

Определение железа (III) в объектах окружающей среды фотометрическим методом с производными ацетилацетона

***Х.Д. Нагиев, А.Ю. Абиева, Ф.М. Чырагов, У.А. Гюллярли**

*Бакинский Государственный Университет
Азербайджанская Республика, Az 1148, г.Баку, ул. З.Халилова, 23*

*Адрес для переписки: Халил Джамал оглы Нагиев, e-mail: xalil-71@rambler.ru

Поступила в редакцию 15 марта 2023 г., после доработки – 15 июня 2023 г.

Синтезированы органические реагенты, содержащие три карбонильные группы, на основе ацетилацетона - 2,4-диацетил-3-фенил-5-метил-5-гидроксигексанон (R_1), 2,4-диацетил-3-(3'-нитрофенил)-5-гидрокси-5-метилциклогексанон (R_2) и 3-ацетил-4,6-дифенилгенсадион-2,6 (R_3). Исследованы спектры их поглощения при различных значениях pH среды и методом потенциометрического титрования определены константы кислотности. Установлено, что реагенты представляют собой одноосновные кислоты и в зависимости от кислотности среды могут находиться в молекулярной (HR) и анионной (R^-) форме.

Исследовано комплексообразование железа (III) с синтезированными реагентами в присутствии гидрофобных аминов - 1,10-фенантролина (Фен), диантипирилметана (ДАМ) и диантипирилфенилметана (ДАФМ). Установлено, что в присутствии гидрофобных аминов образуются разнолигандные комплексы с соотношением компонентов 1:1:1, при этом наблюдаются батохромные сдвиги в спектрах поглощения и максимальный выход наблюдается в более кислой области по сравнению с соответствующими однороднолигандными комплексами. Исследовано влияние концентрации реагирующих веществ, времени и температуры на образование разнолигандных комплексов, определены константы устойчивости различными методами. Показано, что железо (III) в виде разнолигандных комплексов $Fe(III)-R_1-ДАМ$, $Fe(III)-R_2-Фен$ и $Fe(III)-R_3-ДАМ$ можно избирательно определять в присутствии больших избытков катионов других металлов. Разработанные методики апробированы при определении железа во фруктах - клубнике, абрикосе, вишне, белой черешне и в двух сортах яблок (Золотой Ахмади и Симиренко) и в природных водах – питьевой, взятой из крана в лаборатории БГУ, и воде Каспийского моря, взятой около поселка Туркан города Баку.

Ключевые слова: железо (III), органические реагенты на основе ацетилацетона, гидрофобные амины, фрукты, природные воды

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2023, vol. 27, no. 2, pp. 101-107

DOI:10.15826/analitika.2023.27.2.003

Determination of iron (III) in environmental objects by photometric method with acetylacetone derivatives

***Kh.D. Nagiyev, A.U. Abiyeva, F.M. Chiragov, U.A. Gullarli**

Baku State University, 23 Z. Khalilova Str., Baku, Az 1148, Azerbaijan Republic

*Corresponding author: **Nagiyev Khalil Dzhamal ogly**, E-mail: xalil-71@rambler.ru

Submitted 15 March 2023, received in revised form 15 June 2023

Organic reagents containing three carbonyl groups based on acetylacetone, 2,4-diacetyl-3-phenyl-5-methyl-5-hydroxyhexanone (R_1), 2,4-diacetyl-3-(3'-nitrophenyl)-5-hydroxy-5-methylcyclohexanone (R_2) and 3-acetyl-4,6-diphenylgensa-dione-2,6 (R_3), were synthesized. Their absorption spectra were studied at various pH values of the medium, and the acidity constants were determined by potentiometric titration. It was found that the reagents are monobasic acids and, depending on the acidity of the medium, can be in the molecular (HR) or anionic (R^-) form.

Formation of iron (III) complexes with synthesized reagents in the presence of hydrophobic amines, 1,10-phenanthroline (Phen), diantipyrylmethane (DAM) and diantipyrylphenylmethane (DAPM) was studied. It was established that mixed ligand complexes with the components ratio of 1:1:1 were formed in the presence of hydrophobic amines. At the same time bathochromic shifts in the absorption spectra were observed and the maximum yield was noted in a more acidic medium compared to the corresponding single ligand complexes. The influence of the reagents concentration, time and temperature on the formation of mixed ligand complexes was studied, and the stability constants were determined by various methods. It was shown that iron (III) in the form of mixed ligand complexes, Fe(III)-R₁-DAM, Fe(III)-R₂-Phen and Fe(III)-R₃-DAM, can be determined with high selectivity in the presence of large excess of other metal cations. The developed methods were tested on fruits – strawberries, apricots, cherries, white cherries and two varieties of apples (Golden Ahmadi and Simirenko), and natural waters – drinking water taken from a tap in the BSU laboratory and Caspian Sea water taken near the Turkan village of Baku city.

Keywords: iron (III), organic reagents based on acetylacetone, hydrophobic amines, fruits, natural waters

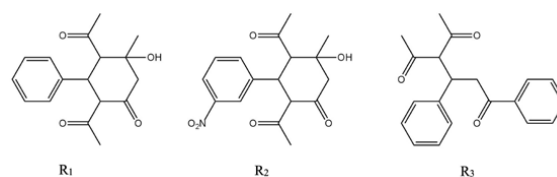
ВВЕДЕНИЕ

Железо является одним из элементов, входящих в состав ряда ферментов и белков, играющих важную роль в обмене веществ живых организмов [1]. Помимо преобразования энергии в организме, обмене холестерина и выведения токсинов из организма эти ферменты и белки играют важную роль в укреплении иммунной системы [2]. Железо также является одним из основных компонентов гемоглобина, играющего роль переносчика кислорода в живых организмах [3]. Количество железа в человеческом организме составляет от 4 до 7 г и поступает в организм с пищей [4]. Поэтому большое значение имеет определение железа в пищевых продуктах и объектах окружающей среды, имеющих непосредственную связь с живыми существами. Определение железа в природных объектах важно и в плане изучения степени загрязнения окружающей среды. Предложены [5 - 10] некоторые методики определения железа в пищевых продуктах и в природных объектах, в большинстве которых требуется предварительное отделение его от сопутствующих элементов из-за невысокой избирательности реакций. Авторами разработан ряд методик непосредственного определения железа в объектах окружающей среды [11 - 15]. Почти во всех методиках использованы реагенты, содержащие донорные атомы кислорода и азота и образующие прочные комплексы с ионами железа (III) [16]. Кроме того, надо отметить, что в аналитической химии, особенно в спектрофотометрических методах анализа, для повышения чувствительности и избирательности определений, реакции проводят в присутствии третьего компонента, получая тем самым разнолигандные комплексы [17 - 19].

Цель данной работы заключается в исследовании образования разнолигандных комплексов железа (III) с органическими реагентами на основе ацетилацетона в присутствии гидрофобных аминов и разработке высокоселективной методики определения его микроколичеств в объектах окружающей среды.

Экспериментальная часть

Реагенты и растворы. Синтезированы органические реагенты, содержащие три карбонильные группы, на основе ацетилацетона - 2,4-диацетил-3-фенил-5-метил-5-гидроксигексанон (R₁), 2,4-диацетил-3-(3'-нитрофенил)-5-гидрокси-5-метилциклогексанон (R₂) и 3-ацетил-4,6-дифенилгександион-2,6 (R₃) [20]. Для идентификации синтезированных реагентов использовали метод элементного анализа, ИК-спектроскопию и рентгеноструктурный анализ (РСА). Структура реагента R₂ зарегистрирована в Кембриджском банке структурных данных (CCDC) под номером 1528190 и доступна по адресу: ccdc.cam.ac.uk/getstructures. Структурные формулы реагентов представлены ниже:



В качестве гидрофобных аминов (ГА) использовали 1,10-фенантролин (Фен), диантипирилметан (ДАМ) и диантипирилфенилметан (ДАФМ). В работе использовали 2.0·10⁻³ М растворы реагентов R₁ - R₃ и гидрофобных аминов, которые готовили растворением их соответствующих навесок в этаноле. Стандартный 1.0·10⁻¹ М раствор Fe (III) готовили растворением рассчитанной навески металлического железа по методике [21]. Рабочие 2.0·10⁻³ М растворы получали разбавлением исходного дистиллированной водой перед употреблением. Для создания необходимой кислотности использовали ацетатно-аммиачные буферные растворы (pH 3.0 – 11.0) и HCl (pH 0 – 2.0). В качестве титранта применяли 1.0·10⁻³ М стандартный раствор KOH. Для поддержания ионной силы растворов использовали насыщенный раствор KCl (4.2 М).

Аппаратура. Спектрофотометрические измерения в УФ и видимой областях проводили на спектрофотометре "Lambda-40" с компьютерным обеспечением (фирмы "Perkin Elmer") в кюветах толщиной слоя 1.0 см. pH растворов измеряли с помощью pH-метра pHS-25 (Kellilong Electron) со стеклянным электродом.

Результаты и их обсуждение

Исследование формы реагентов $R_1 - R_3$ в растворе. Известно, что участие органических реагентов в реакциях комплексообразования зависит от их формы в растворе [22]. Для определения формы синтезированных реагентов ($R_1 - R_3$) в растворе исследованы спектры их поглощения при различных значениях pH среды. Установлено, что реагенты $R_1 - R_3$ представляют собой одноосновные кислоты и в зависимости от кислотности среды могут находиться в молекулярной (HR) и анионной (R^-) формах (табл. 1).

Методом потенциометрического титрования определены константы кислотности реагентов [23]. Объем титруемого раствора составлял 50 см^3 с содержанием $1.0 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ реагента. Ионную силу растворов поддерживали постоянной ($\mu = 0,1$ моль/л) введением рассчитанных количеств хлорида калия. Установленные значения показателя константы кислотности реагентов pK_a приведены в табл. 1.

Влияние гидрофобных аминов на химико-аналитические свойства комплексов $Fe(III) - R$.

Ранее показано [18, 24], что железо (III) с реагентами $R_1 - R_3$ образует окрашенные комплексы в кислой среде при $pH 0 - 7.0$. В присутствии гидрофобных аминов (1,10-фенантролина, диантипирилметана и диантипирилфенилметана) образуются разнолигандные комплексы $Fe(III) - R_1 - \text{ДАМ}$, $Fe(III) - R_1 - \text{ДАФМ}$, $Fe(III) - R_2 - \text{Фен}$, $Fe(III) - R_3 - \text{Фен}$ и $Fe(III) - R_3 - \text{ДАМ}$, при этом наблюдаются bathochromic сдвиги в спектрах поглощения (рис. 1). Поглощение R_1, R_2 и R_3 максимально при 292, 253 и 293 нм (кривые 1, 2 и 3), а у комплексов с $Fe(III)$ при 474, 460 и 383 нм (кривые 1', 2' и 3'). Как видно из рис. 1, светопоглощение комплексов $Fe(III) - R_1 - \text{ДАМ}$ (кривая 1''), $Fe(III) - R_1 - \text{ДАФМ}$ (кривая 1'''), $Fe(III) - R_2 - \text{Фен}$ (кривая 2''), $Fe(III) - R_3 - \text{Фен}$ (кривая 3'') и $Fe(III) - R_3 - \text{ДАМ}$ (кривая 3''') максимально при 496, 491, 478, 428 и 421 нм соответственно.

Изучение зависимости оптической плотности от pH раствора показало, что выход всех однороднолигандных комплексов $Fe(III) - R$ максимален при $pH 4.5 - 5.0$ (рис. 2, кривые 1, 2 и 3). При обра-

Таблица 1

Основные характеристики молекулярных и ионных форм реагентов $R_1 - R_3$

Table 1

Principle characteristics of molecular and ionic forms of $R_1 - R_3$ reagents

Реагент	Область pH	Форма реагента	pK_a	λ_{max} , нм
R_1	0-8.0	HR	7.84 ± 0.06	292
	8.0-14.0	R^-		317
R_2	0-6.2	HR	6.28 ± 0.04	253
	6.2-14.0	R^-		278
R_3	0-7.5	HR	7.51 ± 0.05	293
	7.5-14.0	R^-		315

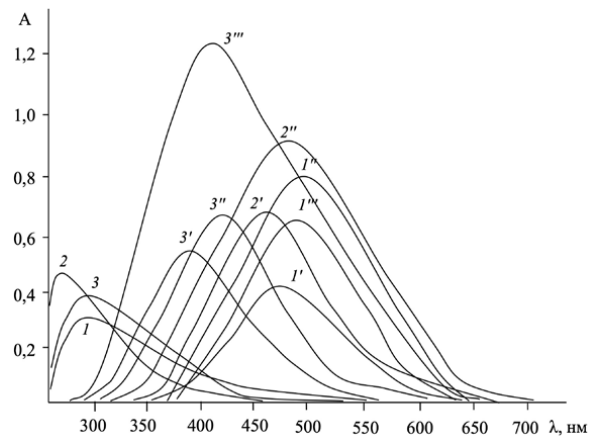


Рис. 1. Спектры поглощения растворов реагентов и их комплексов с $Fe(III)$ при оптимальном pH среды

1 – R_1 , 1' – $Fe(III) - R_1$, 1'' – $Fe(III) - R_1 - \text{ДАМ}$, 1''' – $Fe(III) - R_1 - \text{ДАФМ}$, 2 – R_2 , 2' – $Fe(III) - R_2$, 2'' – $Fe(III) - R_2 - \text{Фен}$, 3 – R_3 , 3' – $Fe(III) - R_3$, 3'' – $Fe(III) - R_3 - \text{Фен}$, 3''' – $Fe(III) - R_3 - \text{ДАМ}$. $C_{Fe} = 8.0 \cdot 10^{-5} \text{ М}$, $C_R = 4.0 \cdot 10^{-4} \text{ М}$, $C_{\text{ГА}} = 2.0 \cdot 10^{-4} \text{ М}$, λ_{40} , $l = 1.0 \text{ см}$

Fig. 1. Absorption spectra of solutions of reagents and their complexes with iron (III) at the optimum pH of the medium

1 – R_1 , 1' – $Fe(III) - R_1$, 1'' – $Fe(III) - R_1 - \text{ДАМ}$, 1''' – $Fe(III) - R_1 - \text{ДАФМ}$, 2 – R_2 , 2' – $Fe(III) - R_2$, 2'' – $Fe(III) - R_2 - \text{Фен}$, 3 – R_3 , 3' – $Fe(III) - R_3$, 3'' – $Fe(III) - R_3 - \text{Фен}$, 3''' – $Fe(III) - R_3 - \text{ДАМ}$. $C_{Fe} = 8.0 \cdot 10^{-5} \text{ М}$, $C_R = 4.0 \cdot 10^{-4} \text{ М}$, $C_{\text{НА}} = 2.0 \cdot 10^{-4} \text{ М}$, λ_{40} , $l = 1.0 \text{ см}$

зовании разнолигандных комплексов максимальный выход сдвигается в более кислую область по сравнению с соответствующими однороднолигандными комплексами. Оптимальные значения pH (pH_{opt}) для комплексов $Fe(III) - R_1 - \text{ДАМ}$ (кривая 1''), $Fe(III) - R_1 - \text{ДАФМ}$ (кривая 1'''), $Fe(III) - R_2 - \text{Фен}$ (кривая 2''), $Fe(III) - R_3 - \text{Фен}$ (кривая 3'') и $Fe(III) - R_3 - \text{ДАМ}$ (кривая 3''') соответственно равны 2.8-3.2; 4.0-4.5; 2.6-3.0; 1.5-2.0 и 1.0-1.5.

Для установления оптимальных условий образования однородно- и разнолигандных комплексов было изучено влияние концентрации реагирующих веществ, температуры и времени выдержки раствора. При использовании $8.0 \cdot 10^{-5} \text{ М}$ железа (III) выход комплекса $Fe(III) - R_1$ максимален при концентрации $4.0 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ R_1 , $Fe(III) - R_2 - 2.0 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ R_2 , $Fe(III) - R_3 - 2.8 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ R_3 , $Fe(III) - R_1 - \text{ДАМ}$ и $Fe(III) - R_1 - \text{ДАФМ} - 3.2 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ R_1 и $2.0 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ ГА, $Fe(III) - R_2 - \text{Фен} - 2.0 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ R_2 и $2.0 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ ГА, $Fe(III) - R_3 - \text{Фен}$ и $Fe(III) - R_3 - \text{ДАМ} - 1.6 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ R_3 и $1.2 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ ГА соответственно. Оптическая плотность растворов однороднолигандных комплексов $Fe(III) - R_1$, $Fe(III) - R_2$ и $Fe(III) - R_3$ остается постоянной при 5.0 - 16.0, 2.5 - 14.0 и 3.5 - 12.0 - кратных молярных избытках реагента, а в разнолигандных комплексах $Fe(III) - R_1 - \text{ДАМ}$ и $Fe(III) - R_1 - \text{ДАФМ} - 4.0 - 20.0 -$ кратных R_1 и 2.5 - 10.0-кратных ГА, $Fe(III) - R_2 - \text{Фен} - 2.5 - 16.0 -$ кратных R_2 и 2.5 - 12.0 - кратных ГА, $Fe(III) - R_3 - \text{Фен}$ и $Fe(III) - R_3 - \text{ДАМ} - 2.0 - 14.0 -$ кратных R_3

Таблица 2

Химико-аналитические характеристики комплексов Fe (III) с реагентами R₁ - R₃ в присутствии гидрофобных аминов

Table 2

Chemical-analytical characteristics of iron(III) complexes with R₁-R₃ reagents in the presence of hydrophobic amines

Комплекс	pH _{опт}	λ _{max} , нм	Контрастность Δλ, нм	ε·10 ³ (при λ _{max}), л/(моль·см)	C _R /C _{Fe}	C _{ГА} /C _{Fe}	Igβ	Соотношения компонентов	Интервал линейности градуировочного графика, мкг/мл	Предел обнаружения, мкг/мл
Fe(III)-R ₁	4.5-5.0	474	182	4.70±0.06	5.0-16.0		6.45±0.16	1:2	0.48-3.58	0.36
Fe(III)-R ₁ -ДАМ	2.8-3.2	496	204	9.38±0.09	4.0-20.0	2.5-10.0	13.29±0.21	1:1:1	0.22-4.48	0.09
Fe(III)-R ₁ -ДАФМ	4.0-4.5	491	199	7.30±0.07	4.0-20.0	2.5-10.0	11.64±0.20	1:1:1	0.34-4.48	0.14
Fe(III)-R ₂	4.5-5.0	460	207	8.20±0.04	2.5-14.0		9.32±0.21	1:2	0.34-4.48	0.14
Fe(III)-R ₂ -Фен	2.6-3.0	478	225	11.00±0.06	2.5-16.0	2.5-12.0	15.44±0.29	1:1:1	0.22-5.60	0.08
Fe(III)-R ₃	4.5-5.0	383	90	3.50±0.01	3.5-12.0		7.94±0.18	1:2	0.45-4.48	0.43
Fe(III)-R ₃ -Фен	1.5-2.0	428	135	7.20±0.02	2.0-14.0	1.5-10.0	11.83±0.15	1:1:1	0.34-5.60	0.14
Fe(III)-R ₃ -ДАМ	1.0-1.5	421	128	15.00±0.08	2.0-14.0	1.5-10.0	14.17±0.22	1:1:1	0.20-5.60	0.05

и 1.5 – 10.0 - кратных ГА соответственно. Все комплексы Fe (III) образуются сразу после смешивания растворов компонентов и различаются устойчивостью. Так, если однороднолигандные комплексы устойчивы в течение 2 ч и при нагревании до 60 °С, то разнолигандные комплексы устойчивы в течение более суток и при нагревании до 80 °С.

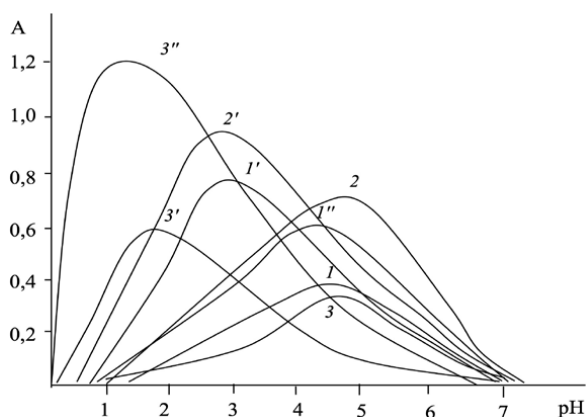


Рис. 2. Зависимость оптической плотности растворов комплексов Fe (III) от pH при λ_{макс}

1 - Fe(III)-R₁, 1' - Fe(III)-R₁-ДАМ, 1'' - Fe(III)-R₁-ДАФМ, 2 - Fe(III)-R₂, 2' - Fe(III)-R₂-Фен, 2'' - Fe(III)-R₂-ДАМ, 3 - Fe(III)-R₃, 3' - Fe(III)-R₃-Фен, 3'' - Fe(III)-R₃-ДАМ. C_{Fe}=8.0·10⁻⁵ M, C_R=4.0·10⁻⁴ M, C_{ГА}=2.0·10⁻⁴ M, λ_{макс}=40, l=1.0 см

Fig. 2. Dependence of optical density of solutions of iron (III) complexes on pH at λ_{max}

1 - Fe(III)-R₁, 1' - Fe(III)-R₁-DAM, 1'' - Fe(III)-R₁-DAPM, 2 - Fe(III)-R₂, 2' - Fe(III)-R₂-Phen, 2'' - Fe(III)-R₂-DAM, 3 - Fe(III)-R₃, 3' - Fe(III)-R₃-Phen, 3'' - Fe(III)-R₃-DAM. C_{Fe}=8.0·10⁻⁵ M, C_R=4.0·10⁻⁴ M, C_{HA}=2.0·10⁻⁴ M, λ_{max}=40, l=1.0 cm

Молярные коэффициенты светопоглощения ε, а также другие химико-аналитические характеристики комплексов приведены в табл. 2. Видно, что в присутствии гидрофобных аминов значительно повышается молярный коэффициент светопоглощения ε. Это приводит к улучшению предела обнаружения Fe (III) в виде разнолигандных комплексов (табл. 2).

Установлена линейность градуировочных графиков для определения железа (III) в виде однородно- и разнолигандных комплексов (табл. 2). По методу наименьших квадратов рассчитаны уравнения градуировочных графиков (A = a·c + b) [28] (табл. 3).

Стехиометрия и константы устойчивости.

Соотношения компонентов в составе образующихся окрашенных комплексов установлены метода-

Таблица 3

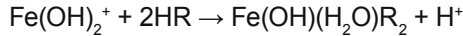
Уравнения градуировочных графиков, вычисленные по методу наименьших квадратов

Table 3

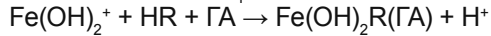
Calibration curve equations derived using the least squares method

Комплекс	Уравнения градуировочных графиков (A = a·c + b)
Fe(III)-R ₁	A = (0.167 ± 0.007)·c + (7.41 ± 0.54)·10 ⁻⁴
Fe(III)-R ₁ -ДАМ	A = (0.333 ± 0.008)·c + (1.97 ± 0.11)·10 ⁻⁴
Fe(III)-R ₁ -ДАФМ	A = (0.259 ± 0.010)·c + (5.81 ± 0.37)·10 ⁻⁴
Fe(III)-R ₂	A = (0.291 ± 0.013)·c + (6.78 ± 0.42)·10 ⁻⁴
Fe(III)-R ₂ -Фен	A = (0.390 ± 0.016)·c + (3.25 ± 0.27)·10 ⁻⁴
Fe(III)-R ₃	A = (0.124 ± 0.005)·c + (1.19 ± 0.14)·10 ⁻⁴
Fe(III)-R ₃ -Фен	A = (0.255 ± 0.010)·c + (4.94 ± 0.20)·10 ⁻⁴
Fe(III)-R ₃ -ДАМ	A = (0.532 ± 0.013)·c + (6.45 ± 0.27)·10 ⁻⁴

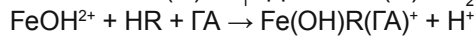
ми относительного выхода Старика - Барбанеля, сдвига равновесия и изомолярных серий [25]. Все методы показали, что соотношение компонентов Fe : R = 1 : 2 для однороднолигандных комплексов, в разнолигандных комплексах Fe(III) – R - ГА = 1:1:1. Для выяснения химизма образования комплексов железа с реагентами R₁ - R₃ применили метод Астахова [26]. Учитывая константы гидролиза ионов Fe (III) [27] и формы реагентов R₁ - R₃ в оптимальных условиях, можно предположить следующую схему образования всех однороднолигандных комплексов:



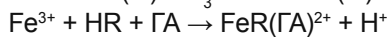
для комплекса Fe(III) - R₁ - ДАФМ:



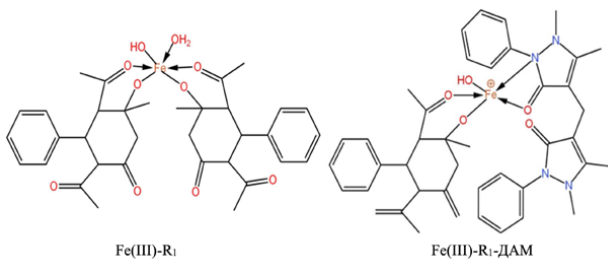
для комплексов Fe(III) - R₁ - ДАМ и Fe(III) – R₂ - Фен:



для комплексов Fe(III) – R₃ - Фен и Fe(III) - R₃ - ДАМ:



Структуру образующихся комплексов Fe(III) - R₁ и Fe(III) - R₁ - ДАМ можно представить в следующем виде::



Методом пересечения кривых определены константы устойчивости комплексов Fe (III) [25]. Соответствующие значения логарифма константы устойчивости (*lg β*) приведены в табл. 2. Установлено, что в присутствии гидрофобных аминов более чем на четыре порядка повышается устойчивость комплексов.

Влияние посторонних ионов. Изучение влияния посторонних ионов на результаты определения Fe (III) показало, что в присутствии гидрофобных аминов значительно увеличивается избирательность реакции. Методики определения Fe (III) в виде разнолигандных комплексов Fe(III) - R₁ - ДАМ, Fe(III) - R₂ - Фен и Fe(III) - R₃ - ДАМ обладают значительно высокой избирательностью. Так, определению Fe (III) в виде указанных комплексов не мешают более чем 5000 - кратные количества щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов; 2000 - кратные - Cu(II), Co(II), Zn(II), Ni(II), Cd(II), Mg(II), Mn(II), Pb(II), Cr(III); 1000 - кратные - Al(III), Th(IV), U(VI), Ga(III), In(III), Bi(III), Sb(III); 500 - кратные - Ti(IV), V(V), Nb(V), Ta(V); 80 - кратные - Zr(IV), Hf(IV), Mo(VI) и W(VI).

Разработанные методики апробированы при определении железа во фруктах (клубнике, абрикосе, вишне, белой черешне и двух сортах яблок) и в природных водах (питьевая и морская).

Определение железа в фруктах. Навеску образца клубники массой 100 г (абрикоса – 200 г, вишни, белой черешни и яблок – 150 г) после высушивания помещают в графитовую чашку, сжи-

гают в муфельной печи при 600-750 °С до полного разложения органических веществ [18]. Полученную золу растворяют в смеси 15 мл HCl + 5 мл HNO₃ в чашке из стеклоуглерода и обрабатывают три раза 5 мл HCl при 70-80 °С до полной отгонки оксидов азота. Далее смесь растворяют в дистиллированной воде, фильтруют в колбу вместимостью 100 мл и разбавляют до метки. Аликвотную часть этого раствора переносят в мерную колбу вместимостью 25 мл, прибавляют 2.5 мл 2.0·10⁻³ М раствора реагента R₂, 2.5 мл 2.0·10⁻³ М раствора 1,10-фенантролина и доводят объем до метки ацетатно-аммиачным буферным раствором pH 3.0. Оптическую плотность раствора измеряют на спектрофотометре Lambda - 40 при длине волны λ = 478 нм на фоне воды в кювете с толщиной поглощающего свет слоя l = 1см. Определение железа в абрикосе в виде разнолигандного комплекса Fe(III)-R₂-Фен, в вишне и яблоке (Симиренко) в виде комплекса Fe(III)-R₃-ДАМ, в белой черешне и яблоке (Золотой Ахмади) в виде комплекса Fe(III)-R₁-ДАМ проведены аналогично.

Определение железа в природных водах.

Проанализирована вода Каспийского моря, взятая около поселка Туркан, города Баку и питьевая вода, взятая из крана в лаборатории БГУ. Отобранную

таблица 4

Результаты определения микроколичеств железа в объектах окружающей среды (n=5. P=0.95)

Table 4

Results of determination of trace amounts of iron in the environmental objects (n=5. P=0.95)

Анализируемый объект	Реагент	Найдено Fe, %	S _r
Клубника	R ₂ + Фен	(0.98±0.03)·10 ⁻³	0.030
	ААС	(0.97±0.05)·10 ⁻³	0.041
Абрикос	R ₂ + Фен	(0.585±0.023)·10 ⁻³	0.034
	ААС	(0.59±0.03)·10 ⁻³	0.048
Вишня	R ₃ + ДАМ	(4.22±0.20)·10 ⁻³	0.026
	ААС	(4.23±0.20)·10 ⁻³	0.040
Белая черешня	R ₁ + ДАМ	(3.49±0.17)·10 ⁻³	0.041
	ААС	(3.41±0.21)·10 ⁻³	0.053
Яблоко (Золотой Ахмади)	R ₁ + ДАМ	(1.65±0.07)·10 ⁻²	0.037
	ААС	(1.65±0.09)·10 ⁻²	0.049
Яблоко (Симиренко)	R ₃ + ДАМ	(1.48±0.05)·10 ⁻²	0.029
	ААС	(1.49±0.08)·10 ⁻²	0.048
Питьевая вода (в мг/л)	R ₁ + ДАМ	0.135±0.006	0.039
	R ₃ + ДАМ	0.135±0.006	0.040
	ААС	0.135±0.007	0.046
Морская вода (в мг/л)	R ₂ + Фен	0.158±0.009	0.047
	ААС	0.158±0.010	0.055

пробу объемом 2.0 л отстаивали в течение суток, подкисляли 30.0 мл HNO_3 (1 : 1) и концентрировали до 70 - 80 мл. Полученный раствор фильтровали, фильтрат переводили в колбу вместимостью 100 мл и разбавляли до метки дистиллированной водой. Аликвотную часть этого раствора переносили в мерную колбу вместимостью 25 мл, прибавляли 3.2 мл $2.0 \cdot 10^{-3}$ М раствора реагента R_1 и 2.5 мл $2.0 \cdot 10^{-3}$ М раствора диантипирилметана и разбавляли до метки буферным раствором pH 3.0. Оптическую плотность раствора измеряли на приборе «Lambda-40» при длине волны $\lambda = 496$ нм на фоне воды в кювете с толщиной поглощающего свет слоя $l = 1$ см. Определение железа в питьевой воде в виде разнолигандного комплекса $\text{Fe(III)} - R_3 - \text{ДАМ}$ и в воде Каспийского моря в виде комплекса $\text{Fe(III)} - R_2 - \text{Фен}$ проведены аналогично.

Содержание железа во фруктах и в природных водах находят по предварительно построенному градуировочному графику. Полученные результаты представлены в табл. 4 и сопоставлены с данными анализа атомно-абсорбционного метода (ААС), полученными с помощью АAnalyst 400 (Атомно-абсорбционный спектрометр Perkin Elmer АAnalyst 400). Видно, что результаты предлагаемых методик и ААС хорошо согласуются между собой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработаны методики определения железа (III) с использованием реагенты на основе ацетилацетона - 2,4-диацетил-3-фенил-5-метил-5-гидроксигексанон, 2,4-диацетил-3-(3'-нитрофенил)-5-гидрокси-5-метилциклогексанон и 3-ацетил-4,6-дифенилгенсандион-2,6 и гидрофобные амины - 1,10-фенантролина, диантипирилметана и диантипирилфенилметана. Предложенные методики апробированы при определении железа во фруктах и в природных водах. Показано, что разработанные методики просты, экспрессны и дают надежные результаты при определении микроколичеств железа в объектах окружающей среды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Tandara L., Salamunic I. Iron metabolism: current facts and future directions // *Biochemical Medicine*. Zagreb. 2012. 22 (3), P. 311-328.
2. Третьякова О.С. Физиологическая роль железа в организме человека // *Дитячий лікар*. 2013. 1 (22), С. 14-18.
3. Серединцева Н.В., Медведев Д.В., Комаров А.П. Влияние естественных эргогенических веществ на кислородобеспечивающие системы организма // *Фундаментальные исследования*. 2013. №1 (часть 1), С. 46-50.
4. Мадусманова Н.К. Определение ионов железа из объектов окружающей среды // *Oriental Renaissance: Innovative, educational, natural and social sciences*. 2021. V.1, №5. P. 230-233.
5. Гавриленко Н.А., Мохова О.В. Сорбционно-спектрофотометрическое определение железа(II, III) с использованием органических реагентов, иммобилизованных в полиметакрилатную матрицу // *Ж. аналит. химии*. 2008. Т. 63, № 11. С. 1141-1146.

6. Vladescu Luminita., Radu Cristian F. Solochrome yellow 2GS as organic reagent for spectrometric determination of iron(III) // *Revue Roumaine de Chimie*. 2009. V. 54, № 1. P. 85-92.
7. Chitra Verma, Kavita Tapadia, Anupam Bala Soni. Determination of iron(III) in food, biological and environmental samples // *Food Chemistry*. 2017. V. 221, P. 1515-1420.
8. 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, ферразимом и ферреном С // *Аналитика и контроль*. 2014. Т. 18, № 4. С. 430-437.
9. Раздельное определения вадания(V) и железа(III) при совместном присутствии методом производной спектрофотометрии первого порядка / Редди Кришна В. и [др.] // *Ж. аналит. химии*. 2003. Т. 58, № 5. С. 499-503.
10. Ruengsitagoon Wirat. Reverse flow injection spectrophotometric determination of iron(III) using chlortetracycline reagent // *Talanta*. 2008. V. 74, № 5. P. 1236-1241.
11. Определение микроколичеств железа в фруктах /Х.Д.Нагиев и [др.] // *Аналитика и контроль*. 2013. Т. 17, № 1. С. 107-111.
12. Определение железа в фруктах с 3-[3'-гидрокси-4'-карбокисфенилазо] пентадион-2,4 и гидрофобными аминами /Р.А.Алиева и [др.] // *Вестн. соврем. науки*. Волгоград. 2015. № 1. С. 14-19.
13. Spectrophotometric determination of iron(III) with 1,2-bis((4-oxopentene-2-ylidene)amine)ethane /R.A.Aliyeva [et al.] // *The reports of NASA*. 2018. V. LXXIV, № 1. P.29-32.
14. Spectrophotometric determination of iron(III) with 3-((2-hydroxyphenyl)diazinyl)pentadione-2,4 and diantipyrylmethane /A.Y.Abiyeva [et al.] // *Azerb. Chem. Journal*. 2019, №2. P. 40-43.
15. Определение микроколичеств железа в природных водах, после предварительного концентрирования хелатообразующим сорбентом /Х.Д.Нагиев и [др.] // *Вест. Бакин. Унив. Сер. естественные науки*. 2020, № 2. С. 5-12.
16. Умланд Ф., Янсен А., Тириг Д., Вюнш Г. Комплексные соединения в аналитической химии. М.: Мир, 1975. 531 с.
17. Пилипенко А.Т., Тананойко М.М. Разнолигандные и разнометалльные комплексы и их применение в аналитической химии. М.: Химия, 1983. 224 с.
18. Нагиев Х.Д. Закономерности образования и аналитическое применение разнолигандных комплексов азосоединений на основе пирогаллола и триарилметановых красителей с некоторыми металлами. Автореф. дис. ... докт. хим. наук. Баку, 2011. 56 с.
19. Марченко З., Бальцежак М. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. 711 с.
20. Synthesis, crystal structure and research opportunities of 2,4-diacetyl-3-(3'-nitrophenyl)-5-hydroxy-5-methylcyclohexanone /A.Y.Abiyeva [et al.] // *New Mater., Compounds and Applications*. 2018. V. 2, № 1. P. 22-27.
21. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Наука, 1964. 261 с.
22. Бургер К. Органические реагенты в неорганическом анализе. М.: Мир, 1975. 272 с.
23. Альберт А., Сергент Е. Константы ионизации кислот и оснований. М.-Л.: Химия, 1964. 179 с.
24. Abiyeva A.Y. Determination of iron in mushrooms with 3-acetyl-4,6-diphenylhexanedione-2,6 and hydrophobic amines // *Chemical problems*. 2019. № 1(17). P. 66-71.
25. Булатов М.И., Калинин Н.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. Л.: Химия, 1986. 432 с.

26. Спектрофотометрическое изучение комплексообразования некоторых редкоземельных элементов с нитрилоуксусной кислотой / К.В. Астахов и [др.] // Ж. неорг. химии. 1961. Т. 6. С. 2069-2076.

27. Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М.: Атомиздат, 1979. 192 с.

28. Батунер Л.М., Позин М.Е. Математические методы в химической технике. Л.: Госхим издат, 1963. 638 с.

REFERENCES

1. Tandara L., Salamunic I. Iron metabolism: current facts and future directions. *Biochem. Medicine (Zagreb)*, 2012, vol. 22, no. 3, pp. 311-328. doi: 10.11613/bm.2012.034

2. Tretyakova O.S. [Physiological role of iron in the human body]. *Dityachiy likar' [Children's medicine]*, 2013, no. 1 (22), pp. 14-18. (in Russian).

3. Seredintseva N.V., Medvedev D.V., Komarov A.P. [The influence of natural ergogenic substances on oxygen-supply systems of the organism]. *Fundamental'nyye issledovaniya [Fundamental research]*, 2013, no. 1 (part 1), pp. 46-50. (in Russian).

4. Madusmanova N.K. [Determination of iron ions from environmental objects]. *Oriental Renaissance: Innovative, educational, natural and social sciences*. 2021, vol. 1, no. 5, pp. 230-233. (in Russian).

5. Gavrilenko N.A., Mokhova O.V. [Sorption-spectrophotometric determination of iron (II, III) using organic reagents immobilized into polymethacrylate matrix]. *Zh. analiti. khimii [J. Analyti. Chem.]*, 2008, vol. 63, no. 11, pp.1141-1146. (in Russian).

6. Vladescu Luminita., Radu Cristian F. Solochrome yellow 2GS as organic reagent for spectrometric determination of iron(III). *Revue Roumaine de Chimie*. 2009, vol. 54, no. 1, pp. 85-92.

7. Chitra Verma, Kavita Tapadia, Anupam Bala Soni. Determination of iron(III) in food, biological and environmental samples. *Food Chemistry*. 2017, vol. 221, pp. 1515-1420. doi: 10.1016/j.foodchem.2016.11.011

8. Didukh S.L., Mukhina A.N., Losev V.N. [Sorption-photometric and test-determination of the total iron content in natural waters using sorbents based on zirconium oxide modified with polyhexamethylene guanidine, ferrazine and ferrene C]. *Analytica i control' [Analytics and Control]*, 2014, vol. 18, no. 4, pp. 430-437. (in Russian). doi: 10.15826/analitika.2014.18.4.009

9. Reddy V. Krishna, Reddy S. Mutta, Chengya A., Reddy P. Ravendra, Reddy T. Srenivasulu. [Separate determination of vadium(V) and iron(III) in the joint presence by the method of first-order derivative spectrophotometry]. *Zh. analiti. khimii [J. Analyti. Chem.]*, 2003, vol. 58, no. 5. pp. 499-503. (in Russian).

10. Ruengsitagoon Wirat. Reverse flow injection spectrophotometric determination of iron(III) using chlortetracycline reagent. *Talanta*. 2008. vol. 74, no. 5. pp. 1236-1241.

11. Naghiyev Kh.D., Esphandi F.E., Aliyeva R.A., Gullarli U.A., Chiragov F.M. [Determination of trace amounts of iron in fruits]. *Analytica i control' [Analytics and Control]*, 2013, vol. 17, no. 1, pp. 107-111. (in Russian). doi: 10.15826/analitika.2013.17.1.015.

12. Aliyeva R.A., Abiyeva A.U., Naghiyev Kh.D., Gullarli G.G., Chiragov F.M. [Determination of iron in fruits with 3-[3'-hydroxy-4'-carboxyphenylazo]pentadione-2,4 and hydrophobic amines]. *Vestnik Sovremennoy nauki' [Bulletin of modern Sciences]*. Volgograd. 2015, no. 1, pp. 14-19. (in Russian).

13. Aliyeva R.A., Abiyeva A.Y., Naghiyev Kh.D., Mammadova M.F., Chiragov F.M. Spectrophotometric determination of

iron(III) with 1,2-bis((4-oxopentene-2-ylidene)amino)ethane. *The reports of NASA*, 2018, vol. LXXIV, no. 1, pp.29-32.

14. Abiyeva A.Y., Kuliyeva F.V., Nagiyev Kh.J., Babayev A.Q., Chyragov F.M. Spectrophotometric determination of iron(III) with 3-((2-hydroxyphenyl)diazinyl)pentadione-2,4 and diantipyrylmethane. *Azerb. Chem. Journal*. 2019, no. 2, pp. 40-43.

15. Nagiyev Kh.D., Abiyeva A.Y., Gullarli U.A., Mamedova M.F., Chiragov F.M. [Determination of trace amounts of iron in natural waters after pre-concentration with a chelating sorbent]. *Vestnik Bakinskogo Universiteta. Seriya yestastvennyye nauki' [Baku University news. Natural science series]*. 2020, no. 2, pp. 5-12. (in Russian).

16. Umland F., Jansen A., Tirig D., Wunsch G. *Kompleksnyye soyedineniya v analiticheskoy khimii [Complex compounds in analytical chemistry]*. Moscow: Mir, 1975. 531 p. (in Russian).

17. Pilipenko A.T., Tananoiko M.M. *Raznoligandnyye i raznometall'nyye komplekсы i ikh primeneniye v analiticheskoy khimii [Mixed-ligand and mixed-metal complexes and their application in analytical chemistry]*. Moscow: Chemistry, 1983. 224 p. (in Russian).

18. Nagiyev Kh.D. [Patterns of formation and analytical application of mixed-ligand complexes of azo compounds based on pyrogallol and triarylmethane dyes with some metals]. Abstract dis. ... doc. chem. Sciences. Baku, 2011. 56 p. (in Russian).

19. Marchenko Z., Balcezhak M. *Metody spektrofotometrii v UF i vidimoy oblastiakh v neorganicheskom analize [Methods of spectrophotometry in the UV and visible regions in inorganic analysis]*. Moscow: BINOM. Knowledge Laboratory, 2007. 711 p. (in Russian).

20. Abiyeva A.Y., Ismiyev A.I., Nagiyev Kh.D., Chyragov F.M., Askerov R.K. Synthesis, crystal structure and research opportunities of 2,4-diacetyl-3-(3'-nitrophenyl)-5-hydroxy-5-methylcyclohexanone. *New Materials, Compounds and Applications*. 2018. vol. 2, no. 1, pp. 22-27.

21. Korostelev P.P. *Prigotovleniye rastvorov dlya khimiko-analiticheskikh rabot [Preparation of solutions for chemical and analytical works]*. Moscow: Science, 1964. 261 p. (in Russian).

22. Burger K. *Organicheskiye reagent v neorganicheskom analize [Organic reagents in inorganic analysis]*. Moscow: Mir, 1975. 272 p. (in Russian).

23. Albert A., Sergeant E. *Konstanty ionizatsii kislot i osnovaniy [Ionization constants for acids and bases]*. Moscow-Leningrad: Chemistry, 1964. 179 p. (in Russian).

24. Abiyeva A.Y. Determination of iron in mushrooms with 3-acetyl-4,6-diphenylhexanedione-2,6 and hydrophobic amines. *Chemical problems*. 2019, no. 1(17), pp. 66-71.

25. Bulatov M.I., Kalinkin N.P. *Prakticheskoye rukovodstvo po fotometricheskim metodam analiza [A practical guide to the photometric analysis methods]*. Leningrad: Chemistry, 1986. 432 p. (in Russian).

26. Astakhov K.V., Verinikin V.B., Zimin V.I., Zverkova A.A. [Spectrophotometric study of the complex formation of some rare-earth elements with nitriloacetic acid]. *Zh. analiti. khimii [J. Analyti. Chem.]*, 1961. vol. 6, pp. 2069-2076. (in Russian).

27. Nazarenko V.A., Antonovich V.P., Nevskaya E.M. *Gidroliz ionov metallov v razbavlennykh rastvorakh [Hydrolysis of metal ions in dilute solutions]*. Moscow: Atomizdat, 1979. 192 p. (in Russian).

28. Baturer L.M., Pozin M.E. *Matematicheskiye metody v khimicheskoy tekhnike [Mathematical methods in chemical engineering]*. Leningrad: Chemical literature, 1963. 638 p. (in Russian).