fe-ДММФ-Дип	5,7 – 6,8	562	288	3,15	18,12	0,5 – 18
Fe-ДМЭФ	6,1 – 7,6	546	270	1,75	8,75	0,5 – 18
Fe-ДМЭФ-Фен	5,8 – 7,1	572	296	3,60	18,10	0,5 – 20
Fe-ДТЭФ-БФен	5,7 – 6,8	582	306	4,33	17,23	0,5 – 22
Fe-ДТЭФ-Дип	5,6 – 6,6	568	292	3,26	16,79	0,5 – 20
Fe-ДМБФ	6,3 – 8,0	555	275	1,90	11,10	0,5 – 18
Fe-ДМБФ-Фен	6,0 – 7,5	580	300	3,91	18,95	0,5 – 22
Fe-ДМБФ-БФен	5,9 – 7,4	586	306	4,40	19,28	0,5 – 22
Fe-ДМБФ-Дип	5,8 – 7,2	578	298	3,55	17,92	0,5 – 20

Для железа наиболее типично координационное число 6, что соответствует октаэдрическому расположению связей в комплексах и структурных единицах.

В табл. 2 приведены некоторые характеристики исследуемых РЛК.

Влияние посторонних ионов. В присутствии гетероциклических аминов избирательность фотометрической реакции значительно увеличивается. Определению железа с ДФ и Ам не мешают ионы щелочных, щелочноземельных и редкоземельных элементов, а также Al, Ga, Tl (III), Pb (II), Ti (IV), Nb (V), Ta (V), цитрат-ион, F^- , Cl^- , I^- , Br^- , PO_4^{3-} , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , NO_2^- , NO_3^- и $C_2O_4^{2-}$. Мешающее влияние Zn, Mn (II), Co (II), Ni (II), Cd и Ag^+ устраняли осаждением Fe (III) аммиаком (табл. 3).

Экстракты РЛК железа подчиняются основному закону светопоглощения при концентрациях 0,05 – 2,4 мкг/мл.

Методом пересечения кривых [17] определен состав РЛК и вычислены их константы устойчивости. Уравнения градуировочных графиков и метрологические характеристики определения железа по предложенным методикам приведены в табл. 4.

Установлено, что с увеличением pK_1 комплексообразующих реагентов прочность образуемых ими комплексных соединений и pH комплексообразования увеличиваются. С увеличением молекулярной массы заместителя или комплексообразующего реагента в целом увеличиваются молярные коэффициенты поглощения РЛК.

Из сравнения аналитических возможностей исследованных реагентов и гетероциклических диаминов можно сделать вывод, что контрастность реакции и чувствительность определения в случае ДМБФ больше, чем для остальных ДФ. Реакции с применением

Таблица 3. Результаты изучения влияния посторонних ионов на определение Fe (II) (50 мкг) с ДММФ и БФен ($n = 6$)

Ион	Мольный избыток иона	Маскирующий реагент	Найдено железа, мкг	S_r
Co (II)	50	—	50,0	0,03
Ni (II)	50	—	49,6	0,05
Mn (II)	40	—	49,6	0,05
Cd	200	—	49,6	0,04
Bi (III)	200	—	50,5	0,03
Cu (II)	20	Тиомочевина	49,2	0,04
Zr (IV)	50	—	49,8	0,03
W (VI)	25	Щавелевая кислота	49,6	0,05
Hg (II)	40	$Na_2S_2O_3$	50,3	0,05
Ti (IV)	30	Тайрон	50,6	0,03
V (IV)	20	Тайрон	50,4	0,03
Mo (VI)	15	Фторид натрия	49,5	0,06
Cr (III)	100	—	49,8	0,04
Nb (V)	70	Фторид натрия	50,2	0,06
Ta (V)	60	Фторид натрия	49,1	0,06
UO_2^{2+}	50	—	50,2	0,04

батофенантролина значительно чувствительнее, чем с фенантролином и дипиридиллом.

Комплексы металлов с фенантролином и батофенантролином более прочные и интенсивно окрашенные, чем комплексы с дипиридиллом. По-видимому, расширение сопряжения за счет включения еще одного ароматического кольца в случае фенантролина создает энергетически более выгодные орбитали для образования обратной π -связи. Наиболее прочные связи в тех случаях, когда один из лигандов имеет свободные или с малой заселенностью низко расположенные орбитали, а второй лиганд является донором электронов [22].

Таблица 4. Метрологические характеристики определения железа в виде РЛК с димеркаптофенолами и Ам

Параметр	Fe-ДТМФ-БФен	Fe-ДМЭФ-БФен	Fe-ДМБФ-БФен	Fe-ДМБФ-Дип
Уравнение градуировочного графика	$y = 0,044 + 0,725x$	$y = 0,052 + 0,744x$	$y = 0,039 + 0,763x$	$y = 0,042 + 0,61x$
Коэффициент корреляции	0,9942	0,9976	0,9975	0,9833
Линейный динамический диапазон, мкг/мл	0,05 – 4,4	0,04 – 4,5	0,04 – 4,6	0,04 – 4,6
Предел обнаружения, нг/см ³	8,2	8,1	8,0	8,2
Нижняя граница определяемых содержаний, нг/см ³	27,3	26,7	26,4	27,3

Таблица 5. Сравнительные характеристики методик фотометрического определения железа

Аналит	Реагент	pH (растворитель)	λ , нм	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	Литература
Известные методики					
Fe (III)	Галловая кислота + анилин	4 – 5 (n-амиловый спирт)	560	0,44	[23]
Fe (III)	Сульфосалициловая кислота	1,2	528	0,38	[3]
Fe (II)	Фенантролин	2 – 9 (изоамиловый спирт)	512	1,1	[24]
Fe (II)	Батофенантролин	4 – 7 (хлороформ-этанол)	533	2,24	[2]
Предлагаемые методики					
Fe (II, III)	ДММФ + Дип	5,7 – 6,8 (хлороформ)	562	3,15	—
Fe (II, III)	ДМБФ + Фен	6,0 – 7,5 (хлороформ)	580	3,91	—
Fe (II, III)	ДМБФ + БФен	5,9 – 7,4 (хлороформ)	586	4,40	—

Результаты исследований образования и экстракции РЛК железа с ДФ и гетероциклическими диаминами послужили основой для разработки новых методик экстракционно-фотометрического определения железа.

Методика определения Fe (II) и Fe (III) при совместном присутствии основана на определении Fe (II) с Фен, затем Fe (II) и Fe (III) при добавлении в этот же раствор ДММФ и экстрагировании полученного раствора хлороформом. Предложенная методика была применена для определения железа в различных природных и промышленных материалах.

В табл. 5 приведены данные, позволяющие сравнить аналитические характеристики предложенных и некоторых известных методик определения железа.

Определение железа в почве. Навеску почвы, взятой из прикаспийской зоны (0,5 г) растирали в агазовой ступке и прокаливали в муфельной печи в течение 3 ч. После охлаждения навеску обрабатывали в графитовой чашке смесью 16 мл конц. HF, 5 мл конц. HNO₃ и 15 мл конц. HCl при температуре 50 – 60 °С. С целью удаления избытка фтороводорода 3 раза добавляли в раствор по 8 мл конц. HNO₃ и выпаривали каждый раз до 5 – 6 мл. После этого раствор переносили в мерную колбу объемом 100 мл и доводили его объем до метки дистиллированной водой.

Отбирали аликвотную часть полученного раствора, переносили в делительную воронку, добавляли 1 М КОН до pH 6 и 2,0 мл 0,01 М раствора ДММФ. После тщательного перемешивания прибавляли 2,5 мл 0,01 М раствора БФен. Объем органической фазы доводили до 5 мл хлороформом, а общий объем — до 25 мл дистиллированной водой. Смесью встряхивали в течение 5 мин. После расслаивания фаз све-

Таблица 6. Результаты определения железа в различных объектах ($n = 6$; $P = 0,95$)

Метод	$\bar{X} \pm \frac{t_p S}{\sqrt{n}}, \%$	S_r
Почва		
ААС	$(2,72 \pm 0,21) \cdot 10^{-2}$	0,075
Роданидный	$(2,71 \pm 0,20) \cdot 10^{-2}$	0,070
ДММФ + Фен	$(2,67 \pm 0,12) \cdot 10^{-2}$	0,045
ДММФ + БФен	$(2,70 \pm 0,12) \cdot 10^{-2}$	0,041
Мясо		
Роданидный	$(2,94 \pm 0,17) \cdot 10^{-2}$	0,056
Сульфосалицилатный	$(2,98 \pm 0,20) \cdot 10^{-2}$	0,065
ДМЭФ + Дип	$(2,94 \pm 0,14) \cdot 10^{-2}$	0,044
Белая черешня		
Роданидный	$(3,56 \pm 0,13) \cdot 10^{-3}$	0,035
Сульфосалицилатный	$(3,58 \pm 0,18) \cdot 10^{-3}$	0,048
ДМБФ + Дип	$(3,62 \pm 0,11) \cdot 10^{-3}$	0,029
Красная черешня		
Роданидный	$(2,52 \pm 0,14) \cdot 10^{-2}$	0,055
Сульфосалицилатный	$(2,48 \pm 0,17) \cdot 10^{-2}$	0,068
ДМБФ + БФен	$(2,45 \pm 0,12) \cdot 10^{-2}$	0,047

топоглощение экстрактов измеряли с помощью КФК-2 при 490 нм в кювете с длиной поглощающего слоя 0,5 см. Содержание железа находили по градуировочному графику.

Полученные результаты (табл. 6) сопоставлены с данными других фотометрических методов анализа и атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС). Результаты хорошо согласуются между собой.

Определение железа в мясе. Навеску (3 г) говяжьего мяса помещали в фарфоровый тигель и высушивали до удаления влаги, после чего озоляли сначала на открытом огне, затем в муфельной печи при 500 °С. Для ускорения озоления вынимали тигель из печи, охлаждали, содержимое тигля смачивали 3 %-ным раствором H₂O₂, подсушивали на водяной бане и в сушильном шкафу и вновь прокаливали до получения однородной массы бурого цвета. В охлажденную золу дважды прибавляли по 2 мл 2 М HCl, нагревали на водяной бане, перемешивая стеклянной палочкой. Фильтровали в химический стакан, нагревали на водяной бане до 60 °С, прибавляли 5 мл 1 %-ного раствора алюмоаммонийных квасцов, 5 г NH₄Cl и конц. раствор аммиака NH₄OH. Для коагуляции осадка гидроксидов железа и алюминия раствор выдерживали при 60 °С. Стакан и осадок промывали пять раз горячей водой с добавлением нескольких капель раствора аммиака. Осадок растворяли в 10 мл 2 М HCl, отфильтровывали в колбу объемом 100 мл и определяли железо с ДМЭФ и Дип. Результаты определения представлены в табл. 6.

Определение железа во фруктах. Навеску образца фруктов массой 200 г после высушивания помещали в графитовую чашку, сжигали в муфельной печи при 550 – 750 °С до полного разложения органических веществ. Полученную золу растворяли в смеси 15 мл HCl и 5 мл HNO₃ в чашке из стеклоглерида и обрабатывали три раза 4 – 5 мл HCl при 60 – 70 °С до полной отгонки оксидов азота. Далее смесь растворяли в дистиллированной воде, фильтровали в колбу объемом 100 мл и разбавляли до метки. В аликвотной части определяли железо с ДМБФ и Ам (табл. 6).

Таким образом, физико-химическими методами исследовано комплексобразование железа (II, III) с димеркаптофенолами и гетероциклическими диаминами. Установлено, что РЛК образуются в слабослойной среде. Комплексы, образующиеся в исходных растворах Fe (II) и Fe (III), ведут себя при экстракции совершенно аналогично и имеют одинаковые спектры поглощения. Это дает основание заключить, что железо (III) восстанавливается димеркаптофенолами, и в обоих случаях образуются РЛК железа (II).

Максимум в спектре светопоглощения РЛК наблюдается при $\lambda = 552 - 586$ нм, $\varepsilon = (3,08 - 4,40) \cdot 10^4$. Чувствительность определения увеличивается в ряду ДМФ < ДМЭФ < ДММФ < ДМБФ. На основании полученных данных разработаны фотометрические ме-

тодики определения железа в различных объектах (почве, мясе, фруктах).

ЛИТЕРАТУРА

1. Скурихин И. М. Проблемы аналитической химии. Т. VIII. Методы анализа пищевых продуктов. — М.: Наука, 1988. С. 132.
2. Марченко З., Бальцежак М. К. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе. — М.: Бином. Лаборатория знаний, 2007. — 711 с.
3. Умланд Ф., Янсен А., Тириг Д., Вюнш Г. Комплексные соединения в аналитической химии. — М.: Мир, 1975. С. 286.
4. Упор Э., Махой М., Новак Д. Фотометрические методы определения следов неорганических соединений. — М.: Мир, 1985. — 359 с.
5. Коломиец Л. Л., Пилипенко Л. А., Жмудь И. М., Панфилова И. П. Использование производной спектрофотометрии для избирательного определения никеля, кобальта, меди и железа (III) 4-(2-пиридилазо)резорцином в бинарных смесях / Журн. аналит. химии. 1999. Т. 54. № 1. С. 34 – 36.
6. 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. Vol. 36. N 3. P. 699 – 717.
7. Рустамов Н. Х., Алиева А. А., Агамалиева М. М. Экстракционно-фотометрическое определение железа (III) с ароматическими диаминами и динитробензоласалициловой кислотой / Журн. химич. проблем. 2003. № 2. С. 83 – 86.
8. Алиева А. А., Мамедова М. Ф., Чырагов Ф. М. Спектрофотометрическое определение железа (III) с бис-[2,3,4-тригидрокси-фенилазо]бензидином и гидрофобными аминами в виде разнолигандных комплексов / Вестник БГУ. 2006. № 2. С. 35 – 39.
9. Рустамов Н. Х., Керимова А. А. Экстракционно-фотометрическое определение железа (III) с гетероциклическими диаминами и азопроизводными салициловой кислоты / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2009. Т. 75. № 5. С. 3 – 8.
10. Нагиев Х. Д., Еспанди Ф., Алиева Р. А. и др. Определение микроколичеств железа в фруктах / Аналитика и контроль. 2013. Т. 17. № 1. С. 107 – 111.
11. Toncheva G. K., Stefanova T. S., Gavazov K. B. Liquid-Liquid Extraction-Chromogenic Systems Containing Iron (III), 4-Nitrocatechol and Tetrazolium Salts / Oriental J. Chem. 2015. Vol. 31. N 1. P. 327 – 332.
12. Пятницкий И. В., Трочинская Г. Н. Смешанные фенантролин-тисалицилатные комплексы железа, кобальта, никеля и меди в водных растворах / Журн. аналит. химии. 1973. Т. 28. № 4. С. 643 – 647.
13. Мигаль П. К., Гэрбелеу А. П., Тюникова А. П. Спектрофотометрическое исследование равновесия реакций комплексообразования в тройных системах железо (III) – 5-нитросалициловая кислота – α -аминокислота в водном растворе / Журн. неорганической химии. 1981. Т. 26. № 7. С. 1826 – 1831.
14. А. с. № 595304, Фарзалиев В. М., Кулиев Ф. А., Джафарова Н. А. и др. 2,6-димеркапто-4-*tert*-бутилфенол как ингибитор окисления углеводородов. Опубл. 28.02.1978.
15. Назаренко В. А., Бирюк Е. А. Исследование химизма реакций ионов многовалентных элементов с органическими реагентами / Журн. аналит. химии. 1967. Т. 22. № 1. С. 57 – 64.
16. Назаренко В. А. Взаимодействие ионов многовалентных элементов с органическими реагентами / Труды комиссии по аналит. химии АН СССР. Т. 17. — М.: Наука, 1969. С. 22 – 27.
17. Булатов М. И., Калинин И. П. Практическое руководство по фотокolorиметрическому и спектрофотометрическому методам анализа. — Л.: Химия, 1986. — 432 с.
18. Иоффе Б. В., Костиков Р. Р., Разин В. В. Физические методы определения строения органических соединений. — М.: Высшая школа, 1984. — 336 с.
19. Анисимова Н. А. Идентификация органических соединений. — Горно-Алтайск: РИО Горно-Алтайского госуниверситета, 2009. — 118 с.
20. Ахмедли М. К., Клыгин А. Е., Иванова Л. И., Баширов Э. А. О химизме взаимодействия ионов галлия с некоторыми сульфоталейнами / Журн. неорганической химии. 1974. Т. 19. № 8. С. 2007.
21. Пилипенко А. Т., Фалендыш Е. Р. Химико-аналитические свойства комплексов металлов с азотсодержащими лигандами типа 2,2'-дипиридила / Успехи химии. 1972. Т. 51. № 11. С. 2094.

22. Пилипенко А. Т., Тананайко М. М. Разнолигандные и разнометальные комплексы и их применение в аналитической химии. — М.: Химия, 1983. — 221 с.
23. Али-заде Т. Д., Гамидзаде Г. А., Ганиева Э. М. Разнолигандные комплексы железа (III) с галловой кислотой и анилином. Экстракционно-фотометрическое определение железа / Журн. аналит. химии. 1978. Т. 33. № 2. С. 332 – 335.
24. Пешкова В. М., Громова М. И. Методы абсорбционной спектроскопии в аналитической химии. — М.: Высшая школа, 1976. — 280 с.

REFERENCES

1. Skurikhin I. M. Problemy analiticheskoi khimii [Problems of analytical chemistry]. Vol. VIII. Metody analiza pishchevykh produktov [Methods of food analysis]. — Moscow: Nauka, 1988. P. 132 [in Russian].
2. Marchenko Z., Bal'tsezhak M. K. Metody spektrofotometrii v UV i vidimoi oblastiakh v neorganicheskom analize [Spectrophotometry methods in the UV and visible regions in inorganic analysis]. — Moscow: Binom. Laboratoriya znaniy, 2007. — 711 p. [in Russian].
3. Umland F., Janssen A., Thierig D., Wünsch G. Theorie und praktische anwendung von complexbildnern. — Frankfurt am Main: Akademische Verlagsgesellschaft, 1971.
4. Upor É., Makhoi M., Novak D. Fotometricheskije metody opredeleniya sledov neorganicheskikh soedinenii [Photometric methods for the determination of traces of inorganic compounds]. — Moscow: Mir, 1985. — 359 p. [Russian translation].
5. Kolomiets L. L., Pilipenko L. A., Zhmud' I. M., Panfilova I. P. Ispol'zovanie proizvodnoi spektrofotometrii dlya izbiratel'nogo opredeleniya nikelya, kobal'ta, medi i zheleza (III) 4-(2-piridilazo)rezortsinom v binarnykh smesyakh [The use of derivative spectrophotometry for the selective determination of nickel, cobalt, copper and iron (III) with 4-(2-piridilazo)rezocin in binary mixtures] / Zh. Analit. Khimii. 1999. Vol. 54. N 1. P. 34 – 36 [in Russian].
6. 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. Vol. 36. N 3. P. 699 – 717.
7. Rustamov N. Kh., Alieva A. A., Agamaliyeva M. M. Ékstraktsionno-fotometricheskoe opredelenie zheleza (III) s aromaticheskimi diaminami i dinitrobenzolazosalitsilovoi kislotoi [Extraction-photometric determination of iron (III) with aromatic diamines and dinitrobenzolazosalicylic acid] / Zh. Khim. Probl. 2003. N 2. P. 83 – 86 [in Russian].
8. Alieva A. A., Mamedova M. F., Chyragov F. M. Spektrofotometricheskoe opredelenie zheleza (III) s bis-[2,3,4-trigidroksifenilazo]benzidinom i gidrofobnymi aminami v vide raznoligandnykh kompleksov [Spectrophotometric determination of iron (III) with bis-[2,3,4-trihydroxyphenylazo]benzidine and hydrophobic amines as ternary complexes] / Vestn. BGU. 2006. N 2. P. 35 – 39 [in Russian].
9. Rustamov N. Kh., Keramova A. A. Ékstraktsionno-fotometricheskoe opredelenie zheleza (III) s geterotsiklicheskimi diaminami i azoproizvodnymi salitsilovoi kisloty [Extraction-photometric determination of iron (III) with heterocyclic diamines and salicylic acid azoderivatives] / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2009. Vol. 75. N 5. P. 3 – 8 [in Russian].
10. Nagiev Kh. D., Espandi F., Alieva R. A., et al. Opredelenie mikrokolichestv zheleza v fruktakh [Determination of trace amounts of iron in fruits] / Analit. Kontrol'. 2013. Vol. 17. N 1. P. 107 – 111 [in Russian].
11. Toncheva G. K., Stefanova T. S., Gavazov K. B. Liquid-Liquid Extraction-Chromogenic Systems Containing Iron (III), 4-Nitrocatechol and Tetrazolium Salts / Oriental J. Chem. 2015. Vol. 31. N 1. P. 327 – 332.
12. Pyatnitskii I. V., Trochinskaya G. N. Smeshannyye fenantrolin-tiosalitsilatnye komplekсы zheleza, kobal'ta, nikelya i medi v vodnykh rastvorakh [Mixed-ligand complexes of iron, cobalt, nickel and copper in water solutions with phenanthroline and tiosalicylate] / Zh. Analit. Khimii. 1973. Vol. 28. N 4. P. 643 – 647 [in Russian].
13. Migal' P. K., Gërbeleu A. P., Tyunikova A. P. Spektrofotometricheskoe issledovanie ravnovesiya reaktсий kompleksoobrazovaniya v troinykh sistemakh zhelezo (III) – 5-nitrosalitsilovaya kislota – α -aminokislota v vodnom rastvore [Spectrophotometric study of equilibrium complexation reactions in ternary systems iron (III) – 5-nitrosalicylic acid – α -aminoacid in aqueous solution] / Zh. Neorg. Khimii. 1981. Vol. 26. N 7. P. 1826 – 1831 [in Russian].
14. USSR Inventor's Certificate No. 595304, Farzaliev V. M., Kuliev F. A., Dzhaфарова N. A., et al. 2,6-dimerkapto-4-*tert*-butylfenol kak ingibitor okisleniya uglevodородov [2,6-dimercapto-4-*tert*-butyl phenol, as an inhibitor of oxidation of hydrocarbons]. Publ. 28.02.1978 [in Russian].

15. **Nazarenko V. A., Biryuk E. A.** Issledovanie khimizma reaktsii ionov mnogovalentnykh élementov s organicheskimi reagentami [Study the chemistry of the reactions of ions multi valent elements with organic reagents] / *Zh. Analit. Khimii*. 1967. Vol. 22. N 1. P. 57 – 64 [in Russian].
16. **Nazarenko V. A.** Vzaimodeistvie ionov mnogovalentnykh élementov s organicheskimi reagentami [Interaction of multivalent ions with organic reagents] / Proc. of the Commission on Analytical Chemistry of the USSR Academy of Sciences. Vol. 17. — Moscow: Nauka, 1969. P. 22 – 27 [in Russian].
17. **Bulatov M. I., Kalinkin I. P.** Prakticheskoe rukovodstvo po fotokolorimetriceskim i spektrofotometriceskim metodam analiza [Practical guide on photocolourimetric and spectrophotometric methods of analysis]. — Leningrad: Khimiya, 1986. — 432 p. [in Russian].
18. **Ioffe B. V., Kostikov R. R., Razin V. V.** Fizicheskie metody opredeleniya stroeniya organicheskikh soedinenii [Physical methods for determining the structure of organic compounds]. — Moscow: Vysshaya shkola, 1984. — 336 p. [in Russian].
19. **Anisimova N. A.** Identifikatsiya organicheskikh soedinenii [Identification of organic compounds]. — Gorno-Altaysk: RIO Gorno-Altayskogo gosuniversiteta, 2009. — 118 p. [in Russian].
20. **Akhmedli M. K., Klygin A. E., Ivanova L. I., Bashirov É. A.** O khimizme vzaimodeistviya ionov galliya s nekotorymi sul'foftaleinami [About the chemistry of gallium ions interaction with some sulfophaleins] / *Zh. Neorg. Khimii*. 1974. Vol. 19. N 8. P. 2007 [in Russian].
21. **Pilipenko A. T., Falendysh E. R.** Khimiko-analiticheskie svoystva kompleksov metallov s azot-soderzhashchimi ligandami tipa 2,2'-dipiridila [Chemical and analytical properties of metal complexes with nitrogen-containing ligands, such as 2,2'-dipyridyl] / *Usp. Khimii*. 1972. Vol. 51. N 11. P. 2094 [in Russian].
22. **Pilipenko A. T., Tananaiko M. M.** Raznoligandnye i raznometal'nye komplekсы i ikh primenenie v analiticheskoi khimii [Ternary and different metal complexes and their use in analytical chemistry]. — Moscow: Khimiya, 1983. — 221 p. [in Russian].
23. **Ali-zade T. D., Gamidzade G. A., Ganieva É. M.** Raznoligandnye komplekсы zheleza (III) s gallovoi kislotoi i anilinom. Ékstraktsionno-fotometriceskoe opredelenie zheleza [Mixed-ligand complexes of iron (III) with gallic acid and aniline. Extraction-photometric determination of iron] / *Zh. Analit. Khimii*. 1978. Vol. 33. N 2. P. 332 – 335 [in Russian].
24. **Peshkova V. M., Gromova M. I.** Metody absorbtzionnoi spektroskopii v analiticheskoi khimii [Absorption spectroscopy methods in analytical chemistry]. — Moscow: Vysshaya shkola, 1976. — 280 p. [in Russian].