

УДК 543.054:543.424.062:546.72

**НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ОКСИДЫ С ИММОБИЛИЗОВАННЫМИ ФЕРРОЗИНОМ И
ФЕРЕНОМ С ДЛЯ СОРБЦИОННО-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ
ЖЕЛЕЗА(II)**

С. Л. Дидух^{*,1}, В. Н. Лосев^{*}, А. Н. Мухина^{*}, А. К. Трофимчук^{**}

**Научно-исследовательский инженерный центр "Кристалл" Сибирского федерального
университета*

660041 Россия, Красноярск, просп. Свободный, 79

¹E-mail: semdid@mail.ru

*** Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко, химический факультет
01033 Украина, Киев, ул. Владимирская, 64*

Поступила в редакцию 05.04.2017

После доработки 23.05.2017

Сорбенты на основе неорганических оксидов, последовательно модифицированные полигексаметиленгуанидином, феррозином и ференом С, предложены для концентрирования и определения железа(II). При сорбции из растворов с рН 2.5–7.0 на поверхности сорбентов образуются окрашенные комплексы железа(II) с феррозином и ференом С, имеющие в спектре диффузного отражения широкую полосу с максимумом при 560 и 600 нм соответственно. Разработаны методики сорбционно-фотометрического определения железа(II) с использованием спектроскопии диффузного отражения. Пределы обнаружения железа(II), рассчитанные по 3 σ -критерию, составляют 0.005 и 0.006 мкг на 0.1 г для сорбентов на основе кремнезема с иммобилизованными феррозином и ференом С соответственно. Линейность градуировочных зависимостей сохраняется до 5 и 10 мкг на 0.1 г для сорбентов на основе оксидов кремния и алюминия соответственно. Методики апробированы при определении общего содержания железа в бутилированных питьевых водах и алкогольных напитках.

Ключевые слова: спектроскопия диффузного отражения, неорганические оксиды, модифицирование, полигексаметиленгуанидин, феррозин, ферен С, железо(II)

Железо является необходимым элементом для нормального функционирования живых организмов, включая человека, животных, растения. Дефицит железа приводит к анемии, а высокий уровень его содержания в организме человека повышает уровень риска развития рака, сердечно-сосудистых и эндокринных заболеваний [1]. В организм человека железо попадает с продуктами питания, питьевой водой, напитками. Содержание железа в природной и питьевой воде нормируется в России СанПиН 2.1.4.559-96 [2], ГН 2.1.5.1315-03 [3] и в Европейском Союзе Директивой 98/83/ЕС [4]. Разработка методик экспрессного и достоверного определения содержания железа в объектах окружающей среды и продуктах питания является актуальной задачей.

Одним из недорогих простых и достаточно чувствительных методов определения железа является фотометрический. Для повышения чувствительности и селективности фотометрического определения железа используют его концентрирование [5, 6] с применением сорбентов на основе различных полимерных матриц [7–9], смол [10, 11] оксида кремния [12, 13], с ионообменными и комплексообразующими функциональными группами.

Для избирательного концентрирования Fe(III) и Fe(II) наиболее перспективно использование сорбентов с иммобилизованными органическими аналитическими реагентами селективными к определяемому иону железа. Для фотометрического определения железа(II), в качестве органических реагентов, широко используются N-гетероциклические основания: 1,10-фенантролин, 2,2'-дипиридил, пиридилтриазин и их производные [14]. Использование в качестве реагентов производных пиридилтриазина позволяет достигать более низких пределов обнаружения железа(II) [14]. Такие реагенты, как 3-(2-пиридил)-5,6-дифенил-1,2,4-триазин, 2,4,6-трис(2'-пиридил)-1,3,5-триазин и т.п., плохо растворимы в воде, поэтому при определении железа(II) с их использованием применяют органические растворители [15–17]. Сульфопроизводные пиридилтриазина: 3-(2-(2-пиридил)-5,6-дифенил-1,2,4-триазин-4',4''-дисульфокислота (феррозин) и 3-(2-

пиридил)-5,6-ди(2-фурил)-1,2,4-триазин-5',5''-дисульфокислота (ферен С) хорошо растворимы в воде, что позволяет проводить определение железа(II) в водных растворах [18–20]. Концентрирование комплексов железа(II) с производными пиридилтриазина использовано для его сорбционно-фотометрического определения в сыворотке крови, растениях, природных и питьевых водах [17–20] с применением сорбентов различной природы.

В качестве матриц сорбентов для сорбционно-фотометрического определения железа целесообразно использование неорганических оксидов (SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 и TiO_2), не имеющих собственной окраски. Имобилизация феррозина и ферена С возможна только на предварительно модифицированной поверхности неорганических оксидов полигексаметиленгуанидином, как это описано в работе [21].

Цель работы состояла в разработке методик сорбционно-фотометрического определения железа(II) в питьевых водах и алкогольных напитках с использованием сорбентов на основе кремнезема и оксида алюминия с иммобилизованными феррозином и ференом С.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты. Стандартный раствор железа(II) с концентрацией 200 мг/л готовили растворением навески соли $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ х.ч. в 0.1 М H_2SO_4 . Растворы с меньшими концентрациями Fe(II) готовили разбавлением исходных растворов деионированной водой непосредственно перед проведением эксперимента. Для предотвращения окисления железа(II) до железа(III) в качестве восстановителя использовали 0.1 М раствор гидроксиламина в деионированной воде.

В качестве матрицы для получения сорбентов использовали кремнезем марки Силохром С-120 (фракция 0.1–0.2 мм, удельная поверхность $\sim 120 \text{ м}^2/\text{г}$, средний диаметр пор $\sim 45 \text{ нм}$) и Al_2O_3 фирмы Merck (фракция 0.063–0.1 мм, удельная поверхность ~ 256

м²/г, диаметр пор 8–15 нм). Раствор (7%-ный) хлорида полигексаметиленгуанидиния (ПГМГ) готовили растворением навески препарата БИОПАГ-Д (Институт эколого-технологических проблем, Москва) в деионированной воде. Исходные 1.5 мМ растворы феррозина (Fz) и ферена С (FS) готовили растворением навески препарата фирмы Merck в деионированной воде. Растворы реагента с меньшими концентрациями готовили разбавлением исходных растворов деионированной водой.

Необходимые значения pH создавали добавлением HCl, NaOH ос.ч., ацетатного (pH 4.0–6.3), ацетатно-аммонийного (pH 6.5–7.5) и аммиачного (pH 8.0) буферных растворов.

Аппаратура. Спектры диффузного отражения (СДО) в координатах функция Гуревича-Кубелки-Мунка $F(R)=(I-R)^2/2R$ – длина волны (нм), где R – коэффициент диффузного отражения сорбентов, в диапазоне 380–720 нм регистрировали на спектрофотокориметре Пульсар (НПО "Химавтоматика", Россия). Спектры поглощения и оптическую плотность растворов регистрировали на спектрофотометре Cary 100 (Varian, Австралия). Концентрацию железа в растворах определяли атомно-эмиссионным методом с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) на спектрометре Optima 5300 (Perkin-Elmer, США), аналитическая линия – 239.562 нм. Ионмер SevenEasy S20 (Mettler-Toledo, Испания) с комбинированным электродом InLabExpertPro использовали для измерения pH растворов. Деионированную воду (18.1 МОм) получали на установке E-pure D4642-33 (Barnstead International, США).

Методика эксперимента. Модифицирование поверхности кремнезема и оксида алюминия полигексаметиленгуанидином для получения сорбентов SiO₂-ПГМГ и Al₂O₃-ПГМГ проводили по методике, описанной в работе [21]. Для изучения закономерностей закрепления Fz или FS на поверхности сорбентов SiO₂-ПГМГ и Al₂O₃-ПГМГ в градуированную пробирку с притертой пробкой емк. 20 мл вводили 0.2×10^{-7} – 1×10^{-3} М раствор реагента, NaOH и буферный раствор для создания необходимого значения pH, воду до 10 мл. Вносили 0.1 г сорбента SiO₂-ПГМГ или Al₂O₃-ПГМГ и перемешивали в

течение 1–10 мин. Полученные сорбенты ($\text{SiO}_2\text{--ПГМГ--Fz}$, $\text{SiO}_2\text{--ПГМГ--FS}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ПГМГ--Fz}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ПГМГ--FS}$) отделяли декантацией и дважды промывали деионированной водой. Контроль за сорбцией реагентов осуществляли по анализу водной фазы фотометрическим методом при 283 нм (Fz) и 303 нм (FS).

Сорбцию железа(II) изучали в статическом режиме. Для этого в градуированную пробирку емк. 20 мл с притертой пробкой вводили 1 мл раствора Fe(II) с концентрацией 5 мкг/мл, добавляли 1.0 мл 0.1 М раствора гидроксилamina, создавали необходимое значение pH, добавляли воду до 10.0 мл. Далее вносили 0.1 г исследуемого сорбента, пробирку закрывали пробкой и перемешивали в течение 1–20 мин. Растворы декантировали, сорбент переносили во фторопластовую кювету, убирали излишки воды фильтровальной бумагой и измеряли коэффициент диффузного отражения в диапазоне 380–720 нм. Концентрацию железа в растворе до и после сорбции определяли методом АЭС-ИСП.

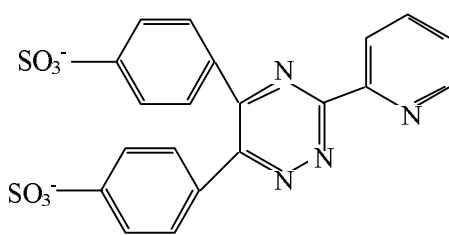
Для расчетов геометрических параметров молекул использовался полуэмпирический метод PM3, реализованный в программе GAMESS [22]. Площадь молекул оценивали для наиболее стабильных конформационных форм, исходя из полученных геометрических параметров и ван-дер-ваальсовых радиусов атомов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

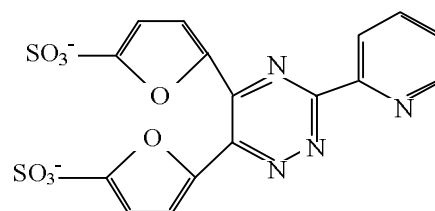
Иммобилизация феррозина и ферена С на поверхности $\text{SiO}_2\text{--ПГМГ}$ и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ПГМГ}$. Fz или FS количественно ($\geq 98\%$) извлекаются в диапазоне pH 2.5–7.5. Время установления сорбционного равновесия не превышает 5 мин. В процессе сорбции Fz сорбенты остаются бесцветными, а при сорбции FS окрашиваются в светло-желтый цвет.

При практически идентичной структуре молекул реагентов сорбционные емкости по Fz и FS различаются в два раза как на $\text{SiO}_2\text{--ПГМГ}$, так и на $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ПГМГ}$ (рис.1).

Рис. 1.



феррозин



ферен С

Данный эффект, вероятно, связан с различным расположением молекул реагентов относительно поверхности сорбентов. Анион Fz удерживается на поверхности за счет электростатического взаимодействия между сульфогруппами реагента и протонированными аминогруппами ПГМГ, и, по-видимому, располагается перпендикулярно поверхности сорбента. Анион FS, вероятно, расположен параллельно поверхности сорбента, закрепляясь за счет электростатического взаимодействия и водородными связями между атомами кислорода фурильных колец и аминогруппами ПГМГ. Согласно квантово-химическим расчетам проекция аниона Fz на поверхность сорбента, составляет 0.67 нм^2 , а в случае FS – 1.02 нм^2 , что связано с различной ориентацией анионов реагентов относительно поверхности сорбента.

Кислые или с высоким солевым фоном среды могут оказывать существенное влияние на закрепление Fz, FS и ПГМГ на поверхности неорганических оксидов. Десорбция Fz с увеличением концентрации кислоты и NaCl возрастает в большей степени, чем FS (табл. 1). Более прочное закрепление FS связано с дополнительной водородной связью между кислородом фурильных колец его молекулы и аминогруппами ПГМГ.

Табл. 1

Прочность закрепления ПГМГ на поверхности неорганических оксидов оценивали по изотермам сорбции Fz (рис. 2), полученными на свежеприготовленном сорбенте SiO_2 –ПГМГ и сорбентах после одно- и двукратной десорбции реагента 2 М HCl. Как видно из рис. 2, изотермы сорбции Fz, полученные на свежеприготовленном SiO_2 –ПГМГ (кривая 1) и после одно- и двукратной десорбции реагента (кривые 2, 3), совпадают, что

Рис. 2.

свидетельствует о прочном закреплении молекул ПГМГ на поверхности неорганических оксидов.

Сорбционное концентрирование железа(II). Для сорбционного концентрирования железа(II) использовали сорбенты на основе SiO_2 с поверхностной концентрацией Fz и FS 20 мкмоль/г и сорбенты на основе Al_2O_3 с поверхностной концентрацией реагентов 10 мкмоль/г, отвечающие области их количественного извлечения. Время установления сорбционного равновесия при извлечении железа(II) сорбентами на основе SiO_2 из 10–20 мл раствора не превышает 5 мин, а сорбентами на основе Al_2O_3 – 10 мин. Количественное ($\geq 98\%$) извлечение железа(II) не зависит от матрицы сорбента и реагента и достигается в диапазоне pH 2.5–7.5 (рис. 3). Сорбционная емкость сорбентов по Fe(II), определенная из горизонтальных участков изотерм сорбции составила, мкмоль/г: 6.6 (SiO_2 –ПГМГ–Fz), 6.3 (SiO_2 –ПГМГ–FS), 3.4 (Al_2O_3 –ПГМГ–Fz), 3.3 (Al_2O_3 –ПГМГ–FS). Сопоставление сорбционной емкости сорбентов с поверхностной концентрацией реагентов свидетельствует об образовании поверхностных комплексов с соотношением компонентов Fe(II) : L = 1 : 3 таким же, как для комплексов Fe(II) с Fz и FS в водных растворах [23].

Рис. 3.

Методом сдвига равновесия в варианте спектроскопии диффузного отражения определено соотношение Fe(II) : L и оценена условная константа устойчивости ($\lg\beta$) по графику зависимости

$$\lg(\Delta F(R)_i/(\Delta F(R)_{\max}-\Delta F(R)_i)) - \lg c_L,$$

где $\Delta F(R)_{\max}$ – разность функций $F(R)$ максимального значения и контрольного опыта, $\Delta F(R)_i$ – разность между значениями $F(R)$ i -го и контрольного опытов (рис. 4). Значение $\lg\beta$ численно равно отрезку, отсекаемому прямой на оси ординат. По тангенсу угла наклона прямой определена стехиометрия комплекса железа(II) с органическими реагентами, равная 1 : 3. Значения условной константы устойчивости поверхностных

Рис. 4.

комплексов железа(II) равны: $\lg\beta = 17.3 \pm 0.5$ для $\text{Fe}[\text{Fz}]_3$ и $\lg\beta = 16.5 \pm 0.5$ для $\text{Fe}[\text{FS}]_3$, что согласуется с данными для этих комплексов в растворах [23].

В процессе сорбции железа(II) поверхность сорбентов, модифицированных Fz, окрашивается в сиреневый цвет, а сорбентов, модифицированных FS – в синий цвет. Максимум СДО поверхностного комплекса железа(II) с Fz расположен при 560 нм, а комплекса железа(II) с FS – 600 нм (рис. 5). Форма спектров СДО и положение их максимумов не зависят от природы матрицы сорбентов SiO_2 -ПГМГ или Al_2O_3 -ПГМГ. Максимальная интенсивность окраски поверхностных комплексов железа(II) с Fz и FS сохраняется в диапазоне pH 3.0 – 6.0 (рис.6). Сорбенты на основе кремнезема отличаются более интенсивной окраской, при этом значение $\Delta F(R)$ поверхностных комплексов железа(II) на сорбентах с функциональными группами FS выше, чем на сорбентах с функциональными группами Fz (рис. 6).

Концентрация гидроксиламина в растворе в диапазоне 0.005–0.1 М не влияет на степень извлечения железа(II) и интенсивность окраски его поверхностных комплексов.

Сорбционно-фотометрическое определение железа(II) с использованием сорбентов SiO_2 -ПГМГ-Fz, SiO_2 -ПГМГ-FS, Al_2O_3 -ПГМГ-Fz и Al_2O_3 -ПГМГ-FS. Образование интенсивно окрашенных поверхностных комплексов железа(II) с Fz и FS использовано при разработке методик сорбционно-фотометрического определения общего железа в виде железа(II).

Построение градуировочных зависимостей. В ряд градуированных пробирок с притертыми пробками емк. 20 мл вводят от 0.01 до 15 мкг Fe(II) в виде раствора в 0.1 М H_2SO_4 , 1 мл 0.1 М гидроксиламина, NaOH до pH 3.5 и деионированную воду до общего объема 10 мл. Далее вносят 0.1 г сорбента, пробирки закрывают пробками и перемешивают 10 мин. Сорбенты отделяют от раствора декантацией, переносят во фторопластовую кювету, убирают излишки воды фильтровальной бумагой и измеряют коэффициент диффузного

отражения при 560 нм для сорбентов с группами Fz и при 600 нм для сорбентов с группами FS.

Табл. 2

Метрологические характеристики методик сорбционно-фотометрического определения железа(II) приведены в табл. 2.

Избирательность сорбционно-фотометрического определения железа(II) изучали в бинарных системах, содержащих 0.05 мкг/мл железа(II) и от 0.05 до 50 мкг/мл других ионов металлов. Определению 0.5 мкг железа(II) на 0.1 г сорбентов при pH 3.5 не мешают (в кратных количествах): Ca(II), Mg(II), Sr(II), Al(III), Pb(II), Cd(II), Mn(II) (10^3), Zn(II) (10^2), Ni(II) (5), солевой фон 50 г/л по NaCl или Na₂SO₄. Мешающее влияние меди(II) до 10-кратных избытков устраняли маскированием 2%-ным раствором тиомочевины.

Методика определения железа в бутилированных питьевых водах с использованием сорбентов на основе Al₂O₃. В градуированные пробирки с притертыми пробками вводят 10 мл анализируемой воды, 1 мл 0.1 М NH₂OH·HCl, NaOH до pH 3.5. Далее вносят 0.1 г сорбента и перемешивают 10 мин. Сорбент отделяют от раствора декантацией, переносят во фторопластовую кювету, убирают излишки воды фильтровальной бумагой и измеряют коэффициент диффузного отражения при 560 нм для сорбентов с функциональными группами Fz и при 600 нм для сорбентов с функциональными группами FS. Содержание железа находят по градуировочным зависимостям. Результаты определения железа(II) в бутилированных питьевых водах приведены в табл. 3. Правильность полученных результатов подтверждена методом введено – найдено.

Табл. 3

Методика определения железа(II) в алкогольных напитках с использованием сорбентов на основе SiO₂. Присутствие железа в алкогольных напитках может приводить к их помутнению из-за образования осадков танатов железа(II) и меди(II). Содержание железа в коньячных напитках 0.4–1.0 мг/л придает ему зелено-оливковый оттенок, а при содержаниях более 1 мг/л – черный [24]. Железо является одним из нормируемых

компонентов в спиртных напитках и согласно ГОСТ Р 33281-2015 и ГОСТ Р 51145-98 его содержание в виски и коньяках не должно превышать 1 мг/л [25, 26].

Подготовку 25 мл образцов виски или коньяка к анализу проводят методом сухой минерализации в соответствии с требованиями ГОСТ 26929-94 [27]. После проведения минерализации сухой остаток растворяют в 10 мл 2%-ной HNO_3 . Аликвоту раствора (2 мл) помещают в градуированную пробирку с притертой пробкой, добавляют 1 мл 0.1 М $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, 2 мл 10%-ного раствора тиомочевины, NaOH до pH 3.5 и воду до 10 мл. Вносят 0.1 г сорбента и далее поступают, как описано выше. Правильность полученных результатов сорбционно-фотометрического определения концентрации железа(II) проверена методом пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии в соответствии с рекомендациями [28]. Результаты определения железа(II) в алкогольных напитках приведены в табл. 4.

Разработанные методики сорбционно-фотометрического определения железа(II) позволяют получать правильные и воспроизводимые результаты (табл. 3 и 4). Как следует из приведенных данных в табл. 2 и 5, использование сорбентов на основе кремнезема с функциональными группами с Fz и FS позволяет в 10 раз снизить пределы обнаружения железа по сравнению с использованием сорбентов с функциональными группами батофенатролина [21], а использование в качестве матриц сорбентов кремнезема и оксида алюминия позволяет более чем в 2–5 раз снизить пределы обнаружения железа и в 2–3 раза расширить диапазон его определяемых содержаний, по сравнению с сорбентами на основе оксидов титана и циркония с функциональными группами Fz и FS [29, 30].

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (грант № 4.6343).

Подписи к рисункам

к статье Дидух С.Л. и др.

Рис. 1. Изотермы сорбции феррозина (1, 2) и ферена С (3, 4) на SiO_2 -ПГМГ (1, 3) и Al_2O_3 -ПГМГ (2, 4) при pH 5.5.

Рис. 2. Изотермы сорбции феррозина на SiO_2 -ПГМГ при pH 5.5: 1 – исходный SiO_2 -ПГМГ; 2 – SiO_2 -ПГМГ после 1-ой десорбции; 3 – SiO_2 -ПГМГ после 2-ой десорбции 2 М HCl.

Рис. 3. Степень извлечения железа(II) в зависимости от pH на SiO_2 -ПГМГ-Fz (1), SiO_2 -ПГМГ-FS (2), Al_2O_3 -ПГМГ-Fz (3) и Al_2O_3 -ПГМГ-FS (4): $c_{\text{Fe}} = 0.5$ мкг/мл, 0.1 г сорбента, $V = 10$ мл, 0.01 М NH_2OH .

Рис. 4. Метод сдвига равновесия для систем: железо(II) и SiO_2 -ПГМГ-Fz (а), железо(II) и SiO_2 -ПГМГ-FS (б): $c_{\text{Fe}} = 1$ мкг/0.1 г сорбента, 0.01 М NH_2OH , pH 3.5.

Рис. 5. Спектры диффузного отражения поверхностных комплексов железа(II) на Al_2O_3 -ПГМГ-Fz (а) и Al_2O_3 -ПГМГ-FS (б): $c_{\text{Fe(II)}}$, мкг/0.1 г сорбента: 0 (1), 0.5 (2), 1 (3), 2 (4), 5 (5); $V = 10$ мл; $c_{\text{реагент}} = 10$ мкмоль/г; pH 3.5; 0.01 М NH_2OH .

Рис. 6. Зависимости $\Delta F(R)$ поверхностных комплексов Fe(II) от pH на SiO_2 -ПГМГ-Fz (1), SiO_2 -ПГМГ-FS (2), Al_2O_3 -ПГМГ-Fz (3) и Al_2O_3 -ПГМГ-FS (4): $c_{\text{Fe}} = 2.0$ мкг/0.1 г сорбента (1, 2); $c_{\text{Fe}} = 1.5$ мкг/0.1 г сорбента (3, 4); $V = 10$ мл; 0.01 М NH_2OH .

Таблица 1. Десорбция феррозина и ферена С (%)

Десорбирующий раствор		SiO ₂ -ПГМГ-Fz	SiO ₂ -ПГМГ-FS	Al ₂ O ₃ -ПГМГ-Fz	Al ₂ O ₃ -ПГМГ-FS
1		20	8	19	8
NaCl,	5	41	33	42	33
c, г/л	10	66	55	67	53
	100	95	94	96	96
0.01		26	16	27	17
HCl,	0.1	63	44	63	45
c, М	1	91	88	93	90
	2	97	92	97	92

Таблица 2. Метрологические характеристики методик сорбционно-фотометрического определения железа(II) с использованием сорбентов с иммобилизованными феррозином и ференом С (0.1 г сорбента, V = 10 мл, n = 5, P = 0.95)

Сорбент	Уравнения градуировочной зависимости	ДОС*, мкг/0.1 г	Предел обнаружения, мкг/0.1 г	S _r **
SiO ₂ -ПГМГ-Fz	$\Delta F(R)=3.20 \cdot c_{Fe}$	0.03–5.0	0.005	0.07
SiO ₂ -ПГМГ-FS	$\Delta F(R)=3.57 \cdot c_{Fe}$	0.03–5.0	0.006	0.07
Al ₂ O ₃ -ПГМГ-Fz	$\Delta F(R)=1.25 \cdot c_{Fe}$	0.05–10.0	0.01	0.05
Al ₂ O ₃ -ПГМГ-FS	$\Delta F(R)=1.33 \cdot c_{Fe}$	0.05–10.0	0.01	0.05

* ДОС – диапазон определяемых содержаний

**При определении содержаний железа в 10 раз больше предела обнаружения.

Таблица 3. Сорбционно-фотометрическое определение железа(II) в питьевых и минеральных водах с использованием сорбентов на основе Al_2O_3 с иммобилизованными феррозином и ференом С (объем пробы 10 мл, $n = 5$, $P = 0.95$)

Образец воды	Введено, мкг	Найдено, мкг
Al_2O_3 -ПГМГ-Fz		
"Лель", природная питьевая вода	0	0.06 ± 0.01
	0.1	0.15 ± 0.02
	0.2	0.26 ± 0.01
"БонАква", питьевая вода	0	0.09 ± 0.01
	0.1	0.20 ± 0.02
	0.2	0.29 ± 0.01
Al_2O_3 -ПГМГ-FS		
"Байкал", минеральная природная питьевая вода	0	0.05 ± 0.01
	0.1	0.16 ± 0.02
	0.2	0.25 ± 0.01
"Боржоми", минеральная природная питьевая вода	0	0.36 ± 0.02
	0.1	0.47 ± 0.01
	0.2	0.56 ± 0.02

Таблица 4. Результаты (мг/л) определения железа(II) в алкогольных напитках с использованием сорбентов на основе SiO₂ с иммобилизованными феррозином и ференом С ($n = 5, P = 0.95$)

Образец, сорбент	Сорбционно- фотометрический метод	Атомно- абсорбционный метод
Виски "Jack Daniel's", SiO ₂ -ПГМГ-Fz	0.15 ± 0.02	0.16 ± 0.02
Коньяк "Арарат", SiO ₂ -ПГМГ-FS	0.34 ± 0.03	0.33 ± 0.02

Таблица 5. Метрологические характеристики методик сорбционно-фотометрического определения железа(II) с использованием сорбентов на основе неорганических оксидов с функциональными группами батофенантролина, феррозина и ферена С (0.1 г сорбента, V = 10 мл, $n = 5, P = 0.95$)

Сорбент	ДОС, мкг/0.1 г	Предел обнаружения, мкг/0.1 г	Сылка
SiO ₂ -ПГМГ-Batophen	0.06–6.0	0.02	[21]
Al ₂ O ₃ -ПГМГ-Batophen	0.2–8.0	0.05	[21]
ZrO ₂ -ПГМГ-Fz	0.1–4.0	0.006	[29]
TiO ₂ -ПГМГ-Fz	0.1–3.5	0.05	[30]
ZrO ₂ -ПГМГ-FS	0.1–4.0	0.015	[29]
TiO ₂ -ПГМГ-FS	0.1–4.0	0.04	[30]

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Niederer C., Fischer R., Purschel A., Stremmel W., Haussinger D.* Longterm survival in patients with hereditary hemochromatosis // *Gastroenterology*. 1996. V. 110. P. 1107.
2. СанПиН 2.1.4.559–96. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. Москва. 1996. 68 с.
3. ГН 2.1.5.1315-03 Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. Минздрав России. Москва. 2003. 74 с.
4. Директива 98/83/ЕС Совета Европейского союза о качестве воды, предназначенной для употребления людьми. 1998. 24 с.
5. *Золотов Ю.А., Цизин Г.И., Дмитриенко С.Г., Моросанова Е.И.* Сорбционное концентрирование микрокомпонентов из растворов. М.: Наука, 2007. С. 320.
6. *Цизин Г.И., Статкус М.А.* Сорбционное концентрирование микрокомпонентов в динамических условиях. М.: Ленинград, 2016. С. 480.
7. *Mitreva M., Dakova I., Karadjova I.* Iron(II) ion imprinted polymer for Fe(II)/Fe(III) speciation in wine // *Microchim. J.* 2017. V. 132. P. 238.
8. *Гавриленко Н.А., Мохова О.В.* Сорбционно-спектрофотометрическое определение железа(II, III) с использованием органических реагентов, иммобилизованных в полиметакрилатную матрицу // *Журн. аналит. химии*. 2008. Т. 63. №. 11. С. 1141.
Gavrilenko N.A., Mokhova O.V. Sorption-spectrophotometric determination of iron(II, III) with the use of organic reagents immobilized in a polymetacrylate matrix // *J. Analyt. Chem.* 2008. V. 63. № 11. P. 1038.
9. *Kumar S.A., Thakur N., Parab H.J., Pandey Sh.P., Shinde R.N., Pandey A.K., Kumar S.D., Reddy A.V.R.* A visual strip sensor for determination of iron // *Anal. Chim. Acta*. 2014. V. 851. P. 87.

10. *Kenawy I.M., Geragh B., El-Menshawey A.M., El-Asmy A.A.* Separation and preconcentration of Fe(III) from aqueous and nonaqueous media using 1-(3,4-dihydroxybenzylidene)-2-acetylpyridinium chloride hydrazine modified resin // *Canad. Chemic. Transactions*. 2013. V. 1. № 4. P. 338.
11. *Amin A.S., Gouda A.A.* Utility of solid-phase spectrophotometry for determination of dissolved iron(II) and iron(III) using 2,3-dichloro-6-(3-carboxy-2-hydroxy-1-naphthylazo)quinoxaline // *Talanta*. 2008. V. 76. №. 5. P. 1241.
12. *Pourreza N., Rastegarzadeh S., Reza Kiasat A., Yahyavi H.* Spectrophotometric determination of iron(II) after solid phase extraction of its 2,2'-bipyridine complex on silica gel-polyethylene glycol // *J. Spectroscop.* 2013. V. 2013. P. 1.
13. *Наджафова О.Ю., Дроздова М.В., Небесная Е.В., Ищенко В.Б.* Оптимизация и применение композитных покрытий на основе оксида кремния и поливинилсульфокислоты для сорбционно-спектрофотометрического определения фенантролинов железа(II) и цинка(II) // *Журн. аналит. химии*. 2007. Т. 62. №. 12. С. 1259.
Nadzhafova O.Yu., Drozdova M.V., Nebesnaya E.V., Ishchenk V.B. Optimization and use of composite coatings based on silicon oxide and polyvinylsulfonic acid for the adsorption-spectrophotometric determination of iron(II) and zinc(II) phenanthrolinates // *J. Analyt. Chem.* 2007. V. 62. № 12. P. 1136.
14. *Марченко З., Бальцежак М.* Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе: пер. с польского А.В. Гармаша. М.: БИНОМ, 2007. 711 с.
15. *Croot P.L., Hunter K.A.* Determination of Fe(II) and total iron in natural waters with 3-(2-pyridyl)-5,6-diphenyl-1,2,4-triazine (PDT) // *Anal. Chim. Acta*. 2000. V. 406. P. 289.
16. *Tsurubou S., Sakai T.* High-sensitivity extraction-spectrophotometric determination of iron with 3-(2-pyridyl)-5,6-diphenyl-1,2,4-triazine and tetrabromophenolphthalein ethyl ester // *Analyst*. 1984. V. 109. №. 11. P. 1397.

17. Nagahiro T., Uesugi K., Mehra M.C., Satake M. Spectrophotometric determination of iron (II) after separation by adsorption of its complex with 3-(4-phenyl-2-pyridyl)-5,6-diphenyl-1,2,4-triazine and tetraphenylborate on microcrystalline naphthalene // *Talanta*. 1984. V. 31. №. 12. P. 1112.
18. Chen Y., Ding C.M., Zhou T.Z., Qi D.Y. Organic solvent-soluble membrane filters for the preconcentration and spectrophotometric determination of iron(II) traces in water with Ferrozine // *Fresenius' J. Anal. Chem.* 1999. V. 363. №. 1. P. 119.
19. Fernández-de Córdova M.L., Ruíz-Medina A., Molina-Díaz A. Solid-phase spectrophotometric microdetermination of iron with ascorbic acid and ferrozine // *Fresenius' J. Anal. Chem.* 1997. V. 357. №. 1. P. 44.
20. Chen Y., Huang Y., Feng S., Yuan D. Solid phase extraction coupled with a liquid waveguide capillary cell for simultaneous redox speciation analysis of dissolved iron in estuarine and coastal waters // *Anal. Methods*. 2015. V. 7. P. 4971.
21. Лосев В.Н., Дидух С.Л., Трофимчук А.К. Сорбционно-фотометрическое определение железа с использованием сорбентов на основе неорганических оксидов с функциональными группами 4,7-дифенил-1,10-фенантролина // *Известия ВУЗов. Химия и Хим. технология*. 2009. Т. 52. №7. С. 32.
22. <http://www.msg.ameslab.gov/gamess/references.html> (25.08.2017)
23. Stauffer M.T., Weller W.E., Kubas K.R., Casoni K.A. Limiting reactants in chemical analysis: influences of metals and ligands on calibration curves and formation constants for selected iron-ligand chelates // *Stoichiometry and Research – The Importance of Quantity in Biomedicine*. 2012. P. 311.
24. Скурихин И.М. *Химия коньяка и бренди*. М.: ДеЛи Принт, 2005. 296 с .
25. ГОСТ Р 33281-2015. Виски. Технические условия. Москва. 2015. 8 с.
26. ГОСТ Р 51145-98. Спирты коньячные. Технические условия. Москва. 2009. 8 с.

27. ГОСТ 26929-94. Сырье и продукты пищевые. Подготовка проб. Минерализация для определения содержания токсичных элементов. Москва. 1994. 12 с.
28. Методические указания по атомно-абсорбционным методам определения токсичных элементов в пищевых продуктах и пищевом сырье. Москва. Государственный Комитет санэпидемиологического надзора Российской Федерации. 1992. 15 с.
29. *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, феррозином и ферен С // Аналитика и контроль. 2014. Т. 18. № 4. С. 430.
30. *Дидух С.Л.; Мухина А.Н.; Лосев В.Н.* Определение содержания железа(II) в питьевых водах сорбционно-фотометрическим методом с использованием сорбентов на основе диоксида титана, последовательно модифицированного полигексаметиленгуанидином, Ferrozine и Ferene S // Журн. Сибирского федерального университета. Серия "Химия". 2015. Т. 8. № 1. С. 35.

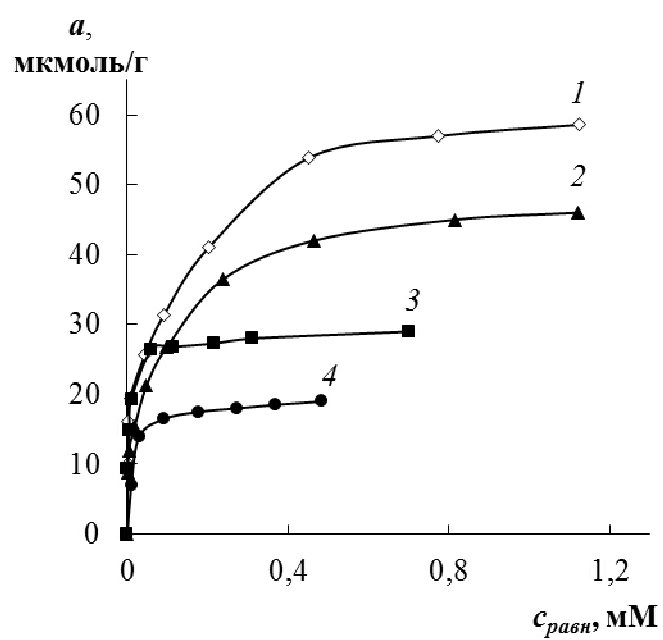


Рис. 1. Дидух С.Л. и др.

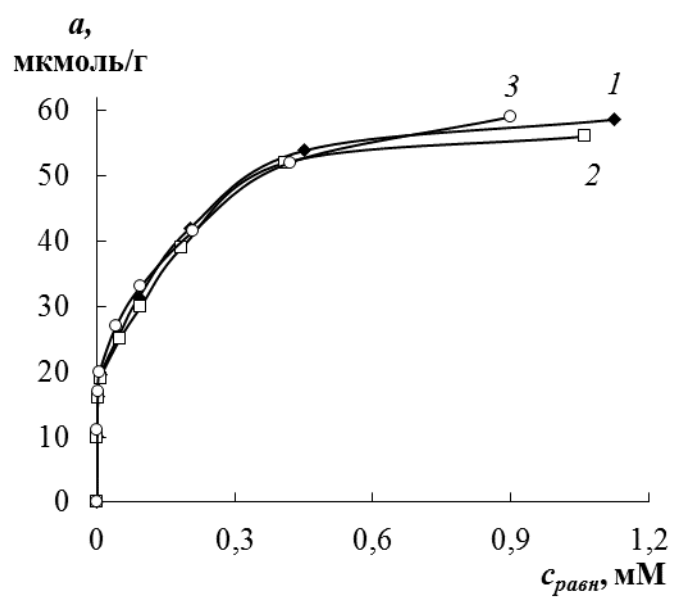


Рис. 2. Дидух С.Л. и др.

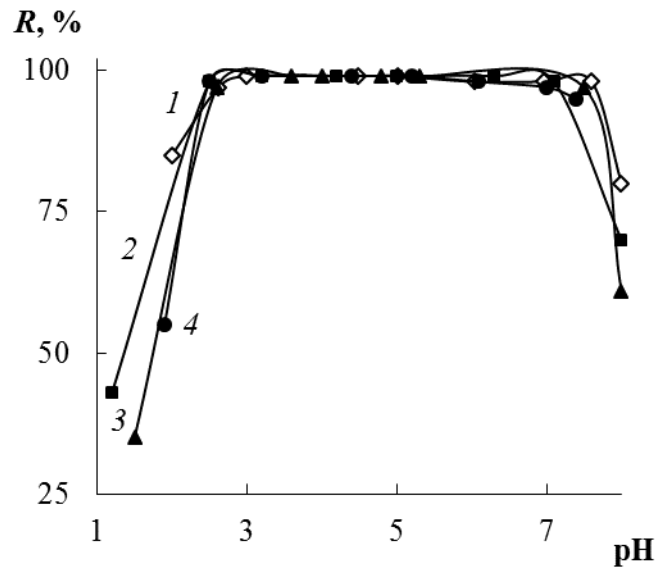


Рис. 3. Дидух С.Л. и др.

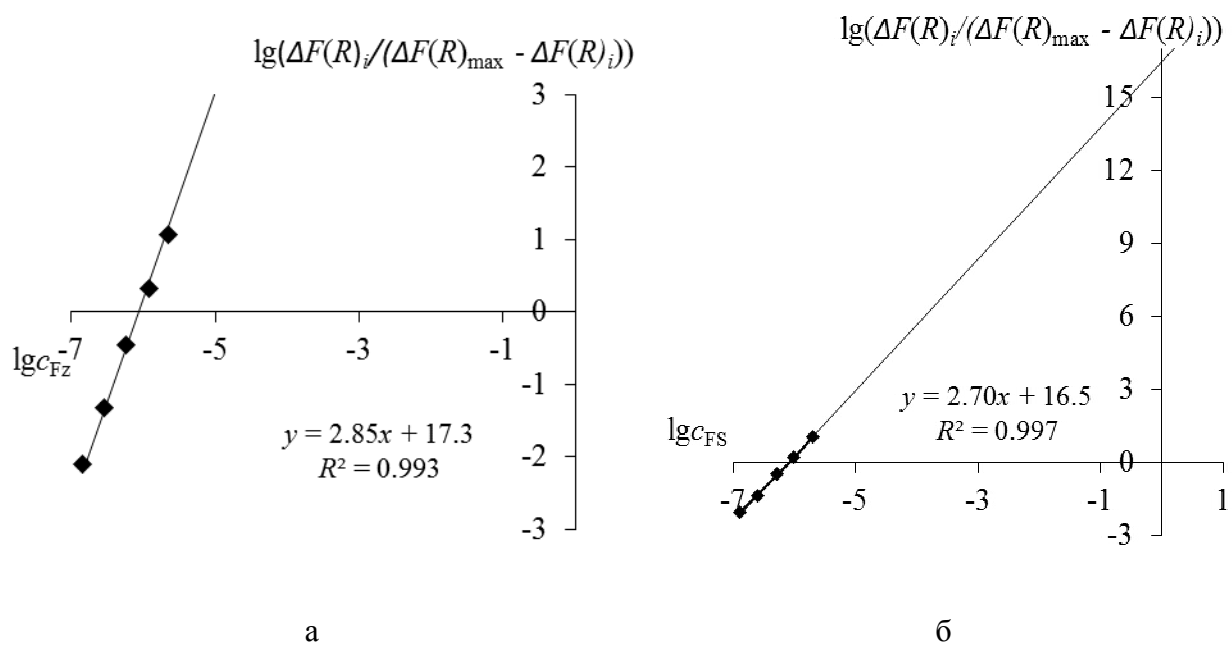


Рис. 4. Дидух С.Л. и др.

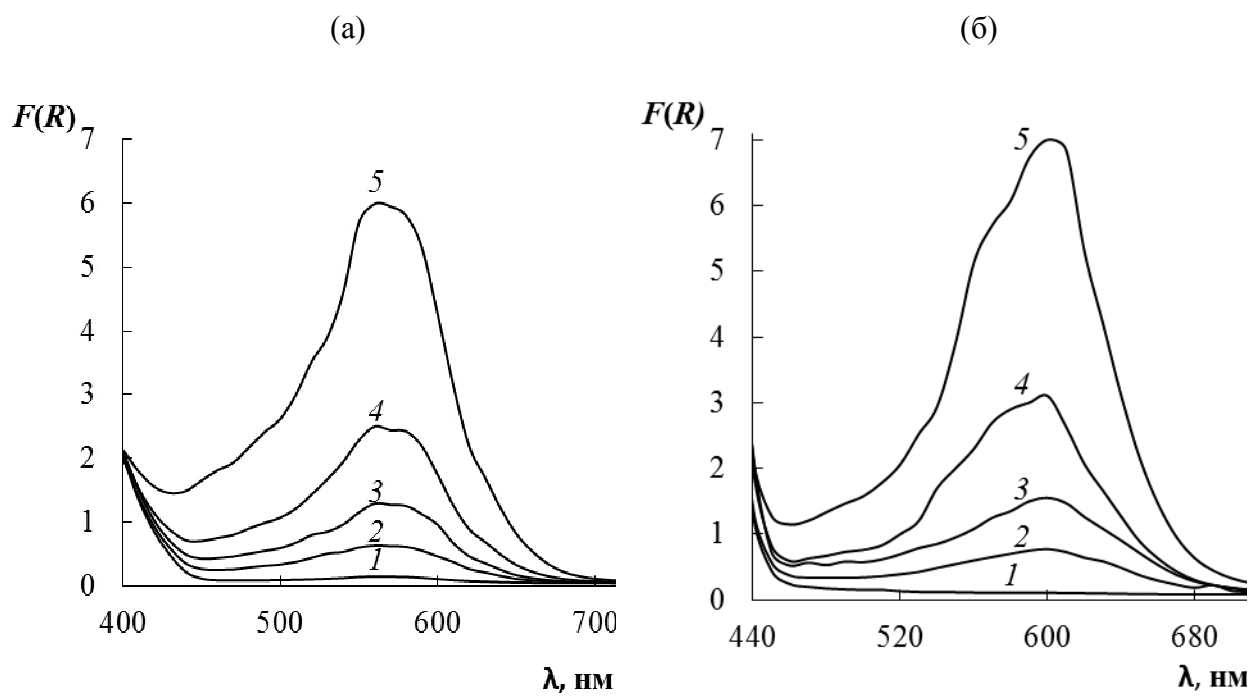


Рис .5. Дидух С.Л. и др.

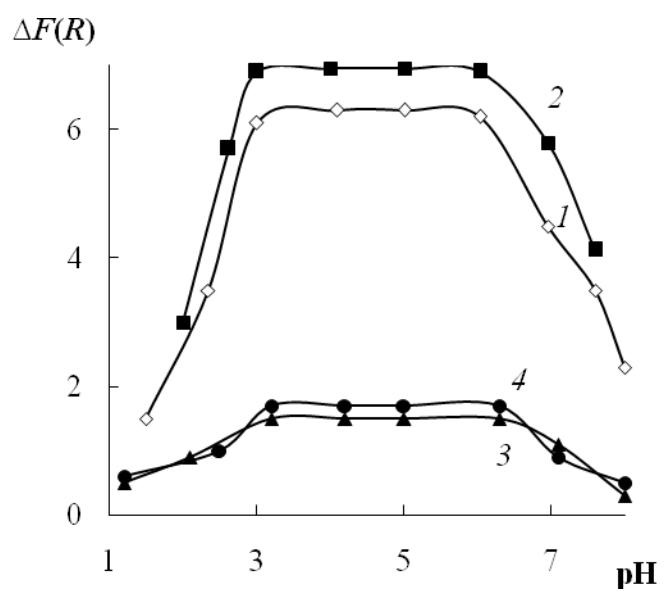


Рис. 6. Дидух С.Л. и др.