

УДК 543.544414.7:543.068.52:543.422:546.722

Є.Є. Костенко

**СОРБЦІЙНО-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ Fe (III)  
З ХРОМАЗУРОЛОМ S**

Досліджено взаємодію Fe (III) з хромазуолом S у фазі полімерного аніонообмінника. Встановлено оптимальні умови реакції і склад утворюваного на поверхні комплексу, запропоновано схему взаємодії на границі розділу фаз. Розроблено методику твердофазного спектрофотометричного визначення Fe (III) з межею виявлення  $0.007 \text{ мкг/см}^3$ .

Ферум (III) є одним з металів, вміст якого підлягає обов'язковому контролю в харчових продуктах і сировині, а також в об'єктах навколишнього середовища. ГДК Fe (III) для різних груп харчових об'єктів знаходиться в межах 5—15 мг/кг продукту [1]. Основними недоліками стандартних методів визначення мікро кількостей Fe (III) у харчових продуктах є невисока чутливість, а також низька вибірковість (фотометричний) і складна пробопідготовка (атомно-абсорбційний) [2].

З даних літератури видно, що використання комбінованих сорбційно-спектроскопічних методів дозволяє підвищити чутливість, селективність і експресність визначення [3—5]. Як адсорбенти у таких комбінованих методах часто застосовують іммобілізовані барвники. З літературних джерел випливає, що іммобілізація барвників може приводити до поліпшення їх хіміко-аналітичних властивостей, тому проводяться дослідження по вивченню та застосуванню іммобілізованих форм аналітичних реагентів і, зокрема, по використанню для спектрофотометричного визначення металів [3, 4].

Відомо, що хромазуол S застосовують для фотометричного визначення в розчині мікро кількостей легко гідролізуючих йонів, таких як Zr, Hf, Al, Fe (III), Be та інших [6—8]. Цей реагент, окрім хелатоутворюючих груп, містить сульфогрупу, що забезпечує його розчинність. Можна було очікувати, що іммобілізація хромазуола S за рахунок сульфогрупи, яка не бере участі у комплексоутворенні, не приведе до послаблення його комплексоутворювальних властивостей, а іонообмінне закріплення на аніоніті забезпечить надійне утримання барвника та комплексу у фазі адсорбенту в широкому інтервалі рН. Для пе-

ревірки висловленої тези нами була проведена іммобілізація хромазуола S у фазі полімерного аніонообмінника АВ-17×8 та вивчена взаємодія нової аналітичної форми цього реагенту з йонами Fe (III). На основі отриманих даних була розроблена методика твердофазного спектрофотометричного визначення цього металу в полісолодовому екстракті. За нашими даними використання іммобілізованого хромазуола S для визначення Fe (III) в літературі не описано.

Вихідний  $0.1 \text{ моль/см}^3$  розчин  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  готували розчиненням наважки  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  кваліфікації х.ч. в  $0.1 \text{ моль/см}^3 \text{ HNO}_3$ . Стандартизацію проводили гравіметричним та перманганатометричним методами [9]. Розчин хромазуола S (ХАЗ), ч.д.а. (Chemapol), готували розчиненням точної наважки препарату в воді;  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NaCl}$ , ос.ч.,  $1.0 \text{ моль/см}^3$  розчини нітратної та хлоридної кислот готували розведенням концентрованих розчинів. Воду очищали, як описано в роботі [10]. Робочі розчини готували розведенням вихідних перед проведенням експерименту.

Спектри світлопоглинання розчинів знімали на спектрофотометрах СФ-46 і Specord UV VIS. Пропускання гранул іонообмінника у воді вимірювали на КФК-3 у кюветі з  $l = 0.1 \text{ см}$  при оптимальній довжині хвилі ( $\lambda_{\text{опт}}$ ) відносно іонообмінника. Кислотність розчинів контролювали йономером И-160 зі скляним електродом. Ультразвукову пробопідготовку проводили за рекомендаціями, викладеними у роботі [11], користуючись установкою УП-1 фірми SELMI (акустична потужність  $20 \text{ Вт/см}^2$ , частота  $43 \text{ кГц}$ ).

Застосовували іонообмінник АВ-17×8 (АВ) з розмірами зерен  $0.30 \text{ мм}$ , який готували до роботи за рекомендаціями, наведеними у публіка-

ціях [12, 13]: 10 г АВ замочували в насиченому розчині NaCl і залишали на добу. Потім відокремлювали сорбент, промивали його спочатку 0.5 М розчином HCl до негативної реакції на  $\text{Fe}^{3+}$ , а потім водою до нейтральної реакції. Підготовлений АВ-СІ модифікували водним розчином ХАЗ [14]. Для цього приблизно 0.1 г ХАЗ розчиняли в 150  $\text{cm}^3$  води, обробляли 10 г повітряно-сухого АВ-СІ. Тверду фазу відокремлювали фільтруванням, промивали водою, висушували. Отриманий твердофазний ХАЗ представляє собою прозорі рожеві гранули, які при  $\lambda$  520 нм пропускають до 50 % світла і тривалий час зберігаються під водою в щільно закритій темній склянці.

Сорбцію ХАЗ і Fe (III) модифікованим сорбентом вивчали в статичних умовах, використовуючи наважки по 0.3 г. Вміст модифікатора у сорбенті визначали спектрофотометрично за змінами оптичної густини вихідного розчину при 520 нм. Концентрацію Fe (III) у рівноважних розчинах визначали за методикою [15] з використанням пірокатехінового фіолетового.

Сорбцію Fe (III) модифікованим йонообмінником проводили наступним чином. У мірні склянки місткістю 150.0  $\text{cm}^3$  вносили розчин солі Fe (III), додавали 30.0  $\text{cm}^3$  води, за допомогою  $\text{HNO}_3$  створювали рН 2.5, вносили 0.3 г модифікованого сорбенту і, перемішуючи на магнітній мішалці (20 хв), додавали розчин NaOH, створюючи необхідне значення рН, та доводили об'єм розчину до 50.0  $\text{cm}^3$ . При встановленні сорбційної рівноваги суміші залишали на певний термін або діяли ультразвуком. Величину оптичного поглинання гранул йонообмінника у водній фазі вимірювали на КФК-3 у кюветі з  $l = 0.1$  см при оптимальній довжині хвилі ( $\lambda_{\text{опт}}$ ) відносно АВ-СІ. Підготовка твердої проби до фотометрування полягала в отриманні світлопоглинаючого шару концентрата, рівномірно розташованого в кюветі. Для вимірювань використовували кварцеві кювети з паралельними стінками. Концентрат переносили за допомогою піпетки в кювету, яку спочатку заповнювали водою, іншу кювету аналогічно заповнювали АВ-СІ або ХАЗ-АВ такого ж зернення. Світлопоглинання аналізованих проб вимірювали після досягнення максимальної щільності упаковки гранул у кюветах. Для зменшення впливу розсіяного матрицею сорбента світла кювету із зразком адсорбенту розташовували максимально близько до віконця детектора, а між зразком і детектором встановлювали лавсанову плівку [4, 5].

Залежність сорбції Fe (III) від кислотності середовища вивчали при сталих значеннях концентрацій  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  і ХАЗ та змінних значеннях рН. Для цього готували серію розчинів  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  об'ємом 50.0  $\text{cm}^3$  з концентрацією  $(2-20) \cdot 10^{-5}$  М і заданими значеннями рН. Далі експеримент виконували, як описано у методиці проведення сорбції йонів Fe (III) модифікованим аніонообмінником.

Розподіл йонів Fe (III) між модифікованим сорбентом і рідкою фазою контролювали спектрофотометрично, визначаючи їх концентрацію як у водній фазі, так і у фазі сорбенту. За різницею між вихідною та рівноважною концентраціями йонів у водній фазі розраховували рівноважний вміст йонів Fe (III) у фазі сорбенту. Результати досліджень подавали у вигляді графічної залежності:  $G, \% = f(\text{pH})$ .

Для вивчення кінетики сорбції при різних об'ємах (25, 50, 100, 300, 500, 800, 1000  $\text{cm}^3$ ) і масі сорбенту готували серії розчинів зі сталими концентраціями  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  і рН. Далі діяли, як описано вище. Результати досліджень представляли у вигляді графічних залежностей  $G, \% = f(\tau)$ ;  $G, \% = f(V)$ .

Для вивчення залежності сорбції від концентрації Fe (III) готували серію розчинів об'ємом 50  $\text{cm}^3$  в інтервалі концентрації металу  $0-1 \cdot 10^3$  і поступали, як описано вище. Результати подавали у вигляді графічної залежності  $G, \% = f(C_{\text{Fe}})$ .

Склад комплексу Fe (III) та форму ліганду, що координується до йона Fe (III), визначали за методом Бента-Френча [16]. Експеримент проводили за методом зсуву рівноваги: готували серію розчинів з  $C_{\text{Fe}} = \text{const}$  і зростаючою концентрацією ліганда та вимірювали оптичну густину твердих фаз, а також готували серію розчинів зі зростаючою концентрацією металу і  $C_{\text{ХАЗ}} = \text{const}$  у твердій фазі і вимірювали оптичну густину сорбенту [17]. Будували залежності  $\lg A_i / (A_{\text{max}} - A_i) - \lg C_{\text{ХАЗ}}$  ( $\lg C_{\text{Fe}}$ ) і за  $\text{tg} \alpha$  знаходили кількість координуваних молекул ліганда або йонів металу.

Форму, у вигляді якої Fe (III) може координувати функціонально-аналітичне угруповання (ФАУ) ХАЗ у твердій фазі при оптимальному значенні рН, розраховували, використовуючи константи гідролізу або нестійкості гідроксокомплексів Fe (III).

Для визначення форми ХАЗ, що входить до складу комплексу, готували серію розчинів, у яких  $C_{\text{Fe}}$  і  $C_{\text{ХАЗ}}$  постійні, а рН розчину змінюється, і вимірювали оптичну густину. Проводили математичну обробку за методом Бента-Френча: бу-

дували графік залежності  $\lg A_i / (A_{\max} - A_i) - \text{pH}$  і за  $\text{tg} \alpha$  визначали кількість протонів, що відщеплюється від ліганда.

Константи дисоціації ФАУ ХАЗ визначали за даними потенціометричного титрування [18, 19]. Будували криві потенціометричного титрування  $\text{pH} - C_{\text{NaOH}}$ , моль/г. На основі результатів для побудови цієї кривої розраховували ступені нейтралізації ( $\alpha$ ) окремих груп і величини  $\lg \alpha / (1 - \alpha) - \text{pH}$ . З даних, отриманих за модифікованим рівнянням Гендерсона-Гассельбаха ( $\text{p}K_a = \text{pH} - \lg \alpha / (1 - \alpha)$ ), розраховували умовні константи дисоціації ФАУ ХАЗ [20].

Умовну константу рівноваги реакції комплексоутворення феруму з ХАЗ у твердій фазі знаходили за ізотермою сорбції в координатах  $C_{\text{Fe}}^C / C_{\text{ХАЗ}}^0 = f(C_{\text{Fe}}^0 / C_{\text{ХАЗ}}^0)$  [21—24], де  $C_{\text{Fe}}^0$  — вихідна концентрація металу, моль/дм<sup>3</sup>;  $C_{\text{Fe}}^C = (C_{\text{Fe}}^0 - C_{\text{Fe}}^P) \cdot V / m$  — концентрація адсорбованого металу, моль/г;  $C_{\text{Fe}}^P$  — концентрація металу в розчині після сорбції, моль/дм<sup>3</sup>;  $V$  — об'єм, з якого проводиться концентрування, см<sup>3</sup>;  $m$  — маса сорбенту (0.3 г);  $C_{\text{ХАЗ}}^0 / m$  — загальна концентрація модифікатора в перерахунку на масу сорбента;  $C_{\text{ХАЗ}}^0 = \text{const}$ . За ізотермою сорбції при відомому співвідношенні  $C_{\text{Fe}}^0 : H_m \text{ХАЗ-AB} = X$  знаходили кількість координованих іонів металу у ммольях ( $C_{\text{Fe}}^k$ ), віднесених до 1 ммоль ліганда. Кількість вільних іонів металу  $X - C_{\text{Fe}}^k = C_{\text{Fe}}^6$  (ммоль). Підставивши вказані величини в рівняння  $\beta_{\text{умов}} = [\text{Fe}(\text{OH})_n^{+i-n} H_{m-j} \text{ХАЗ-AB}] / [\text{Fe}(\text{OH})_n^{+i-n}] [H_m \text{ХАЗ-AB}]$ , отримували величину умовної константи рівноваги реакції комплексоутворення.

У наведеній вище схемі визначення умовної константи рівноваги виходили з припущень, викладених у роботі [25]: стійкість комплексів на поверхні сорбенту визначається тільки їх складом і не залежить від ступеня заповнення поверхні йонами металу; на поверхні утворюються комплекси одного складу; зв'язування іонів металу супроводжується приєднанням відповідної кількості протийонів, завдяки чому зберігається електронейтральність сорбента.

Ступінь вилучення ( $\Gamma$ , %), величину сорбції ( $a$ , моль/г), коефіцієнт розподілу ( $D$ , см<sup>3</sup>/г), константу сорбції ( $k$ , дм<sup>3</sup>/моль) розраховували за формулами:  $\Gamma, \% = (C^0 - C^P) \cdot 100 / C^0$ ;  $a = (C^0 - C^P) V / m$ ;  $D = \Gamma \cdot V / (100 - \Gamma) \cdot m$ , де  $C^0$  і  $C^P$  — вихідна і рівноважна концентрації адсорбата в розчині, М;  $V$  — об'єм розчину, дм<sup>3</sup>;  $m$  — маса сорбенту, г;  $a$  — ємність сорбенту, моль/г;  $k = 1 / b \cdot a_{\max}$ , де  $a_{\max}$  —

максимальна ємність сорбенту, моль/г;  $b$  — відрізок, що відсікає пряма, побудована в координатах  $[C] / a - [C]$ .

Як видно з рис. 1 (крива 1), ізотерма сорбції ХАЗ на аніонообміннику належить до L-типу. Максимальна ємність аніоніту за модифікатором  $a_{\max} = 16.7$  мкмоль/г;  $k = 9.99 \cdot 10^5$  дм<sup>3</sup>/моль.

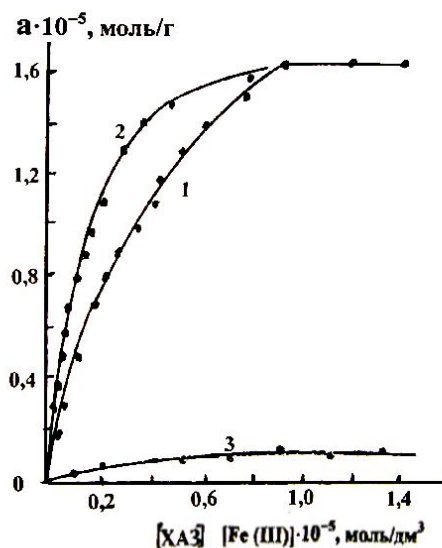


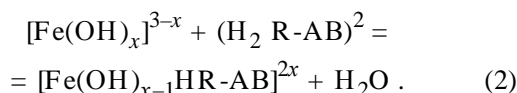
Рис. 1. Ізотерми сорбції ХАЗ на АВ (1), Fe(III) на ХАЗ-AB (2), Fe(III) на АВ (3): 1 — pH 6,  $\tau_{\text{переміш}} = 30$  хв, УЗ — 2 с.; 2, 3 — pH 7,  $m_c = 0.3$  г,  $V = 50.0$  см<sup>3</sup>,  $\tau_{\text{переміш}} = 20$  хв,  $\tau_{\text{встан. рівноваги}} = 12$  год,  $l = 0.1$  см, контрольна проба — АВ.

Встановлено, що ХАЗ практично повністю (>98 %) сорбується на АВ в інтервалі pH 3—7 за рахунок іонного обміну. Присутність СГ-йонів при меркуриметричному контролі рідких фаз підтверджувало це. При pH < 3 утримання ХАЗ на поверхні АВ послаблювалось. Враховуючи викладене вище, а також зважаючи на константи дисоціації ХАЗ ( $\text{p}K_{1,2,3} = 2.3; 4.9; 11.8$  у розчині [7] і  $\text{p}K_{2,3,4,5} = 5.7; 12.0$  у твердій фазі) іммобілізацію його проводили в діапазоні  $3.0 > \text{pH} > 3.5$ . Це забезпечило одноцентрове зв'язування ХАЗ з АВ тільки за рахунок депротонованої сульфогрупи за схемою



а карбоксильні групи залишались вільними для комплексоутворення. В цьому випадку твердофазну аналітичну форму реагента можна представити як  $\text{H}_4\text{R-AB}$ , в якій два протони карбоксильних груп нейонізовані.

Для встановлення оптимальних умов взаємодії феруму з ТФ ХАЗ була досліджена залежність сорбції металу від рН розчину. Повнота вилучення Fe (III) лінійно зростає в інтервалі рН 2—7, досягаючи максимуму (92 %) при рН 7 (рис. 2). Враховуючи те, що за вибраних концентрацій при рН>3 йони Fe (III) знаходяться у гідролізованому стані, ми перевірили можливість неспецифічної адсорбції зазначених сполук матрицею носія. Для цього була вивчена ізотерма адсорбції Fe (III) при рН 7 на немодифікованому АВ. Як видно з рис. 1, на немодифікованому аніоніті за вибраних умов Fe (III) практично не сорбується. На відміну від немодифікованого АВ на ХАЗ-АВ спостерігається інтенсивне вилучення йонів феруму (рис. 1). Ізотерма сорбції феруму (рис. 1, крива 2) може бути умовно віднесена до L-типу;  $k = 2.30 \cdot 10^5 \text{ дм}^3/\text{моль}$ . Суттєві розбіжності в адсорбційній поведінці АВ і ХАЗ-АВ вказують на хімічний характер адсорбції внаслідок комплексоутворення Fe (III) з іммобілізованим реагентом:



Цей же висновок підтверджується змінами у спектрах пропускання адсорбенту до і після його обробки розчином Fe (III). Порівняння електрон-

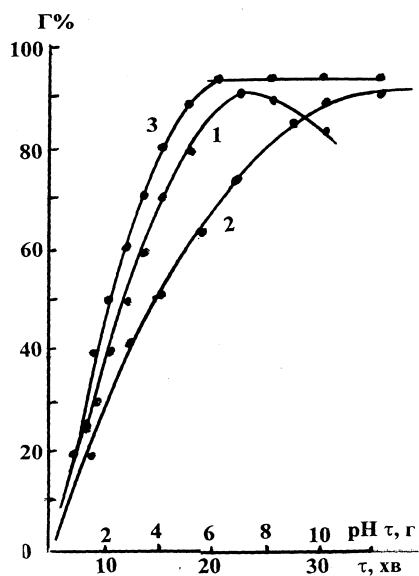


Рис. 2. Залежності сорбції Fe (III) від рН (1) і τ (2,3) : 1 —  $\tau_{\text{встан. рівноваги}} = 12 \text{ год}$ ; 2 — рН 7; 3 — УЗ — 2 с, рН 7,  $m_c = 0.3 \text{ г}$ ,  $V = 50.0 \text{ см}^3$ ,  $\lambda = 620 \text{ нм}$ ,  $\tau_{\text{переміш}} = 20 \text{ хв}$ ,  $l = 0.1 \text{ см}$ , контрольна проба — АВ.

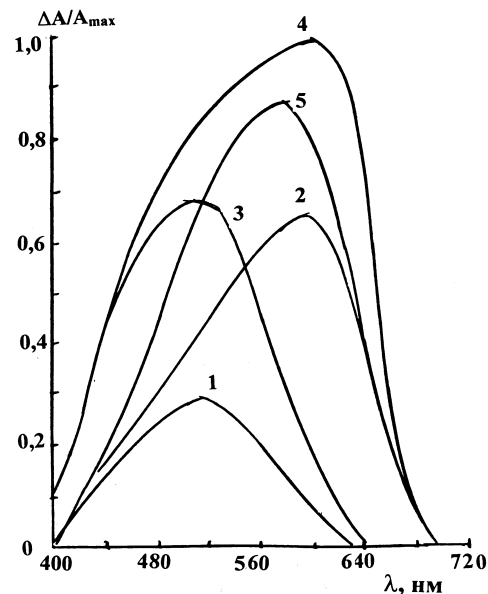


Рис. 3. Спектри світлопоглинання ХАЗ-АВ (1,3), Fe-ХАЗ-АВ (2,4) і Fe-ХАЗ (5): 1,3 — рН 6; 2 — рН 7,  $m_c = 0.3 \text{ г}$ ,  $V = 50.0 \text{ см}^3$ ,  $\tau_{\text{переміш}} = 20 \text{ хв}$ ,  $\tau_{\text{встан. рівноваги}} = 12 \text{ год}$ ,  $l = 0.1 \text{ см}$ , контрольна проба — АВ; 4 — рН 7,  $m_c = 0.3 \text{ г}$ ,  $V = 50.0 \text{ см}^3$ ,  $\tau_{\text{переміш}} = 20 \text{ хв}$ , УЗ — 2 с,  $l = 0.1 \text{ см}$ , контрольна проба — АВ; 5 — рН 6.5,  $C_{\text{Fe}} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ М}$ ,  $C_{\text{ХАЗ}} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ М}$ ,  $l = 1 \text{ см}$ , контрольна проба —  $\text{H}_2\text{O}$ .

них спектрів світлопоглинання досліджуваного комплексу в розчині і у фазі сорбенту (рис. 3) показує, що положення максимумів смуг поглинання у розчині і у твердій фазі практично збігаються. Це свідчить про ідентичність складу комплексів в обох випадках. Враховуючи те, що у розчині утворюється комплекс еквімолярного складу за вибраних умов [7], можна припустити, що і у фазі ХАЗ-АВ утворюється комплекс із співвідношенням компонентів Fe : ХАЗ-АВ = 1:1, що узгоджується з даними, отриманими за методом зсуву рівноваги і підтверджується результатами вивчення сорбційної ємності ХАЗ-АВ. Максимальна ємність модифікованого сорбенту за ферумом ( $a_{\text{max}} \cong 1.60 \cdot 10^5 \text{ моль/г}$ ) практично співпадає з його ємністю за модифікатором ( $a_{\text{max}} = 1.67 \cdot 10^5 \text{ моль/г}$ ), що може вказувати на утворення комплексу еквімолярного складу.

На рис. 2 представлені результати вивчення залежності швидкості вилучення Fe (III) від терміну контакту фаз. Видно, що адсорбційна рівновага встановлюється протягом 12 год, проте двохсекундна дія ультразвуку дозволяє скоротити термін встановлення рівноваги до 20 хв і збі-

льшити вилучення феруму до 94 %. Встановлені кінетичні особливості процесу адсорбції підтверджують наше припущення про його хімічний характер. У відповідності до схеми (2) швидкість зв'язування гідроксоформ Fe (III) у іммобілізований комплекс обмежується процесом перекоординації у двохфазній системі, який значно прискорюється під впливом ультразвуку.

Враховуючи вищевикладене, можна припустити, що з двох можливих схем адсорбції Fe (III) на поверхні ХАЗ-АВ переважає перша — за рахунок комплексоутворення з ХАЗ. Процес адсорбції феруму у вигляді комплексу можна пояснити таким чином: взаємодія йонів Fe (III) з ХАЗ-АВ починається ще при рН 2—3 (рис. 2). Проте вилучення Fe (III) за цих умов не є кількісним. Поступове доведення значень рН до 7 сприяє зсуву рівноваги (2) у бік утворення іммобілізованого комплексу, що підвищує ступінь його адсорбції на ХАЗ-АВ, досягаючи максимуму при рН 7. Подальше збільшення рН приводить до посилення впливу конкурентної реакції утворення Fe(OH)<sub>3</sub> і тому погіршує вилучення (рис. 2).

Вивчення залежності ступеня вилучення феруму від об'єму розчину і маси сорбенту показало, що концентрування можливе з  $V=50.0—400.0$  см<sup>3</sup> ( $m=0.3$  г). Коефіцієнт розподілу ( $D$ ) при цьому складає  $1.92 \cdot 10^4$  см<sup>3</sup>/г. Після дії ультразвуку  $D$  дорівнює  $2.61 \cdot 10^4$  см<sup>3</sup>/г. Середнє значення умовної константи рівноваги реакції комплексоутворення за схемою (2) становить:  $\lg \beta_{\text{ум}} = 5.78 \pm 0.07$  при  $I = 0.1$ . У розчині  $\lg \beta_{II} = 15.6$  [7].

На основі отриманих даних розроблена методика твердофазного спектрофотометричного визначення Fe (III) в полісолодовому екстракті за допомогою ХАЗ.

Для побудови градувального графіка готували серію розчинів з концентрацією Fe (III)  $0.06—4.5$  мкг/см<sup>3</sup>, до яких додавали по  $30.0$  см<sup>3</sup> води, створювали рН 2.5 за допомогою HNO<sub>3</sub>, вносили по  $0.3$  г ХАЗ-АВ, перемішуючи розчин  $20$  хв на магнітній мішалці, додавали NaOH для створення рН 7 в об'ємі  $50.0$  см<sup>3</sup>, впродовж  $2$  с діяли ультразвуком і вимірювали оптичну густину твердих концентратів при  $\lambda = 620$  нм. Встановлено, що рівняння градувального графіка ( $V = 50.0$  см<sup>3</sup>) має вигляд:  $\Delta A = (6.93 \pm 2.11) \cdot 10^3 + (0.23 \pm 0.003) \cdot m_{\text{Fe}}$  мкг/см<sup>3</sup>,  $r=0.998$ . Межа виявлення —  $0.06$  і  $0.007$  мкг/см<sup>3</sup> для максимального коефіцієнту розподілу, закон Бера виконується в інтервалі концентрацій феруму  $(0.1—8.0) \cdot 10^{-5}$  М. Дані про

вплив сторонніх йонів на визначення  $2.0 \cdot 10^{-6}$  М Fe (III) представлені в табл. 1.

За результатами емісійного спектрального аналізу склад (%) зразка полісолу такий: Na — 0.6; Si — 5.0; Al — 0.05—6.0; Mg — 1—2; Ca — 1.0; Fe (III) — 0.03; Mn — 0.006; Ni — 0.001; Al — 0.001; Cr — 0.0003; Mo — 0.0002; Cu — 0.004; Zn — 0.004; Sn — 0.0002; P — 3.0; Zr —  $0.18—0.2 \cdot 10^{-4}$ ; Ti —  $0.5 \cdot 10^{-4}$ ; Hg, Co, Y, Pb, V, Cd, La, Li, Sr, Ba, As, Th, Sb — відсутні. Видно, що вміст Zr, Ti, Sn менший за вміст Fe (III). Al в оптимальних умовах визначення знаходиться у вигляді аніона [Al(OH)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, що не взаємодіє з ХАЗ. Крім того,  $\lambda_{\text{опт}}$  для визначення Zr складає  $500$  нм, що не збігається з  $\lambda_{\text{опт}}$  для Fe (III) ( $620$  нм). Тому зазначені йони не заважають визначенню феруму в оптимальних умовах його комплексоутворення з ХАЗ-АВ.

У три термостійкі колби місткістю  $50.0$  см<sup>3</sup> вносили по  $0.10$  г зразка полісолу. До двох проб додавали точно відомі кількості стандартного розчину Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. У кожену колбу вносили по  $25.0$  см<sup>3</sup> концентрованої HNO<sub>3</sub> і піддавали дії ультразвуку протягом  $1$  год. Отримані деструктати кількісно переносили в стакани і випаровували до вологих солей. Останні розчиняли в  $10.0$  см<sup>3</sup>  $1$  М HNO<sub>3</sub>, додавали по  $1.0$  см<sup>3</sup>  $10$  %-го етиленгліколю для зв'язування Zn<sup>2+</sup>, по  $10.0$  см<sup>3</sup> води, вносили по  $0.3$  г ТФ ХАЗ, перемішували  $20$  хв на магнітній мішалці, створюючи рН 7 в об'ємі  $50.0$  см<sup>3</sup> за допомогою NaOH,  $2$  с діяли ультразвуком і вимірювали оптичну густину твердих концентратів при  $\lambda = 620$  нм. з використанням лавсанової плівки.

Вміст феруму визначали, користуючись рівнянням градувального графіка, або за графічним варіантом методу добавок. Правильність отрима-

Т а б л и ц я 1

Вплив сторонніх йонів металів на визначення Fe (III)

Йон	Припустима кратність надлишку	Йон	Припустима кратність надлишку
Pb (II)	1000	Cu (II)	10
Hg (II)	1000	Zr (IV)	1000
Zn (II)	10	Ti (IV)	1
Co (II)	1000	Sn (IV)	1
Ni (II)	1000	Ca (II)	1000
Al (III)	1	Mg (II)	1000
Cd (II)	50		

Т а б л и ц я 2

Результати визначення феруму у полісолодовому екстракті пропонованим (А) і стандартним фенантроліновим (Б) методами ( $P=0.95$ ;  $n=3$ )

Об'єкт аналізу	Внесено Fe, мкг	Знайдено Fe, мкг (А)	$S_r$	Знайдено Fe, мкг (Б)	$S_r$
Проба 1	—	$30.0 \pm 2.8$	0.04	$32.8 \pm 2.0$	0.02
Проба 2	30.0	$58.8 \pm 2.5$	0.02	$66.2 \pm 3.4$	0.01
Проба 3	50.0	$82.6 \pm 3.6$	0.02	$76.8 \pm 2.8$	0.01

них даних перевіряли методом “внесено—знайдено”. Збіжність результатів, отриманих за допомогою нової методики і стандартної, підтверджує їх достовірність. Результати визначення феруму і статистична обробка їх представлені в табл. 2.

Таким чином, розроблена нова методика ТФС-визначення феруму, яка за селективністю перевищує стандартну методику, за чутливістю не поступається більшості відомих методик фотометричного і ТФС-визначення, за експресністю перевищує відомі аналогічні і стандартні методики. Нова методика характеризується простотою експерименту, екологічною безпечністю, не потребує складного коштовного обладнання.

РЕЗЮМЕ. Изучено взаимодействие Fe (III) с хромазуолом S в твердой фазе. Установлены оптимальные условия проведения реакции, состав и прочность образующегося на поверхности комплекса, предложена схема взаимодействия на границе раздела фаз. Разработана методика твердофазного спектрофотометрического определения Fe (III) с хромазуолом S с пределом обнаружения  $0.007 \text{ мкг/см}^3$ .

SUMMARY. The interaction of Fe (III) with chromazurol S in the solid-phase was studied. The optimum conditions of the reaction and the composition of complex that is formed at the surface were found, and a scheme was proposed for the interaction at the phase boundary. A solid-phase spectrophotometric procedure was developed for determination of Fe (III) with detection limit of  $0.007 \text{ μg/ml}$ , respectively.

1. Сан Пи Н. 43-123-4089-56. Предельно допустимые концентрации тяжелых металлов и мышьяка в продовольственном сырье и пищевых продуктах. -М.: Минздрав СССР, 1986.

2. Сырье и продукты пищевые. Методы определения токсичных элементов. -М.: Госстандарт СССР, 1986.
3. Брыкина Г.Д., Крысина Л.С., Иванов В.М. // Журн. аналит. химии. -1988. -43, № 9. -С. 1547—1559.
4. Брыкина Г.Д., Марченко Д.Ю., Штигун О.А. // Там же. -1995. -50, № 5. -С. 484—491.
5. Николаева Т.М., Лазарев А.И. // Завод. лаборатория. -1992. -58, № 10. -С. 10—19.
6. Марченко З. Фотометрическое определение элементов / Пер. с польск. -М.: Мир, 1971.
7. Бишоп П. Индикаторы / Пер. с англ. -М.: Мир, 1979.
8. Умланд Ф., Янсен А., Тириг Д., Вюни Г. Комплексные соединения в аналитической химии. -М.: Мир, 1975.
9. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. -М: Химия, 1967.
10. Методы анализа чистых химических реактивов. -М.: Химия, 1984.
11. Чмиленко Ф.А., Бакланов А.Н. Ультразвук в аналитической химии. Теория и практика. -Днепропетровск: РИЦ Днепропетр. ун-та, 2001.
12. Айвазов Б.В. Практическое руководство по хроматографии. -М.: Высш. шк., 1968.
13. Тулупов П.Е. Стойкость ионообменных материалов. -М.: Химия, 1984.
14. Костенко Е.Е., Штокало М.Й. // Журн. аналит. химии. -2004. -59, № 12. -С. 1158—1164.
15. Бирмантас И.И., Ясинскене Э.И. // Там же. -1965. -20, № 7. -С. 811—813.
16. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. -М.: Химия, 1968.
17. Пилипенко А.Т., Сафронова В.Г., Закревская Л.В. // Журн. аналит. химии. -1989. -44, № 9. -С. 1594—1598.
18. Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д. Комплексообразующие иониты. -М.: Химия, 1980.
19. Гельферих Ф. Иониты и ионный обмен. -М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
20. Швоева О.П., Сорочан А.М., Саввин С.Б., Мясова Г.В. // Журн. аналит. химии. -1980. -35, вып. 6. -С. 1074—1080.
21. Скопенко В.В., Зайцев В.Н., Холин Ю.В., Бугаевский А.А. // Журн. неорган. химии. -1987. -32, № 7. -С. 1626—1631.
22. Холин Ю.В., Зайцев А.Н., Донская Н.Д. // Там же. -1990. -35, № 6. -С. 1569—1574.
23. Филиппов А.П. // Теорет. и эксперим. химия. -1983. -19, № 4. -С. 463—470.
24. Трофимчук А.К. // Укр. хим. журн. -1990. -56, № 9. -С. 930—935.
25. Филиппов А.П. // Теорет. и эксперим. химия. -1983. -19, № 4. -С. 463—470.