

Ю.И. Матюшкина, А.А. Шабарин, О.П. Лазарева

Юлия Ивановна Матюшкина (✉), Александр Александрович Шабарин, Ольга Петровна Лазарева
 Кафедра общей и неорганической химии, Мордовский государственный университет
 им. Н.П. Огарева, ул. Большевистская, 68, Саранск, Республика Мордовия,
 Российская Федерация, 430005
 E-mail: yrusyaeva@mail.ru (✉), shab_aa@mail.ru, olgalazareva@mail.ru

ИОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА (III) В ОВОЩАХ И ФРУКТАХ

Показана возможность ионометрического определения железа (III) в виде его тиосульфатного комплекса. Оптимизированы условия проведения анализа. Полученная анионная электродная функция $E = f(pC_{Fe(III)})$ подчиняется уравнению Нернста в интервале 2,0-5,0 ед.рС и имеет наклон, равный 56 ± 2 мВ/рС. Селективность определения в присутствии ряда катионов и анионов изучена методом «смешанных» растворов. Методика применена для анализа на содержание железа (III) некоторых овощей и фруктов.

Ключевые слова: ионоселективный электрод, тиосульфатный комплекс железа (III), крутизна электродной функции, предел обнаружения, интервал линейности градуировочного графика, селективность определения

Yu.I. Matyushkina, A.A. Shabarin, O.P. Lasareva

Yulia Ivanovna Matyushkina (✉), Alexandr Alexandrovich Shabarin, Olga Petrovna Lazareva
 Department of General and Inorganic Chemistry, N.P. Ogarev Mordovia State University,
 Bolshevitskaya str., 68, Saransk, Republic of Mordoviya, Russia, 430005
 E-mail: yrusyaeva@mail.ru (✉), shab_aa@mail.ru, olgalazareva@mail.ru

IONOMETRICAL DETERMINATION OF IRON (III) IN VEGETABLES AND FRUITS

The ability of iron (III) ionometric determination in a form of its thiosulfate complex was shown. Conditions of analysis were optimized. The obtained anionic electrode function $E=f(pC_{Fe(III)})$ obeys to the Nernst equation in the range of 2.0 to 5.0 unit of MS and has a slope equals to 56 ± 2 mV/pC. The determination selectivity in the presence of a number of cations and anions was studied by the "mixed" solutions method. The method was applied for the analysis of iron (III) content in some fruit and vegetables.

Key words: ion selective electrode, Fe(III) thiosulfate complex, electrode function slope, detection limit, linearity range of calibration curve, determination selectivity

Для определения Fe(III) в различных объектах нередко используют ионоселективные электроды (ИСЭ). В большинстве случаев при изготовлении мембран в качестве электродно-активных веществ применяют краун-эфиры, халькогенидные стекла различного состава, ванадиевые бронзы, природный монокристалл пирита [1-4]. Все перечисленные, а также и другие электроды, описанные в литературе, имеют недостатки. Так, они характеризуются катионной функцией при определении железа (III). Это в определенной мере ограничивает использование подобных ИСЭ в аналитической практике, поскольку присутствие в реальных объектах некоторых анионов будет

способствовать уменьшению концентрации свободных катионов железа (III) вследствие протекания побочных реакций комплексообразования, либо окислительно-восстановительных реакций. Кроме того, большинство из предложенных электродов можно использовать лишь в ограниченной области рН растворов и в отсутствие ионов меди (II).

При разработке методики с ионометрическим окончанием следует учитывать высокую склонность Fe(III) к комплексообразованию. Введение в исследуемый раствор избытка реагента, выполняющего роль лиганда, способствует образованию прочных комплексных ионов железа, легко экстрагирующихся в органическую фазу

жидкостной мембраны электрода. Варьирование состава и концентрации лиганда позволит повысить селективность определения в присутствии посторонних веществ.

В данной работе показана возможность ионометрического определения железа (III) в виде его тиосульфатного комплекса в некоторых овощах и фруктах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе применяли реактивы марок «х.ч.», «ч.д.а.». Исходный раствор железоммонийных квасцов готовили по навеске соли с последующим установлением точной концентрации комплексонометрическим титрованием.

Потенциометрические измерения проводили с помощью универсального милливольтметра рН-метра рН-121 с электродной парой, состоящей из вспомогательного хлоридсеребряного и индикаторного электродов. В качестве последнего использовали ионоселективный электрод с жидкостной мембраной на основе нитробензольного раствора дитиосульфатоферрата(III) тетрадециламмония, изготовленный согласно [5].

10^{-2} М нитробензольный раствор дитиосульфатоферрата(III) тетрадециламмония готовили методом ионообменной экстракции. Для этого к 5 мл 10^{-2} М нитробензольного раствора хлорида тетрадециламмония приливали 5 мл водного раствора, содержащего $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л ионов железа (III) и 0,06 моль/л тиосульфат-ионов. После проведения экстракции водную фазу отделяли, а органическую использовали в качестве ионного ассоциата. Раствор 10^{-2} М хлорида тетрадециламмония получали путем растворения 0,0613 г соли в 10 мл нитробензола.

Значения рН определяли потенциометрически с применением стеклянного электрода марки ЭСЛ-43-07. Концентрацию Fe (III) в анализируемых объектах рассчитывали по формуле метода ограничивающих растворов [5]. Метод является вариантом метода градуировочного графика. В этом случае используется лишь фрагмент градуировочного графика с концентрациями, близкими к концентрации определяемого иона в исследуемом растворе. Важна последовательность измерений: сначала измеряется разность потенциалов электродов в растворе с меньшей концентрацией (C_n), затем – в исследуемом (C_x), а далее – в растворе с большей концентрацией (C_b). Для анионоселективного C_x рассчитывается по формуле:

$$\lg C_x = (E_x - E_b) / (pC_b - pC_n) / (E_n - E_b) - pC_b$$

где C_x , C_b , C_n – концентрация определяемого иона в исследуемом и градуировочных растворах; $C_x > C_n$; $C_x < C_b$; E_x , E_b , E_n – разность потенциалов

электродов в исследуемом и градуировочных растворах.

Правильность ионометрического определения подтверждали фотоэлектроколориметрическим методом с сульфосалициловой кислотой с использованием спектрофотометра Юнико-2800 с длиной волны в максимуме пропускания $\lambda = 440$ нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что ион железа (III) с тиосульфат-ионами способен образовывать прочные комплексные соединения по реакции: $Fe^{3+} + nS_2O_3^{2-} \rightarrow [Fe(S_2O_3)_n]^{3-2n}$ ($n=1-3$) [6]. В работе в качестве источника лиганда был использован тиосульфат натрия, концентрацию которого в растворе варьировали в пределах от 0,01 до 0,29 моль/л.

Установлено, что при наличии в растворах тиосульфата натрия градуировочные зависимости соответствуют анионной функции. Однако, на фоне достаточно высоких концентраций Fe(III) ($10^{-3}-10^{-2}$ моль/л) и при содержании тиосульфат-ионов в растворе до 0,04 моль/л, градуировочные кривые имеют изгиб, отвечающий катионной функции, что может быть объяснено неполным комплексообразованием в системе Fe(III) + $S_2O_3^{2-}$. При увеличении концентрации лиганда в растворе до 0,06 моль/л происходит расширение интервала линейности градуировочного графика до 2,0-5,0 ед.рС, повышение крутизны электродной функции (табл. 1). Дальнейшее возрастание содержания тиосульфата натрия в системе до 0,29 моль/л сопровождается некоторым ухудшением электродных параметров.

Таблица 1

Влияние тиосульфата натрия на характеристики Fe (III)-СЭ

Table 1. Sodium thiosulfate effect on the Fe (III)-SE characteristics

C ($Na_2S_2O_3$), моль/л	Характеристики ИСЭ		
	S, мВ/рС	ПО, моль/л	ЛД, ед. рС
0,01	52±2	$3 \cdot 10^{-6}$	2,7 – 5,3
0,02	53±2	$3 \cdot 10^{-6}$	2,7 – 5,3
0,04	53±1	$5 \cdot 10^{-6}$	2,3 – 5,0
0,06	56±2	$5 \cdot 10^{-6}$	2,0 – 5,0
0,09	52±1	$4 \cdot 10^{-6}$	2,0 – 5,0
0,17	48±3	$4 \cdot 10^{-6}$	2,0 – 5,0
0,29	45±2	$2 \cdot 10^{-5}$	2,0 – 4,7

Оптимальной концентрацией комплексообразующего вещества в растворе выбрана 0,06 моль/л. В этих условиях линейный диапазон градуировочного графика $E = f(pC_{Fe(III)})$ составляет 2,0-5,0 ед.рС, нижний предел обнаружения равен $5 \cdot 10^{-6}$ моль/л, крутизна электродной функции -

Таблица 2

Характеристики Fe(III)-СЭ в присутствии посторонних анионов и катионов ($C_j=9,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л)
 Table 2. Fe(III)-SE characteristics in the presence of extraneous anions ($C_j=9,0 \cdot 10^{-3}$ mol/l)

j-ион	K_j	S_j , мВ/рС	ПО, моль/л	ЛД, ед. рС
–	1	56±2	$5 \cdot 10^{-6}$	2,0-5,0
Cl ⁻	0,0007	52±2	$1 \cdot 10^{-6}$	2,0-5,0
Br ⁻	0,001	48±2	$4 \cdot 10^{-6}$	2,0-4,7
I ⁻	0,002	16±1	$3 \cdot 10^{-5}$	2,0-4,0
NO ₃ ⁻	0,01	34±1	$3 \cdot 10^{-5}$	2,0-4,0
HCO ₃ ⁻	0,003	51±2	$6 \cdot 10^{-6}$	2,0-4,7
CNS ⁻	0,001	22±1	$4 \cdot 10^{-5}$	2,0-4,0
CH ₃ COO ⁻	0,009	50±2	$1 \cdot 10^{-6}$	2,0-5,0
Cu ²⁺	0,018	30±2	$5 \cdot 10^{-5}$	2,0-3,7
Zn ²⁺	0,001	47±3	$2 \cdot 10^{-6}$	2,0-5,0
Cd ²⁺	0,002	51±2	$4 \cdot 10^{-6}$	2,0-4,7
Ni ²⁺	0,001	51±2	$2 \cdot 10^{-6}$	2,0-5,0
Mg ²⁺	0,001	54±2	$2 \cdot 10^{-6}$	2,0-5,0
Pb ²⁺	0,002	24±2	$6 \cdot 10^{-6}$	2,0-4,7

56±2 мВ/рС. Это дает основание предполагать, что электрохимически активным является однозарядный анион состава $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^-$.

Селективность определения Fe(III) в присутствии ряда анионов изучена методом «смешанных растворов» ($C_j=9 \cdot 10^{-3}$ моль/л) (табл. 2). Установлено, что Cl⁻, Br⁻, CH₃COO⁻, HCO₃⁻ практически не влияют на результаты анализа. На фоне NO₃⁻, I⁻, SCN⁻ наблюдается уменьшение углового коэффициента градуировочного графика до 34-16 мВ/рС, сужение интервала линейности до 2,0-4,0 ед.рС.

Общеизвестно, что для ионоселективных электродов с жидкостными мембранами на основе четвертично-аммониевой солей важнейшим фактором в определении селективности является склонность аниона к экстракции в органическую фазу. Последнее можно охарактеризовать с помощью величин стандартной энергии Гиббса образования ионов в растворе. Наиболее гидрофобными [7] в указанном ряду анионов являются иодид-, нитрат-, роданид-ионы, что и предопределяет их влияние на электродную функцию $E = f(pC[\text{Fe}(\text{S}_2\text{O}_3)]^-)$.

Роданид-ионы, кроме своей высокой гидрофобности, обладают способностью разрушить $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{O}_3)]^-$ по реакции: $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{O}_3)]^- + 6\text{SCN}^- \rightarrow [\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-} + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Действительно, при добавлении к потенциалоопределяющему иону некоторого количества KSCN, раствор окрашивается в интенсивно красный цвет. Это обусловлено образованием трехзарядного роданидного комплекса железа (III), о чем свидетельствует и величина крутизны электродной функции, равная 22±1 мВ/рС.

Поскольку электрохимически активным является анионный комплекс железа (III), то оценка селективности в присутствии некоторых катионов проводилась формально. Методом «смешанных растворов» изучено влияние сульфатов Cu(II), Zn(II), Cd(II), Ni(II), Mg(II), и ацетата Pb(II) ($C_j=9 \cdot 10^{-3}$ моль/л). Применение солей указанных металлов в форме сульфатов или ацетата обусловлено высокой гидрофильностью анионов и минимальным значением коэффициента селективности электрода на их фоне. Из всех перечисленных катионов лишь Cu(II) и Pb(II) существенным образом искажают электродные параметры: крутизна электродной функции уменьшается до 24-30 мВ/рС, линейный диапазон градуировочного графика сужается в случае сульфата меди до 2,0-3,7 ед.рС и до 2,0-4,7 – на фоне ацетата свинца (табл. 2).

Основной причиной влияния катионов может быть возможность протекания конкурирующих реакций, приводящих к образованию гидрофобных тиосульфатных комплексов металлов, что в конечном итоге сопровождается уменьшением устойчивости и концентрации $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{O}_3)]^-$.

На основе проведенных исследований разработана методика ионометрического определения железа (III) в овощах и фруктах. В ходе пробоподготовки продуктов, проведенной в соответствии с ГОСТом 26929-86 [8], получена зола, содержащая в основном оксиды или нитриты натрия, магния, калия, кальция, цинка, меди, марганца, никеля, хрома, алюминия и др. Предварительный анализ справочных данных по содержанию микро- и макроэлементов в продуктах позволил рассчитать фоновую концентрацию посторонних катионов в растворе. На основе проведенных исследований сделан вывод о возможности ионометрического определения железа (III) в овощах и фруктах на фоне рассчитанных содержаний ионов металлов.

Методика определения. Навеску золы фруктов и овощей количественно переносили в мерную колбу вместимостью 25 мл, приливали 0,75 мл раствора (1:1) HCl и дистиллированную воду до метки. Далее отбирали 5 мл раствора и добавляли фиксированный объем 1 М NaOH, доводя pH до 5, 0,3 мл 1 М тиосульфата натрия. Концентрацию железа (III) (C_x) определяли методом «ограничивающих растворов» [5].

Массу железа (III) в исследуемом объекте рассчитывали по формуле:

$$m(\text{Fe}^{3+}) = C_x \cdot V_{\text{р-ра}} \cdot 56 \cdot 100 / m_{\text{навески}},$$

где $m(\text{Fe}^{3+})$ – масса железа (III), рассчитанная на

Таблица 3
Результаты ионометрического определения Fe(III) в
овошах и фруктах (n=5; P=0,95)
Table 3. Fe(III) ionometric determination results for
vegetables and fruits (n=5; P=0.95)

Объект	Найдено Fe(III), мкг/100 г продукта	F _{расч}	S _г
Малина	71±4	4,09	0,04
	71±2*		0,024*
Томат	41±3	3,84	0,04
	43±1*		0,010*
Черная смородина	73±2	4,27	0,023
	76±4*		0,04*
Свекла	76±2	3,90	0,020
	79±1*		0,009*
Яблоко	132±2	2,03	0,012
	133±1*		0,008*
Груша	134±1	2,10	0,008
	135±1*		0,008*

Примечание: * данные фотоколориметрии
 Note: * photocolorimetry data

ЛИТЕРАТУРА

1. Лукьяненко Н.Г., Титова Н.Ю. // Журн. аналит. химии. 1994. Т. 49. № 7. С. 662-675.
2. Волков В.Л., Кручинина М.Б. // Журн. аналит. химии. 1993. Т. 48. № 9. С.1554-1558.
3. Волков В.Л., Кручинина М.Б. // Журн. аналит. химии. 1995. Т. 50. № 8. С.859-863.
4. Гырдасова О.И. // Завод.лаб. 1997. Т. 64. № 6. С.14-16.
5. Русяева Ю.И., Шабарин А.А., Лазарева О.П. // Завод. лаб. 2002. Т. 68. № 6. С. 12-14.
6. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия. 1989. 448 с.
7. Химия экстракции. Новосибирск: Наука. Сиб. отделение. 1984. 256 с.
8. ГОСТ 26929-86. М.: Изд-во стандартов. 1986. 85 с.

100 г продукта, г; V_{р-ра} – объем раствора золы овощей и фруктов, л; 56 – молярная масса железа, г/моль; m_{навески} – масса навески продукта, взятая для минерализации, г.

Результаты ионометрического определения железа (III) в овощах и фруктах представлены в табл. 3. Правильность полученных результатов подтверждена фотоколориметрическим методом с использованием сульфосалициловой кислоты. По критерию Фишера полученные результаты совместимы: значение F_{расч.} < F_{табл.} (F_{табл.} = 5,1 (0,95; 5; 5)).

Таким образом, предлагаемый способ ионометрического определения железа (III) в виде его анионного тиосульфатного комплекса является новым. Он позволяет экспрессно, селективно и с высокой точностью проводить анализ на содержание железа (III) на уровне до 1·10⁻⁵ моль/л в сложных по составу жидких средах. Предлагаемый способ выгодно отличается, например, от метода атомно-адсорбционной спектроскопии простотой, доступностью и дешевизной аппаратного оформления.

REFERENCES

1. Lukyanenko N.G., Titova N.Yu. // Zhurn. Analit. Khim. 1994. V. 49. N 7. P. 662-675 (in Russian).
2. Volkov V.L., Kruchinina M.B. // Zhurn. Analit. Khim. 1993. V. 48. N 9. P. 1554-1558 (in Russian).
3. Volkov V.L., Kruchinina M.B. // Zhurn. Analit. Khim. 1995. V. 50. N 8. P. 859-863 (in Russian).
4. Gyrdasova O.I. // Zavod. laboratoriya. 1997. V. 64. N 6. P. 14-16 (in Russian).
5. Rusyaeva Yu.I., Shabarin A.A., Lazareva O.P. // Zavod. laboratoriya. 2002. V. 68. N 6. P. 12-14 (in Russian).
6. Lurie Y.Y. Reference book on analytical chemistry. M.: Khimiya. 1989. 448 p. (in Russian).
7. Extraction chemistry: Novosibirsk. Nauka. Siberian department. 1984. 256 p. (in Russian).
8. GOST 26929-86. M.: Standarts. 1986. 85 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 26.12.2014 г.

Принята к опубликованию 29.02.2016 г.