

УДК 543.422:546.723

Рябухіна Т.С., студ.; Свалявчук О.Ю., студ.;  
Сухарева О.Ю., к.х.н., доц.; Базель Я.Р., д.х.н., проф.

## СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ФЕРУМУ В ХАРЧОВИХ ПРОДУКТАХ

ДВНЗ «Ужгородський національний університет», 88000, м. Ужгород, вул. Підгірна, 46;  
e-mail: f-him@uzhnu.edu.ua; osukhareva@ukr.net

Незважаючи на відносно невисоку токсичність сполук Феруму [1], він відноситься до фізико-хімічних показників якості харчових продуктів, а його вміст нормується в окремих продуктах харчування на рівні до 15 мг/кг (мг/дм<sup>3</sup>) [2]. З огляду на це, контроль вмісту сполук Феруму в харчових продуктах є важливим завданням.

Згідно діючих нормативних документів, для визначення вмісту Феруму в продуктах харчування використовуються спектрофотометричні та атомно-абсорбційні методи аналізу [3, 4], які дозволяють достатньо ефективно вирішувати завдання контролю якості харчових продуктів і продовольчої сировини. В той же час, пошук нових аналітичних форм для спектрофотометричного визначення Феруму, які б дозволили спростити процедуру його визначення у поєднанні із зниженням межі виявлення є актуальною задачею.

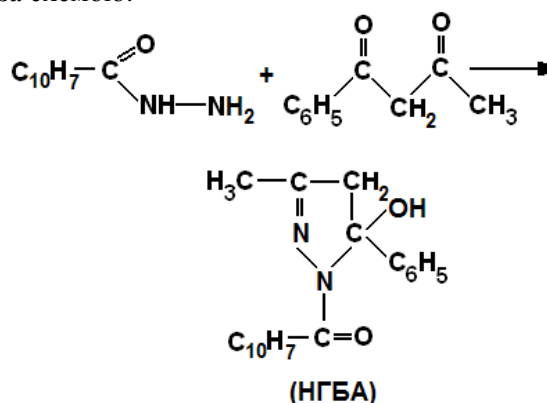
В роботах [5-8] показано, що ефективними аналітичними формами для спектрофотометричного визначення Феруму є йонні асоціати (ЙА) з органічними похідними гідрозину і поліметиновими барвниками. При цьому, достатня селективність визначення Феруму досягається стійкістю його комплексів, що дозволяє проводити його визначення у жорстких умовах (рН > 12), а висока чутливість – високим власним забарвленням поліметинових барвників. Серед органічних похідних гідрозину для спектрофотометричного визначення Феруму у вигляді ЙА найбільш перспективними є ацилгідрозони β-дикетонів, які у розчинах існують в циклічній оксипіразолоновій формі [9], а реалізація енгідрозин-α-оксиазинової форми можлива

лише при комплексоутворенні з d-металами [5, 7, 10, 11]. Це підвищує селективність реакції утворення ЙА d-металів, в т.ч. Феруму, що дозволяє розробляти ефективні методики спектрофотометричного його визначення.

В даній роботі представлено результати дослідження взаємодії катіонів Fe(III) з нафтоїлгідрозоном бензоїлацетону (1-нафтоїл-3-метил-5-феніл-5-оксипіразолон) та барвником астрафлосином FF (АФ), з розробкою і апробацією методики спектрофотометричного визначення Феруму в харчових продуктах.

### Експериментальна частина

Нафтоїлгідрозон бензоїлацетону (НГБА), який у розчинах знаходиться у формі 1-нафтоїл-3,5-диметил-5-оксипіразолону, одержаний реакцією конденсації нафтілгідрозину та бензоїлацетону згідно [10] за схемою:



У роботі використовували розчин НГБА у диметилформаміді (0,01 моль/дм<sup>3</sup>), який одержаний розчиненням точної наважки реагенту. Розчини НГБА менших концентрацій одержували відповідним розведенням.

Таким чином, при реалізації НГБА енгідразин- $\alpha$ -оксиазинової форми, що можливо за умов комплексоутворення у поєднанні з таутомерією, реагент виступає як тридентатний ліганд (O,N,O) [5, 7, 10, 11].

Використовували водний розчин комерційного реагенту астрафлосин FF (СІ-сіль) концентрацією 0,001 моль/дм<sup>3</sup>. Вихідні стандартні розчини Fe(II) і Fe(III) концентрацією 0,01 моль/дм<sup>3</sup> готували з наважки відповідних сульфатів («ч.д.а.»), а стандартизацію розчинів проводили комплексометрично [12]. Розчини менших концентрацій готували відповідним розведенням вихідних безпосередньо перед дослідженням. Кислотність середовища створювали ацетатно-амонійним буферним розчином, а її контроль проводили за допомогою рН-метра «ОР-211/1».

Розчини неіонних поверхнево-активних речовин (НПАР) одержували розчиненням точної їх наважки у воді. Таким чином готували водні розчини НПАР поліоксиетиленових похідних Тритон X 100 (ТрХ), Твін 80 (Тв), карбоксиметилцелюлози (КМЦ), алкілфенілових етерів поліетиленгліколю (ОП-10 і ОП-7), полівінілового спирту (ПВС), поліетиленглікою (ПЕГ-115) і желатини (Жт).

Спектрофотометричні дослідження проводили з використанням спектрофотометра «Сресорд М-40» та фотоелектроколориметра КФК-3.

Дослідження у галузі атомно-абсорбційної спектроскопії (ААС) проводили на комплексі КАС-120.1 згідно рекомендації [13] методом електротермічної ААС.

### Результати та їх обговорення

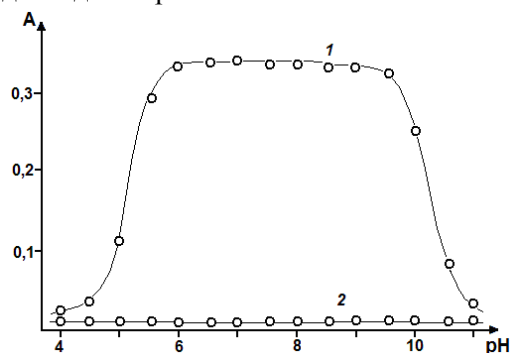
В роботах [5, 7] показано, що ацилгідразони  $\beta$ -дикетонів є селективними реагентами для визначення окремих d-металів (Fe<sup>3+</sup>, Co<sup>3+</sup>, Mn<sup>3+</sup>) у вигляді їх ЙА з поліметиновими барвниками. Показано, що утворення та екстракція таких ЙА спостерігається у слаболужному середовищі, а ліганд у складі комплексів реалізує енгідразин- $\alpha$ -оксиазинову форму і є двічі депротонованим. В літературі відсутні дані про взаємодію Fe(III) з реагентами НГБА і

АФ у присутності НПАВ, тому спектрофотометричне дослідження такої взаємодії є актуальним.

За даними [5] екстракційно-фотометричне визначення Fe(III) з реагентами НГБА і АФ можливе при рН 5,7-9,6 ( $\epsilon_{\text{голуен}}=8,8 \times 10^4$ ), але ступінь вилучення ЙА складає 81,9%. Таким чином дана екстракційна система, незважаючи на відносну селективність щодо Fe(III), може бути лише умовно рекомендована для розробки методик визначення Феруму. Тому пряме спектрофотометричне визначення Феруму з НГБА і АФ у присутності НПАР є достатньо перспективним.

Попередні дослідження показали, що при взаємодії Fe(III) з НГБА і АФ спостерігається батохромний зсув максимуму світлопоглинання відносно водного розчину АФ ( $\lambda_{\text{max}}=538$  нм;  $\epsilon=1,41 \times 10^5$  моль $\cdot$ л<sup>-1</sup> $\cdot$ см<sup>-1</sup>) [14, 15], але з часом утворений ЙА випадає в осад. Термодинамічна нестабільність системи Fe(III)-НГБА-АФ вимагає її стабілізації, для чого нами використано НПАВ, які показали свою ефективність для подібних систем [16, 17].

Утворення ЙА Fe(III) з НГБА і АФ проходить у слаболужному середовищі, що видно з даних рис. 1.



**Рис. 1.** Вплив рН середовища на спектрофотометричне визначення Fe(III) з НГБА і АФ:  $C_{\text{Fe(III)}}=1 \times 10^{-5}$ ;  $C_{\text{НГБА}}=2 \times 10^{-4}$ ;  $C_{\text{АФ}}=3 \times 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>;  $l=0,5$  см;  $\lambda=610$  нм; час стояння – 5 хв.; 1 – ЙА Fe(III) з НГБА і АФ; 2 – контрольний дослід.

З рис. 1 видно, що оптимальними межами кислотності середовища для спектрофотометричного визначення Fe(III) є рН 6,0-9,5, що практично співпадає з межами рН для екстракційно-фотометричного визначення Fe(III) з НГБА і АФ [5]. Це

свідчить про подібність процесів утворення ЙА, зокрема, у слабкокислому середовищі проходить таутомерія ліганду з утворенням аніонного комплексу Fe(III), який, у свою чергу, утворює ЙА з катіоном АФ, а в лужному – проходить гідроліз комплексу.

Вивчення впливу різних факторів на процеси утворення ЙА Fe(III) з НГБА і АФ, знайдені оптимальні умови для спектрофотометричного визначення Феруму. Показано, що у слабколужному середовищі у складі ЙА Fe<sup>2+</sup> окислюється до Fe<sup>3+</sup>, що дозволяє проводити спектрофотометричне визначення сумарного Феруму. При цьому, спостерігається висока вибірковість реакції утворення ЙА Fe(III) з НГБА і АФ і спектрофотометричному визначенню Феруму практично не заважають інші катіони металів. Заважають фториди, окремі оксоаніони і сильні відновники.

Внаслідок термодинамічної нестабільності системи Fe(III)-НГБА-АФ для ефективного спектрофотометричного визначення Феруму нами використані НПАР. Більшість досліджених НПАР показали свою ефективність, але при цьому спостерігається деяке зменшення контрастності реакції утворення ЙА Fe(III). Як приклад, на рис. 2 представлено спектри світлопоглинання розчинів ЙА Fe(III) з НГБА і АФ в присутності окремих НПАР. З рис. 2 видно, що найбільша контрастність реакції спостерігається за відсутності НПАР (система термодинамічно нестабільна), а найкращими стабілізуючими властивостями володіють Тритон Х 100 і ОП-10. Слід зазначити, що ефективна концентрація НПАР є значно нижчою за критичну концентрацію міцелування, а деяка різниця у положенні максимуму світлопоглинання розчинів ЙА Fe(III) з НГБА і АФ в присутності різних НПАР зумовлена, очевидно, різною дисперсністю системи [18]. Механізм стабілізуючої дії НПАР можна пояснити адсорбцією молекул НПАР на поверхні частинок ЙА, що призводить до гідрофілізації їх поверхні з наступною солюбілізацією [5, 19].

Дані рис. 2 показують, що, незважаючи на невисоку контрастність реакції утворення ЙА Fe(III) в присутності НПАР ( $\Delta\lambda = 30-40$

нм), при довжині хвилі світлопоглинання розчинів ЙА Fe(III) з НГБА і АФ, поглинання розчину АФ є мінімальним.

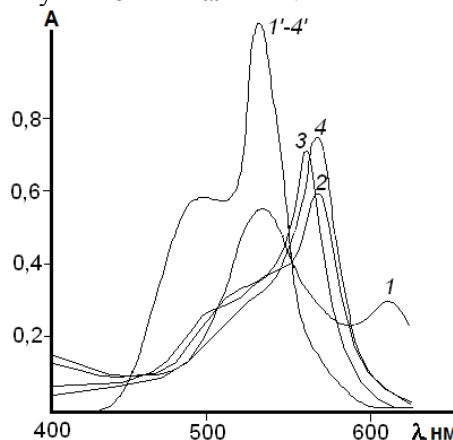


Рис. 2. Світлопоглинання розчинів ЙА Fe(III) з НГБА і АФ в присутності деяких НПАР:  $C_{\text{Fe(III)}}=1,5 \times 10^{-5}$ ;  $C_{\text{НГБА}}=2 \times 10^{-4}$ ;  $C_{\text{АФ}}=3 \times 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>;  $l=0,5$  см; рН 8,0;  $C_{\text{НПАР}}=0,005\%$ ; 1 – без НПАР; 2 – КМЦ і ПВС; 3 – Тритон Х; 4 – ОП-10; 1'-4' – відповідні контрольні досліді.

Природа НПАР практично не впливає на межі оптимальної кислотності утворення ЙА Fe(III), а межі концентрацій ефективної дії НПАР становлять 0,005-0,010%. В присутності НПАР забарвлення розчинів ЙА Fe(III) з НГБА і АФ стійке протягом 3 годин.

Хіміко-аналітичні характеристики та умови утворення ЙА Fe(III) з НГБА і АФ у присутності ОП-10 представлені нижче:

$\lambda_{\text{max}}$ реагенту – 538 нм;  $\lambda_{\text{max}}$ ЙА – 575 нм;  $\epsilon = 8,34 \times 10^4$ ; межа виявлення за 3S-критерієм – 0,035 мг/дм<sup>3</sup>; лінійність град. графіку – до 5,6 мг/дм<sup>3</sup>; рН 6,0-9,5.

З огляду на високу селективність реакції утворення ЙА Fe(III) з НГБА і АФ у присутності ОП-10 та їх прийнятні хіміко-аналітичні характеристики, така аналітична форма є достатньо ефективною для спектрофотометричного визначення Феруму, тому на основі дослідженої системи розроблена методика визначення загального Феруму у харчових продуктах.

За даними [5] ЙА Феруму має склад  $[\text{Fe}(\text{НГБА})_2]\text{АФ}^+$ , умовна константа утворення сполуки складає  $2,9 \times 10^4$ . Спосіб координації лігандів до центрального атому встановлювали за даними ІЧ-спектрів і було показано, що НГБА у складі ЙА Феруму реалізує енгідразин- $\alpha$ -оксиазинову форму і є

двічі депротонірованим. Таким чином, за аналогією можна припустити, що склад ЙА Феруму з НГБА і АФ у водній фазі в присутності НПАР є аналогічним.

**Методика спектрофотометричного визначення Феруму в харчових продуктах.** Наважку проби (крім білих вин, світлого пива і мін. води) мінералізують сухим способом або проводять кислотну витяжку (для жиропродуктів) згідно [20] і одержують розчин мінералізату.

У градуйовані пробірки переносять 1,0 см<sup>3</sup> розчину мінералізату (або проби, яка не потребує мінералізації), додають 0,2 см<sup>3</sup> розчину НГБА у ДМФА (0,01 моль/дм<sup>3</sup>), 0,3 см<sup>3</sup> водного розчину АФ (0,001 моль/дм<sup>3</sup>), 0,25 см<sup>3</sup> водного розчину ОП-10 (0,1%) і до об'єму 5,0 см<sup>3</sup> доводять буферним розчином з

pH 8,0-8,5. Через п'ять хвилин вимірюють оптичну густину розчинів при  $\lambda = 575$  нм у кюветах з товщиною поглинаючого шару 1,0 см відносно розчину порівняння (готують аналогічно, але без додавання розчину мінералізату). Вміст Феруму знаходять за градувальним графіком, який побудований в аналогічних умовах.

Результати визначення вмісту загального Феруму в окремих харчових продуктах розробленою спектрофотометричною методикою та методикою з використанням методу електротермічної атомно-абсорбційної спектроскопії [4] представлені у табл. 1.

**Таблиця 1.** Результати визначення вмісту загального Феруму в деяких харчових продуктах ( $n=6$ ;  $P=0,95$ )

Продукт харчування	Знайдено Fe (мг/кг; мг/дм <sup>3</sup> ) пропонованою методикою		Знайдено Fe (мг/кг; мг/дм <sup>3</sup> ) методом ЕТААС	
	$\bar{X} \pm \delta$	$S_r$	$\bar{X} \pm \delta$	$S_r$
Вино біле «Артемівське»	4,13±0,26	0,062	3,97±0,22	0,055
Пиво світле «Оболонь»	1,38±0,09	0,066	1,49±0,08	0,057
Олія соняшникова нерафінована	0,81±0,06	0,070	0,76±0,05	0,061
Масло «Вологодське», 82,5%	0,38±0,03	0,074	0,40±0,03	0,074

**Примітка.** ЕТААС – електротермічна атомно-абсорбційна спектроскопія;  $S_r$  – відносне стандартне відхилення.

Дані табл. 1 показують, що запропонована методика спектрофотометричного визначення загального Феруму в харчових продуктах дає надійні результати, вона має задовільні метрологічні характеристики і при цьому є простою у виконанні. Порівняння результатів визначення вмісту Феруму в харчових продуктах з використанням різних методик згідно [21] показало, що результати є збіжними.

### Висновки

Вивчено процеси утворення йонних асоціатів Fe(III) з 1-нафтоїл-3-метил-5-феніл-5-оксипіразолоном та астрафоксином FF у присутності неіонних поверхнево-активних речовин. Показано, що утворення йонних асоціатів Fe(III) з досліджуваними реагентами проходить у слаболужному середовищі, а найкращими стабілізуючими властивостями

володіють ОП-10 і Тритон X 100. Встановлено високу селективність утворення йонних асоціатів Fe(III). На основі проведених досліджень розроблено і апробовано нову методику спектрофотометричного визначення загального Феруму в харчових продуктах, доведена її валідність.

### Список використаних джерел

1. Вредные химические вещества. Неорганические соединения элементов V-VIII групп. Под ред. В.А. Филова Л.: Химия, 1989. С. 592.
2. Медико-биологические требования и санитарные нормы качества продовольственного сырья и пищевых продуктов № 5061-89. М.: Изд-во стандартов, 1990. С. 185.
3. Продукты пищевые: Метод определения железа: ГОСТ 26928-86. Введен 01.07.88.
4. Сырье и продукты пищевые. Атомно-абсорбционный метод определения токсичных элементов: ГОСТ 30178-96. Введен 01.01.98.

5. Сухарев С.М. Комплекси металів з органічними похідними гідразину в спектроскопічних методах аналізу природних і технічних об'єктів. *Автореф. дис. на ... докт. хім. наук. 02.00.02. ФХІ НАНУ, Одеса, 2012.*
6. Савчин О.І., Чундак С.Ю., Студеняк Я.І. Комплексоутворення та екстракція d-елементів з саліциліденгідразами карбонових кислот. II. Екстракційно-фотометричне визначення феруму. *Науковий вісник Ужгородського ун-ту. Серія Хімія.* 2000, 5, 61-65.
7. Чундак С.Ю., Сухарев С.М., Леовац В.М. Особливості комплексоутворення деяких 3d-металів з гідразонами  $\beta$ -дикетонів та основним барвником астрафлосином. *Науковий вісник Ужгородського ун-ту. Серія Хімія.* 1998, 3, 150-152.
8. Сухарев С.М., Чундак С.Ю., Сухарева О.Ю. Аналітичне використання гідразонів. *Укр. хім. журн.* 2012, 78(1), 35-46.
9. Юсупов В.Г., Якимович С.М., Насирдинов С.Д., Парпиев Н.А. Взаимодействие  $\beta$ -дикетонів с ацилгідразинами. *Журн. орган. хімії.* 1980, 16(2), 415-420.
10. Leovac V.M., Vjelica L.J., Jovanovic L.S., Chundak S.Yu. Complexes of iron(III) with benzoylacetone 1-naphthoylhydrazone. *Polyhedron.* 1986, 5(4), 983-990.
11. Парпиев Н.А., Юсупов В.Г., Якимович С.И., Шарипов Х.Г. Ацилгідразоны и их комплексы с переходными металлами. Ташкент: *Фан*, 1988. С. 164.
12. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М.: *Химия*, 1970. С. 360.
13. Атомно-абсорбционная спектроскопия. Методические рекомендации. Сумы: *АО «Селми»*, 1997. С. 36.
14. Балог Й.С., Киш П.П., Ищенко А.А. и др. Спектрофотометрическое изучение кислотно-основных свойств катионных цианиновых красителей. *Журн. аналит. хімії.* 1990, 45(3), 481-490.
15. Балог Й.С., Студеняк Я.И., Киш П.П. Состояние цианиновых красителей на основе 1,3,3-триметил-3Н-индолия в водных и водно-органических средах. *Журн. аналит. хімії.* 1993, 48(4), 631-643.
16. Сухарев С.Н., Чундак С.Ю. Фотометрическое определение алюминия в водах в виде его ионных ассоциатов в присутствии поверхностно-активных веществ. *Химия и технология воды.* 1996, 18(3), 254-257.
17. Делеган-Кокайко С.В., Сухарев С.М., Сухарева О.Ю. Спектрофотометричне визначення Ga(III) та In(III) у вигляді їх іонних асоціатів в присутності поверхнево-активних речовин. *Науковий вісник Ужгородського ун-ту. Серія Хімія.* 2010, 24, 141-145.
18. Базель Я.Р. Комплексоутворення молібдену з тіоціанат-іонами та основними поліметиновими барвниками у присутності поверхнево-активних речовин. *Укр. хім. журн.* 1998, 64(2), 122-126.
19. Базель Я.Р., Киш П.П. Комплексообразование висмута с иодид-ионами и основными красителями в присутствии ПАВ. *Укр. хім. журн.* 1992, 58(9), 754-757.
20. Сырье и продукты пищевые. Подготовка проб. Минерализация для определения содержания токсических элементов: *ГОСТ 26929-94*. Введен 01.01.98.
21. Дерффель К. Статистика в аналитической химии. М.: *Мир*, 1994. С 268.

Стаття надійшла до редакції: 29.05.2014.

## SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF IRON IN FOOD PRODUCTS

**Ryabukhina T.S., Svalyavchuk O.Yu., Sukhareva O.Yu., Bazel Ya.R.**

The processes of formation of ionic associates of Fe(III) with 1-naphthoyl-3-methyl-5-phenyl-oxypirazolones and astraflorsinum FF in presence of nonionic surface-active compounds were investigated. It is shown that formation of Fe(III) ionic associates with studies reagents in the weak-alkaline environment (pH 6.0-9.5) leads to bathochromic shift of absorption maximum of astraflorsinum solutions and nonionic surface-active compounds have stabilizing effect on the system. The possible mechanism of stabilizing action of nonionic surface-active compounds on ionic associates of Fe(III) is discussed. The best stabilizer founded to be OP-10 and Triton X 100. The high selectivity of formation of Fe(III) ionic associates was observed and it make possible to use these analytical forms for spectrophotometric determinations of iron with next chemical-analytical characteristics:  $\epsilon_{575} = 8,34 \times 10^4$ ; limit of detection – 0,035 ppm; superior limit of determination – 5,6 ppm. The protocol of spectrophotometric determination of total iron in food products was developed on the base of the carried out experiments and the validity is approved.