

УДК 543.42:546.72:504.5

<https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2025.78.033>

Юстина РЕДКЕВИЧ, Петро РИДЧУК, Роман ЛИТВИН, Олександр ТИМОШУК

N-[ФЕНІЛ(ПІРИДИН-2ІЛ)МЕТИЛІДЕН]ГІДРОКСИЛАМІН – РЕАГЕНТ ДЛЯ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ ФЕРУМУ

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна,
e-mail: oleksandr.tymoshuk@lnu.edu.ua*

Досліджено аналітичні властивості N-[феніл(піридин-2-іл)метиліден]гідроксиламіну як спектрофотометричного реагенту для визначення йонів заліза. З'ясовано, що у присутності Fe(II) утворюється інтенсивно забарвлений червоний комплекс з максимумом світлопоглинання за 528 нм, тоді як Fe(III) утворює жовтий комплекс з максимумом за 430 нм. Додавання відновника аскорбінової кислоти забезпечує визначення загального вмісту заліза. Максимальної оптичної густини досягається за pH 6,5.

Методами насичення та ізомлярних серій визначено стехіометрію комплексу Fe(II):реагент = 1:2 та розраховано умовну константу стійкості комплексу $\lg \beta = 11,1$. Вивчено вплив іонної сили середовища, типу відновника та pH на максимальний вихід забарвленої сполуки. Метод високо селективний до Fe(II) у присутності потенційно заважаючих іонів.

Методика відповідає закону Бера в діапазоні 2,0–30,0 мкмоль/л, характеризується високою чутливістю ($\epsilon = 1,80 \times 10^4$ л·моль⁻¹·см⁻¹) та досить низькою межею виявлення (0,80 мкмоль/л). Апробація методики на зразках ґрунтів підтвердила її ефективність для визначення феруму в реальних об'єктах без необхідності попереднього розділення або маскування супутніх компонентів.

Ключові слова: спектрофотометричне визначення, ферум, комплексоутворення, аналітичний реагент.

Вступ

Ферум є одним із найважливіших мікроелементів, що відіграють важливу роль у біологічних, екологічних і техногенних системах [1]. Його визначення у різних об'єктах навколишнього середовища, біоматеріалах і технологічних розчинах має надзвичайно важливе значення для забезпечення якості життя, контролю за станом довкілля й ефективного функціонування промислових процесів [2–6]. Серед численних аналітичних методів, які використовують для визначення йонів феруму, спектрофотометрія посідає провідне місце завдяки високій чутливості, простоті реалізації та доступності експериментального оснащення. У класичних підходах застосовують реактиви: сульфосаліцилову кислоту, тіоціанат, фенантролін, 2-гідрокси-1-нафталъдегідоксим, арсеназо III, пурпурин, ферозин, 2-(5-бром-2-піридилазо)-5-діетиламінофенол тощо [2–11]. Однак часто щоб аналізувати реальні об'єкти вони не достатньо задовольняють експериментатора або за чутливістю

(тіоціанатний і моносультфосаліцилатний метод), або за вибірковістю чи значним фоновим сигналом (головно методи з використанням азобарвників).

Сьогодні особливий інтерес викликають реагенти, здатні селективно утворювати забарвлені комплекси з іонами Fe^{2+} та Fe^{3+} , які б мали чіткі спектральні характеристики та давали змогу виконувати визначення без попереднього розділення форм елемента. Однією з таких перспективних сполук є N-[феніл(піридин-2іл)метиліден]гідроксиамін, який не поглинає електромагнітне випромінювання у видимій ділянці спектра та утворює з іонами $\text{Fe}(\text{II})$ стабільний забарвлений комплекс червоного кольору. Важливим аспектом дослідження є визначення оптимальних умов комплексоутворення, враховуючи кислотність середовища, вплив іонної сили, стійкість утвореного комплексу та можливий вплив супутніх іонів. Також в дослідженні приділено увагу впливу різних відновників на вихід забарвленої форми комплексу $\text{Fe}(\text{II})$, що дає змогу оцінити ефективність методики для визначення загального вмісту заліза в пробах з різним окисним складом.

Отже, дослідження, присвячене аналітичному застосуванню N-[феніл(піридин-2іл)метиліден]гідроксиаміну, має на меті розробку чутливого, точного та зручного у виконанні спектрофотометричного методу визначення йонів феруму. Актуальність цього підходу підтверджується потребами сучасного аналітичного контролю у хімічному, фармацевтичному, екологічному та агрохімічному аналізі.

Матеріали та методика експерименту

Спектрофотометричні дослідження проводили на спектрофотометрі ULAB 108UV з кроком сканування 2 нм [12]. Використовували кювети з товщиною поглинаючого шару $l = 1,0$ см. Кислотність середовища контролювали на рН-метрі рН-150 М з комбінованим скляним електродом. Необхідне значення рН з похибкою не більше 0,1 одиниці встановлювали з використанням розчинів HCl , NaOH , та універсальної буферної суміші. Вихідні розчини точної концентрації $n \times 10^{-2}$ моль/л одержували розчиненням точної наважки очищеного реактиву в етанолі. Робочі розчини реагенту концентрацій $n \times 10^{-3}$ – 10^{-4} моль/л готували розведенням аліквоти вихідного розчину в дистильованій воді. Усі використані у роботі реактиви були кваліфікації х.ч. або ч.д.а. Вихідні розчини йонів лужних і лужно-земельних металів одержували розчиненням точної наважки їхніх солей, розчини інших металів – розчиненням відповідного металу чистоти не менше 99,99% у мінеральній кислоті. Спектрофотометричні дослідження проводили відповідно до загальноприйнятих процедур [13, 14].

Результати досліджень та обговорення

Взаємодія йонів Fe^{2+} з N-[феніл(піридин-2іл)метиліден]гідроксиаміном

N-[феніл(піридин-2іл)метиліден]гідроксиамін (рис. 1) в твердому стані речовина білого кольору, добре розчинна у водних і спиртових середовищах. Вона не поглинає електромагнітне випромінювання у видимій ділянці спектра.

Додавання йонів Fe^{2+} до розчину N-[феніл(піридин-2іл)метиліден]гідроксиаміну призводить до утворення комплексної сполуки червоного кольору, а на спектрі світлопоглинання спостерігається максимум за 528 нм. Треба відзначити, що йони Fe^{3+} утворюють з N-[феніл(піридин-2іл)метиліден]гідроксиаміном комплексну сполуку жовтого кольору з максимумом світлопоглинання за 430 нм. Додавання як відновника аскорбінової кислоти до розчинів комплексу $\text{Fe}(\text{III})$ з N-

[феніл(піридин-2іл)метиліден]гідроксиламіном чи до розчинів Fe(III) з наступним додаванням реагенту призводить до утворення червоних розчинів, максимуми світлопоглинання яких ідентичні за якісними та кількісними характеристиками (рис. 2). Проте у випадку використання надлишку аскорбінової кислоти спостерігається її світлопоглинання в ультрафіолетовій ділянці спектра, адже аскорбінова кислота поглинає за максимуму 265 нм ($\epsilon = 1,4 \times 10^4 \text{ л} \times \text{моль}^{-1} \times \text{см}^{-1}$) [15].

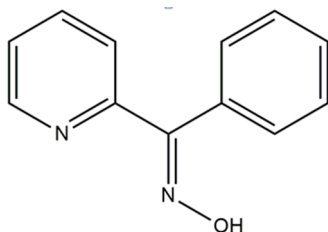


Рис. 1. Графічна формула N-[феніл(піридин-2іл)метиліден]гідроксиламін.

Fig. 1. Graphical formula of N-[phenyl(pyridin-2-yl)methylidene]hydroxylamine.

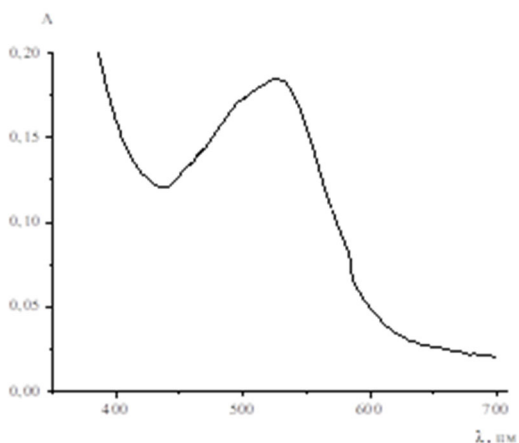


Рис. 2. Спектр світлопоглинання розчину N-[феніл(піридин-2іл)метиліден]гідроксиламін за наявності йонів Fe²⁺. Йони Fe(II) одержано попереднім відновленням Fe(III) аскорбіновою кислотою. ω (аскорбінової кислоти) = 0,2%, $C(\text{Reag}) = 4,0 \times 10^{-5}$ моль/л, $C(\text{Fe}^{2+}) = 1,0 \times 10^{-5}$ моль/л, pH = 6,0, $l = 1,0$ см.

Fig. 2. Absorption spectra of N-[phenyl(pyridin-2-yl)methylidene]hydroxylamine in the presence of Fe²⁺ ions. Fe(II) ions were obtained by preliminary reduction of Fe(III) with ascorbic acid. ω (ascorbic acid) = 0.2%, $C(\text{Reag}) = 4.0 \times 10^{-5}$ mol/l, $C(\text{Fe}^{2+}) = 1.0 \times 10^{-5}$ mol/l, pH = 6.0, $l = 1.0$ cm.

Вплив природи відновника на максимальний вихід забарвленої сполуки

Оскільки досліджуваний реагент можна буде використати для кількісного визначення Fe²⁺ (без додавання відновника) та для визначення загального вмісту

заліза (після додання відновника), проведено дослідження впливу природи відновника на максимальний вихід забарвленої сполуки. Як відновники досліджували розчини аскорбінової кислоти, гідроксиламіну, станум(II) хлориду та дрібнодисперсний порошок цинку. Найефективнішим відновником, який забезпечував максимальну оптичну густину, виявились розчини аскорбінової кислоти. З'ясовано, що аскорбінова кислота є надійним відновником не лише свіжовиготовлена, а й, принаймні, впродовж тижня з моменту одержання розчину. Використання гідроксиламіну не дає змоги забезпечити максимуму виходу забарвленої сполуки упродовж перших 30 хвилин. Взаємодія в системі з дрібнодисперсним цинком відбувається ще повільніше. Використовувати станум хлорид недоцільно внаслідок суттєвого гідролізу йонів стануму в умовах експерименту.

Вплив кислотності середовища на максимальний вихід забарвленої сполуки

Комплексна сполука Fe(II) з N-[феніл(піридин-2іл)метиліден]гідроксиламіном існує в широкому діапазоні кислотності середовища (рис.3). За pH 12 та вище у розчині утворюються звали, ймовірно через гідроліз іонів феруму. Максимум світлопоглинання комплексу ($\lambda = 528$ нм) не залежить від кислотності середовища. Максимальна оптична густина спостерігається за pH 5,5 – 7,0 і в цьому інтервалі мало залежить від концентрації йонів гідрогену, тому подальші дослідження проводили за pH 6,5.

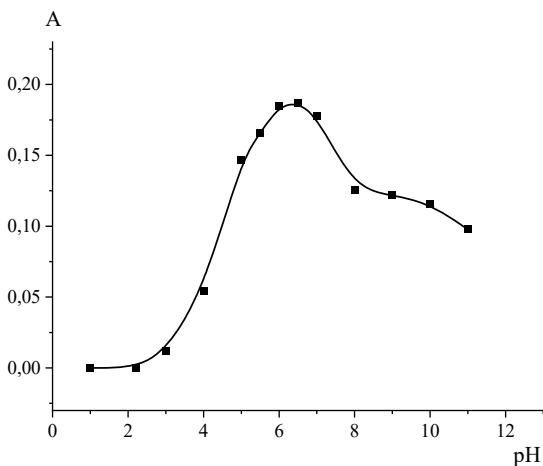


Рис. 3. Залежність оптичної густини комплексу Fe(II) – N-[феніл(піридин-2іл)метиліден]гідроксиламін від кислотності середовища.

$C(\text{Reag}) = 4,0 \times 10^{-5}$ моль/л, $C(\text{Fe}^{2+}) = 1,0 \times 10^{-5}$ моль/л, $\lambda = 528$ нм, $l = 1,0$ см.

Fig. 3. Dependence of absorbance of the Fe(II) – N-[phenyl(pyridin-2yl)methylidene]-hydroxylamine complex on the acidity of the solution. $C(\text{Reag}) = 4.0 \times 10^{-5}$ mol/l, $C(\text{Fe}^{2+}) = 1.0 \times 10^{-5}$ mol/l, $\lambda = 528$ nm, $l = 1.0$ cm.

Вплив іонної сили розчину на максимальний вихід забарвленої сполуки

Вплив іонної сили розчину на оптичну густину комплексу Fe(II) з N-[феніл(піридин-2іл)метиліден]гідроксиламіном досліджували з використанням фонових електролітів NaCl, NaNO₃ та Na₂SO₄. Зміна оптичної густини розчинів комплексу

Fe(II) з N-[феніл(піридин-2іл)метиліден]гідроксиламіном зі зміною концентрації фонового електроліту в межах від 0,005 до 2,0 моль/л не перевищувала 2 %, що відповідає допустимій похибці спектрофотометричного методу для паралельних вимірювань.

Визначення стехіометрії взаємодії йонів Fe^{2+} з N-[феніл(піридин-2іл)-метиліден]гідроксиламіном та стійкості комплексної сполуки

Визначення стехіометрії взаємодії йонів Fe^{2+} з N-[феніл(піридин-2іл)-метиліден]гідроксиламіном проводили методами насичення (рис. 4) та ізомолярних серій (рис. 5). У першому випадку концентрація йонів Fe^{2+} залишалась постійною ($C(Fe(II)) = 3,5 \times 10^{-5}$ моль/л), а концентрацію N-[феніл(піридин-2іл)метиліден]-гідроксиламіну змінювали (рис. 4). У другому випадку загальна (сумарна) молярна концентрація залишалась постійною ($C(заг) = 1,0 \times 10^{-4}$ моль/л), але змінювали співвідношення компонентів (рис. 5). Як видно з наведених залежностей, утворення сполуки N-[феніл(піридин-2іл)метиліден]гідроксиламіну з іонами Fe^{2+} відбувається за стехіометрії 2:1, що дає змогу запропонувати гіпотетичну формулу утвореного комплексу (рис.6).

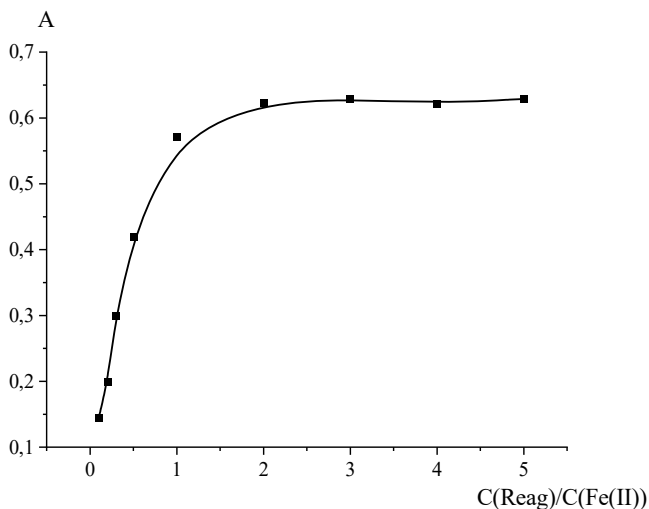


Рис. 4. Залежність оптичної густини комплексу Fe(II) – N-[феніл(піридин-2іл)метиліден]гідроксиламіну від співвідношення компонентів. Метод насичення, $C(Fe^{2+}) = 3,5 \times 10^{-5}$ моль/л, $\lambda = 528$ нм, pH = 6,5, $l = 1,0$ см.

Fig. 4. Dependence of absorbance of the Fe(II)-MBnTAN complex on the ratio of components. Equilibrium shift method, $C(Fe^{2+}) = 3.5 \times 10^{-5}$ mol/l, $\lambda = 528$ nm, pH = 6.5, $l = 1.0$ cm.

Аналіз даних методу ізомолярних серій дав змогу оцінити стійкість утвореного комплексу. Значення оптичної густини в точці перетину дотичних ($A' = 0,401$; рис. 5) відповідає нескінченно великій константі стійкості комплексу, а одержане значення $A = 0,354$ відповідає реальній константі стійкості. За цих умов загальні концентрації феруму та реагенту дорівнюють

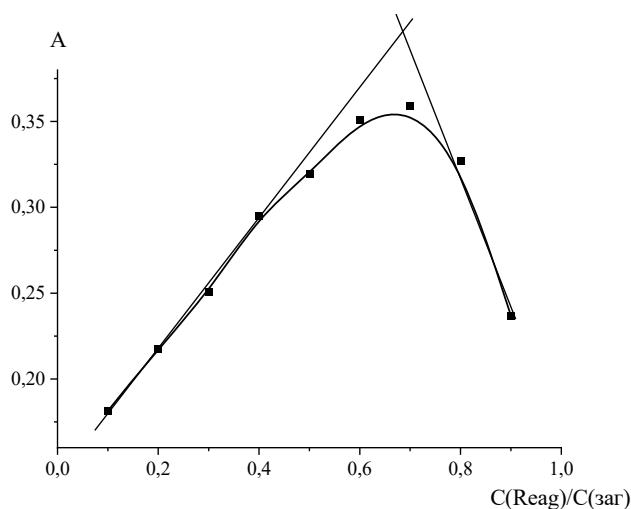


Рис. 5. Визначення співвідношення компонентів взаємодії в системі Fe(II) – N-[феніл(піридин-2іл)метиліден]гідроксиамін методом ізомольної серії.
C(зар) = $1,0 \times 10^{-4}$ моль/л, pH 6,5, l = 1,0 см, λ = 528 нм.

Fig. 5. Setting the ratio of the interaction in the system Fe(II) – N-[phenyl(pyridin-2-yl)methylidene]hydroxylamine by the method of continuous variations.
C(total) = $1.0 \cdot 10^{-4}$ mol/l, pH = 6.5, l = 1.0 cm, λ = 528 nm

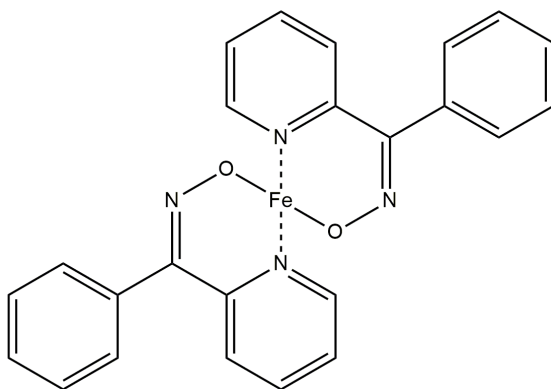


Рис. 6. Гіпотетична формула комплексу феруму з N-[феніл(піридин-2іл)метиліден]гідроксиаміном.

Fig. 6. Hypothetical formula of the complex of iron with N-[phenyl(pyridin-2-yl)methylidene]hydroxylamine.

$$C(\text{Fe}^{2+}) = 0,33 \times 1,0 \times \frac{10^{-4} \text{ моль}}{\text{л}} = 3,3 \times \frac{10^{-5} \text{ моль}}{\text{л}};$$

$$C(\text{Reag}) = 0,67 \times 1,0 \times \frac{10^{-4} \text{ моль}}{\text{л}} = 6,7 \times \frac{10^{-5} \text{ моль}}{\text{л}}.$$

Рівноважні концентрації комплексу, феруму та реагенту дорівнюють:

$$[\text{FeReag}_2] = C(\text{Fe}) \frac{A}{A'} = 3,3 \times 10^{-5} \text{ моль/л} \frac{0,354}{0,401} = 2,9 \times 10^{-5} \text{ моль/л};$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = C(\text{Fe}) \frac{A'-A}{A'} = 3,3 \times 10^{-5} \frac{\text{моль} \frac{0,401-0,354}{0,401}}{\text{л}} = 3,9 \times 10^{-6} \frac{\text{моль}}{\text{л}};$$

$$[\text{Reag}] = C(\text{Fe}) \frac{2 \times (A'-A)}{A'} = 3,3 \times 10^{-5} \text{ моль/л} \frac{2 \times (0,401-0,354)}{0,401} = 7,8 \times 10^{-6} \text{ моль/л}.$$

Розрахована умовна константа стійкості комплексу

$$\beta_{[\text{FeReag}_2]}^y = \frac{[\text{FeReag}_2]}{[\text{Fe}^{2+}][\text{Reag}]^2} = \frac{2,9 \times 10^{-5}}{3,9 \times 10^{-6} \times (7,8 \times 10^{-6})^2} = 1,2 \times 10^{11}; \lg \beta_{[\text{FeReag}_2]}^y = 11,1.$$

Взаємодія йонів супутніх елементів з N-[феніл(піридин-2іл)метиліден]гідроксиламіном

Іони Cu(I), Co(II), Pd(II), Ag(I), Ru(IV), Ir(IV), Rh(III) утворюють комплекси жовтого кольору (максимумом світлопоглинання в межах 385–425 нм). Іони Ni(II) та Mn(II) утворюють зависі або нерозчинні у водному розчині сполуки, які частково забарвлюють розчини у слабо-жовтий і рожевий колір, відповідно. Розведення цих розчинів призводить до зникнення забарвлення. Деякі йони платинових металів у нижчих ступенях окиснення, а саме Ru(II), Ir(II) та Rh(I) утворюють комплекси рожевого або червоного кольору (максимумом світлопоглинання 480–500 нм). Додавання до розчину N-[феніл(піридин-2іл)метиліден]гідроксиламіну йонів Cu(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II), Al(III), лужних та лужноземельних елементів не призводить до виникнення максимумів у видимій ділянці спектра, а їхні розчини залишаються безбарвними. Контрастність взаємодії йонів феруму(II) з N-[феніл(піридин-2іл)метиліден]гідроксиламіну порівняно з жовтими комплексами становить понад 100 нм. В реальних об'єктах, які містять платинові метали, вміст феруму зазвичай є вищим не менш ніж на 1–2 порядки. Отже, використання N-[феніл(піридин-2іл)метиліден]гідроксиламіну для визначення феруму в складних об'єктах дасть змогу провести кількісний аналіз без попереднього відокремлення або маскування супутніх елементів.

Методика визначення феруму з N-[феніл(піридин-2іл)метиліден]гідроксиламіном.

Для розчинів комплексу Fe(II) з N-[феніл(піридин-2іл)метиліден]гідроксиламіном виконувався закон Бера, що дало змогу одержати такі хіміко-метрологічні характеристики визначення феруму з цим реагентом:

- максимум світлопоглинання комплексної сполуки – 528 нм;
- ефективний молярний коефіцієнт, $\epsilon = 1,80 \times 10^4 \text{ л} \times \text{моль}^{-1} \times \text{см}^{-1}$;
- межі прямолінійної залежності, $C = 2,0 \div 30,0 \text{ мкмоль/л}$;
- рівняння прямої – $A = 0,014 + 0,18 C(\text{моль/л}) \times 10^5$;
- коефіцієнт кореляції – 0,9994;
- межа виявлення – 0,80 мкмоль/л.

Методика визначення

Аліквотний об'єм досліджуваного розчину, що містить ферум у межах 3 – 40 мкг переносять в мірну колбу об'ємом 25,0 мл. Додають 1,0 мл 5% розчину аскорбінової кислоти, 1,0 мл універсальної буферної суміші загальної концентрації 1,5 моль/л,

1,0 мл N-[феніл(піридин-2іл)метиліден]гідроксиламіну концентрації $1,25 \times 10^{-2}$ моль/л та дистильованої води до загального об'єму 22 мл. Розчин переносять в склянку та за допомогою розчинів HCl і NaOH на рН-метрі встановлюють рН 6,5. Розчин кількісно повертають в мірну колбу на 25,0 мл і доводять до мітки дистильованою водою. Повторно контролюють рН розчину та фотометрують у кюветі з товщиною поглинаючого шару 1,0 см за довжини хвилі $\lambda = 528$ нм. Вміст феруму визначають за калібрувальним графіком.

Таблиця 1

Спектрофотометричне визначення феруму з
N-[феніл(піридин-2іл)метиліден]гідроксиламіном в ґрунтах
(C(Reag) = $5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л, рН=6,5, $\lambda = 528$ нм, n = 3; P = 0,95)

Table 1

Spectrophotometric Determination of Iron Using
N-[phenyl(pyridin-2-yl)methylidene]hydroxylamine in Soil Samples
(C(Reag) = 5.0×10^{-4} mol/L, pH = 6.5, $\lambda = 528$ nm, n = 3; P = 0.95)

	Знайдено феруму, мг/кг	$\pm S \cdot t_a / \sqrt{n}$, мг/кг	S_r , %
Ґрунт 1 (польовий)	63,0	$62,8 \pm 0,6$	1,0
	62,5		
	62,8		
Ґрунт 2 (лісовий)	64,0	$63,6 \pm 0,4$	1,6
	63,6		
	63,2		
Ґрунт 3 (ставковий)	73,1	$72,8 \pm 1,7$	2,4
	73,3		
	72,0		
Ґрунт 4 (прибудинковий)	66,0	$66,2 \pm 0,8$	1,2
	66,6		
	66,1		

Апробація методики визначення феруму з N-[феніл(піридин-2іл)метиліден]гідроксиламіном

Розроблену методику було апробовано на реальних об'єктах – ґрунтах відібраних у с. Грабовиця Володимирського району, Волинської області (табл. 1). Ґрунти масою 0,5–1 кг відбирали у полі (ґрунт 1), лісі (ґрунт 2), поблизу ставка (ґрунт 3) та у подвір'ї житлового будинку (ґрунт 4). Попередня пробопідготовка полягала у відборі зразка з подальшим висушуванням ґрунту за температури 35 – 40°C упродовж години. З одержаного ґрунту відбирали точну наважку масою близько 5,0 г, переносили в конічну колбу, додавали 25 мл HCl концентрації 1,0 моль/л і струшували на ротаторі 3 години. Одержаний розчин відфільтровували, а фільтрат переносили в мірну колбу на 100,0 мл, доводили до мітки дистильованою водою. Пряме визначення неможливе через утворення при рН 6,5 зависів гуамінових кислот. Тому аліквотну частину 5,0 мл переносили в хімічну склянку, додавали приблизно 15–20 мл дистильованої води і невеликими порціями концентровану $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ та випаровували розчин до сухого залишку з розкладом нітрозильних

сполук. Після розчинення сухого залишку проведено аналіз за методикою описаною вище, а його результати наведено в табл.1.

Висновки

Проведені дослідження демонструють високу ефективність N-[феніл(піридин-2іл)метиліден]гідроксиламіну як органічного реагенту для спектрофотометричного визначення йонів феруму(II). Утворення червоного комплексу з максимумом світлопоглинання при 528 нм дає змогу застосовувати реагент для визначення Fe^{2+} та загального вмісту заліза після попереднього відновлення Fe^{3+} до Fe^{2+} . Найбільш ефективним і стабільним у часі відновником виявилася аскорбінова кислота, що забезпечує максимальний вихід забарвленого комплексу. Комплексна сполука $\text{Fe}(\text{II})$ з досліджуваним реагентом характеризується високою стабільністю та зберігає свої спектральні характеристики в широкому інтервалі кислотності, з оптимальним значенням рН 6,5. З'ясовано, що зміна йонної сили середовища практично не впливає на інтенсивність сигналу, що підвищує відтворюваність результатів у різних зразках. Дослідження стехіометрії комплексоутворення підтвердили співвідношення Fe^{2+} :реагент = 1:2, а обчислена умовна константа стійкості свідчить про достатню стабільність утвореної сполуки. Аналіз спектрів комплексів інших йонів продемонстрував високу селективність методу, оскільки більшість потенційно заважаючих йонів або не реагують з реагентом, або утворюють комплекси з іншим спектральним максимумом. Закон Бера виконується в широкому діапазоні концентрацій, що разом із високим молярним коефіцієнтом світлопоглинання та низькою межею виявлення забезпечує високу чутливість методу. Знайдене значення молярного коефіцієнта світлопоглинання $1,8 \times 10^4 \text{ л} \times \text{моль}^{-1} \times \text{см}^{-1}$ є вищим порівняно з моносульфосаліцилатом $\text{Fe}(\text{III})$ ($1,8 \times 10^3 \text{ л} \times \text{моль}^{-1} \times \text{см}^{-1}$), трисульфосаліцилатом $\text{Fe}(\text{III})$ ($5,8 \times 10^3 \text{ л} \times \text{моль}^{-1} \times \text{см}^{-1}$), та 1,10-фенонтроліатом $\text{Fe}(\text{II})$ ($1,1 \times 10^4 \text{ л} \times \text{моль}^{-1} \times \text{см}^{-1}$) [11], що свідчить про вищу чутливість N-[феніл(піридин-2іл)метиліден]гідроксиламіну як нового аналітичного реагенту. Розроблена методика не поступається за хіміко-метрологічними характеристиками «класичним» аналітичним методикам визначення феруму [10–11] та була апробована на реальних ґрунтових зразках і продемонструвала високу точність, достовірність і придатність для використання в аналітичному та екологічному моніторингу. Отже, спектрофотометричне визначення заліза з використанням N-[феніл(піридин-2іл)метиліден]гідроксиламіну є перспективним напрямом у сучасному аналітичному контролі, особливо для аналізу складних об'єктів без потреби в складній пробопідготовці.

Подяка

Автори вдячні Simons Foundation за фінансову підтримку (SFI-PD-Ukraine-00014574).

ЛІТЕРАТУРА

1. National Primary Drinking Water Regulations. Kidney. 2009. Vol. 2(4). P. 0-07. <https://www.epa.gov/ground-water-and-drinking-water/national-primary-drinking-water-regulations>.

2. *Mulaudzi L. V., J. F. van Staden, Stefan R. I.* On-line determination of iron(II) and iron(III) using a spectrophotometric sequential injection system. *Analytica Chimica Acta*. 2002. Vol. 467. P. 35–49. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(02\)00128-9](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(02)00128-9).
3. *Pons C., Forteza R., Rangel A. O. S. S., Cerdà V.* The application of multicommuted flow techniques to the determination of iron. *Trends Anal. Chem.* 2006. Vol. 25. P. 583–588. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2006.04.002>.
4. *Kozak J., Gutowski J., Kozak M., Wieczorek M., Kościelniak P.* New method for simultaneous determination of Fe(II) and Fe(III) in water using flow injection technique. *Anal. Chim. Acta*. 2010. Vol. 668. P. 8–12. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2010.02.002>.
5. *Fei Cheng, Taiming Zhang, Tao Sun, Yujie Wang, Can Zhou, Hongqiu Zhu, Yonggang Li.* A simple, sensitive and selective spectrophotometric method for determining iron in water samples. *Microchem. J.* 2021. Vol. 65. P. 106154. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106154>.
6. *Kholboyeva M. B., Smanova Z. A., Madatov U. A., Rakhimov S. B., Orzikulov B.T., Nomozov Abror Karim ugli, Uralova M.R.* Determination of Fe(III) ion with a novel, highly efficient immobilized nitroso R-salt in a polymer matrix. *Chem. Rev. Lett.* 2025. Vol. 8. P. 448–459. <https://doi.org/10.22034/crl.2025.496212.1505>.
7. *Nurchi V.M., Cappai, R., Spano, N., Sanna, G.* A Friendly Complexing Agent for Spectrophotometric Determination of Total Iron. *Molecules*. 2021. Vol. 26. P. 3071. <https://doi.org/10.3390/molecules26113071>.
8. *Smith Gideon L., Reutovich Aliaksandra A., Srivastava Ayush K., Reichard Ruth E., Welsh Cass H., Melman Artem, Bou-Abdallah Fadi.* Complexation of ferrous ions by ferrozine, 2,2'-bipyridine and 1,10-phenanthroline: Implication for the quantification of iron in biological systems. *J. Inorg. Biochem.* 2021. Vol. 220. P. 111460. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2021.111460>.
9. *Huang Wenjuan, Hall Steven J.* Optimized high-throughput methods for quantifying iron biogeochemical dynamics in soil. *Geoderma*. 2017. Vol. 306. P. 67–72. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2017.07.013>.
10. *Marczenko Z., Freiser H.* Spectrophotometric Determination of Trace Elements. *Critical Rev. Anal. Chem.* 1981. Vol. 11(3). P. 195–260. <https://doi.org/10.1080/10408348108542732>.
11. *Marczenko Z., Balcerzak, M.* Separation, Preconcentration and Spectrophotometry in Inorganic Analysis. Amsterdam: Elsevier, 2001. 528 p.
12. *Lozynska L., Patsay I.* Software upgrade of spectrophotometer ULAB-108UV. *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2013. Issue 54(1). P. 209–214.
13. *Tupys A. M.* Spectrophotometry of 1-(5-benzylthiazol-2-yl)azonaphthalen-2-ol compounds with transition metal ions and their application in the analysis. Candidate of Chemical Sciences. Thesis (Analyt. Chem.), State higher educational establishment «Uzhgorod national university», Uzhgorod, 2017. 228 p. (in Ukrainian)
14. *Fedyshyn O. S.* Derivatives of 1-(5-benzylthiazol-2-yl)azonaphthalen-2-ol and some azolidones in spectrophotometric and polarographic analysis. PhD Thesis (Chem.), Ivan Franko National Univ. Lviv. 2023. 294 p. (in Ukrainian).
15. *Witmer J.R., Townsend D.M., Jeitner T.M.* A Simple and Accurate Spectrophotometric Method to Measure Supra-Physiological Levels of Ascorbate in Plasma. *Redox Biol.* 2016. Vol. 8. P. 359–365. <https://doi.org/10.1016/j.redox.2016.02.004>.

SUMMARY

Yustyna REDKEVYCH, Petro RYDCHUK, Roman LYTVYN, Oleksandr TYMOSHUK

N-[PHENYL(PYRIDIN-2-YL)METHYLIDENE]HYDROXYLAMINE – A REAGENT FOR SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF IRON

Ivan Franko Lviv National University,
Kyryla and Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: oleksandr.tymoshuk@lnu.edu.ua

This study investigates the spectrophotometric properties of N-[phenyl(pyridin-2-yl)methylene]hydroxylamine as a novel analytical reagent for the quantitative determination of iron ions in aqueous solutions. In its solid state, the compound is a white crystalline substance, readily soluble in both aqueous and alcoholic media, and does not exhibit absorption in the visible region of the electromagnetic spectrum. Upon interaction with Fe^{2+} ions, the reagent forms a red-colored complex, which displays a distinct absorption maximum at 528 nm. In contrast, Fe^{3+} ions form a yellow complex with a maximum at 430 nm. The addition of ascorbic acid as a reducing agent to Fe(III) solutions containing the reagent, or to Fe(III) solutions followed by reagent addition, results in the formation of red-colored complexes identical in both spectral and quantitative characteristics to those of the Fe(II) complex.

Given the reagent's ability to selectively interact with Fe(II), the study explores its use for determining both Fe(II) directly and total iron after reduction. Among various tested reductants (ascorbic acid, hydroxylamine, zinc powder, and stannous chloride), ascorbic acid demonstrated the highest effectiveness and stability over time, making it the optimal choice. Hydroxylamine and zinc required prolonged interaction times, and the use of stannous chloride was hindered by hydrolysis under experimental conditions.

The complex exhibits stability over a wide pH range. Maximum absorbance is achieved in the pH range 5.5–7.0, with pH 6.5 chosen as optimal for further studies. The absorption maximum at 528 nm remains constant regardless of pH. The effect of ionic strength was assessed using NaCl, NaNO_3 , and Na_2SO_4 at concentrations from 0.005 to 2.0 mol/L. Absorbance fluctuations within this range were below 2%, indicating negligible impact of ionic strength on complex formation.

The stoichiometry of the Fe(II)–reagent complex was established using the methods of continuous variations and mole-ratio, showing a 1:2 (metal:ligand) ratio. Based on this, a tentative structure of the complex is proposed. The conditional stability constant of the complex was calculated.

Studies revealed that Cu(I), Co(II), Pd(II), Ag(I), Ru(IV), Ir(IV), and Rh(III) form yellow complexes with absorption maxima in the range of 385–425 nm, while Ni(II) and Mn(II) form poorly soluble precipitates. Some lower oxidation states of platinum-group metals such as Ru(II), Ir(II), and Rh(I) form pink to red complexes absorbing at 480–500 nm. However, Cu(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II), Al(III), and alkaline/alkaline-earth metals do not react with the reagent and their solutions remain colorless. Given the strong spectral contrast ($\Delta\lambda > 100$ nm) between the Fe(II) complex and potential interferences, the method allows for selective iron determination in complex matrices without separation or masking.

The complex obeys Beer's law in the concentration range of 2.0–30.0 $\mu\text{mol/L}$, with a molar absorptivity (ϵ) of $1.80 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, detection limit of 0.80 $\mu\text{mol/L}$, and correlation coefficient of 0.9994. The linear regression equation was $A = 0.014 + 0.18 \cdot C \times 10^3$.

The developed method was successfully applied to the determination of iron in real soil samples collected from different environments in Volyn region, Ukraine. After appropriate sample preparation including acid digestion and organic matter decomposition, the iron content was measured using the described spectrophotometric procedure. The results confirmed the method's accuracy, sensitivity, and applicability for real sample analysis.

Thus, N-[phenyl(pyridin-2-yl)methylene]hydroxylamine presents a highly selective and effective reagent for the spectrophotometric determination of iron in environmental and complex matrices, offering advantages of simplicity, reliability, and low detection limits.

Keywords: spectrophotometric determination, complex formation, iron, analytical reagent.

Стаття надійшла: 12.07.25.
Після доопрацювання: 05.08.25.
Прийнята до друку: 26.09.25.