

УДК 543.422.5

ОЦЕНКА ПРЕДЕЛА ОБНАРУЖЕНИЯ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА (II) ПО РЕАКЦИИ С ДИМЕДОНОМ

© 2003 О.И. Юрченко, А.А. Бугаевский, Т.А. Бланк

Определено оптимальное значение рН для обнаружения железа (II) по реакции с димедоном. Оценены частоты обнаружения ионов железа (II) димедоном и вспомогательные функции для графической проверки вида распределения вероятностей. Показано, что ансамбль точек удовлетворительно соответствует распределению Вейбулла. Рассчитан предел обнаружения ионов железа (II) димедоном.

β -Дикарбонильные соединения являются важным классом органических соединений, для которого изучены вопросы таутомерии, кислотности, реакционной способности и комплексообразования [1-3]. Циклические β -дикетоны проявляют все характерные свойства β -дикарбонильных соединений, но ввиду циклической структуры имеют и свои особенности [4]. Димедон (5,5-диметил-1,3-циклогександион) – представитель циклических β -дикетонов, и, как и линейные β -дикетоны, способен существовать как в кетонной, так и в енольной формах. Ранее нами изучены кислотно-основные равновесия димедона и найдено значение $pK_a = 5,24$ [5]. Предложено применять димедонаты металлов для стандартизации пламенно-эмиссионных и атомно-абсорбционных определений [6-8], а димедон — как реагент на альдегиды и ионы ртути (I) [9-11]. Цель данного исследования – оценка предела обнаружения ионов железа (II) по реакции с димедоном.

Ионы железа (II) образуют с димедоном осадок белого цвета. В этом случае концентрация ионов железа (II) больше 1 мг/мл. А если концентрация ионов железа (II) меньше 5 мкг/мл, то раствор окрашивается в малиновый цвет. Установлено [12], что димедон взаимодействует с ионами железа (II) в соотношении 2:1 ($FeDm_2$). Для исследований использовали димедон фирмы "Berlin-Chemie", очищенный трехкратной перекристаллизацией из метанола. Его чистоту контролировали по температуре плавления ($t_{пл.} = 141^{\circ}C$) и постоянству значений растворимости в воде ($S_0 = 4,69$ г/л). Кроме этого, чистоту реактивов определяли криометрическим методом на установке "Каскад-04" (измерения выполнены в ФГУП ВНИИ им. Д.И. Менделеева, г. Санкт-Петербург), а также хроматографически. При проведении экспериментальных исследований использовали насыщенный при комнатной температуре раствор димедона, 1 мл которого содержит 0,004 г димедона. Для создания рН от 2 до 3 использовали хлороводородную кислоту с концентрацией 0,1 моль/л, а от 3 до 5 – ацетатный буферный раствор. Для определения оптимального значения рН использовали модельные растворы с концентрацией ионов железа (II) больше 1 мг/мл, при которой образовывался осадок. Выход продукта контролировали гравиметрически. Наибольшую массу димедоната железа (II) получали при рН=4,00. При обнаружении ионов железа (II) рН можно варьировать в пределах $\pm 0,5$ от оптимального значения. Для оценки селективности определения ионов железа (II), по реакции с димедоном, нами исследовано влияние ряда ионов металлов: Ag(I), Pb(II), Bi(III), Cd(II), Al(III), Zn(II), Mn(II), Cu(II), Hg(I, II), Fe(III), Ca(II), Mg(II) (использовали водные растворы хлоридов, нитратов, сульфатов или карбонатов), а также солей мышьяковой кислоты и соединений Sn(II, IV). Установлено, что при концентрации мешающих компонентов, не превышающей 5 мг/мл, добавление раствора димедона не сопровождается визуальными эффектами.

Важнейшей метрологической характеристикой методики качественного анализа является предел обнаружения. При постепенном снижении концентрации компонента в веществе неизбежно достигается область неустойчивой реакции, где часть проб дает положительный результат, а часть – отрицательный. Протяженность этой области и распределение вероятностей в ней характеризуют метрологические возможности открытия компонента: чем уже область, тем ответ "да" и "нет" дает более определенную информацию о концентрации аналитического компонента. Статистическая модель, описывающая предел обнаружения, та же, что модель "доза – реакция", применяемая для описания действия

препарата. Допущение о применимости к модели закона Гаусса не всегда справедливо, так как разным типам методик качественного анализа могут соответствовать разные законы распределения. При обычных объемах эксперимента точность дискриминации моделей и оценки параметров остается сравнительно невысокой, так что затраты на строгую обработку мало оправданы. Для выбора закона распределения вероятностей, связанного с пределом обнаружения, и оценки параметров распределения, мы использовали графические методы, которые были предложены Бланком А.Б. [13] и Бугаевским А.А. [14]. Они достаточно быстрые, наглядные и удобные. Исследованы нормальное, логнормальное, экспоненциальное распределения и распределение Вейбулла, которые оказались удобными при использовании графических методов, хотя в дальнейшем необходимо сделать физическое обоснование.

Добавляя к исследуемым растворам насыщенный раствор димедона, определяли область неустойчивой реакции (по окрашиванию раствора или опалесценции). Чтобы эмпирическая частота $\hat{P}(C)$ являлась достаточно точной оценкой вероятности $P(C)$, необходимо проделать много наблюдений. Это связано с тем, что стандартное отклонение для оценки $\hat{P}(C)$ равно

$$\sigma(\hat{P}(C)) = \sqrt{P(C) \cdot [1 - P(C)] / N},$$

где N – число наблюдений для концентрации C . Как видно из формулы, наихудшей является точность оценки $\hat{P}(C)$, при $P(C) \rightarrow 0$ и $P(C) \rightarrow 1$, то есть на границе области неустойчивой реакции. Однако, поскольку края функции распределения наиболее чувствительны к его виду, именно в этой области полезно сосредоточить экспериментальные точки.

Для каждой исследуемой концентрации выполнено по 50 наблюдений (20 наблюдателей). Частоты обнаружения ионов железа (II) димедоном и вспомогательные функции для графической проверки вида распределения вероятностей представлены в табл. 1.

Таблица 1. Частоты обнаружения ионов железа (II) димедоном и вспомогательные функции для графической проверки вида распределения вероятностей (число наблюдений – 50)

i	C_i , мкг/ мл	$-\ln C_i$	Число обнару- жений	\hat{P}	$\ln \frac{1}{1 - \hat{P}}$	$\ln \ln \frac{1}{1 - \hat{P}}$	
1	4,40	5,43	7	0,14	0,15	-1,89	-1,08
2	4,50	5,40	11	0,22	0,25	-1,39	-0,77
3	4,60	5,38	20	0,40	0,51	-0,67	-0,25
4	4,70	5,36	29	0,58	0,87	-0,14	0,20
5	4,80	5,34	44	0,88	2,12	0,75	1,17

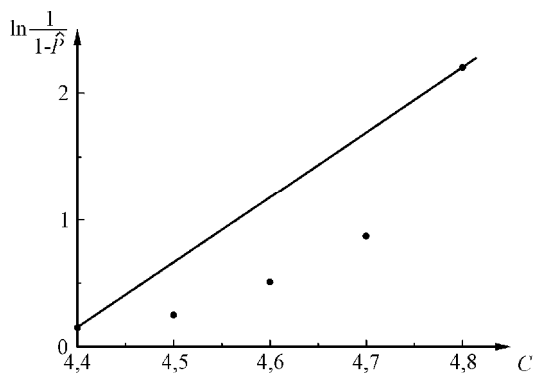


Рис. 1. Графическая проверка соответствия экспоненциальному распределению экспериментальных частот обнаружения ионов Fe(II) димедоном

На рис. 1-3 представлены линейаризованные графики, построенные по данным табл. 1.

Для приведенных аппроксимаций рассчитаны коэффициенты корреляций, которые соответственно равны: для экспоненциального распределения – 0,975; распределения Вейбулла – 0,994; нормального распределения – 0,991; логнормального распределения – 0,990.

Для трех видов распределения получены практически одинаковые коэффициенты корреляции. Поскольку для распределения Вейбулла значение коэффициента все же несколько выше, пределы обнаружения ионов железа (II) димедоном мы оценили для этого вида распределения:

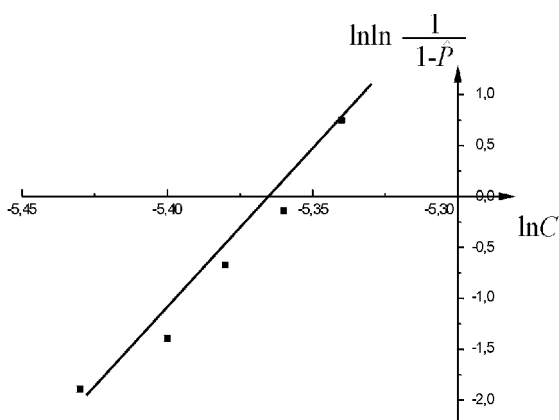


Рис. 2. Графическая проверка соответствия распределению Вейбулла экспериментальных частот обнаружения ионов Fe(II) димедоном

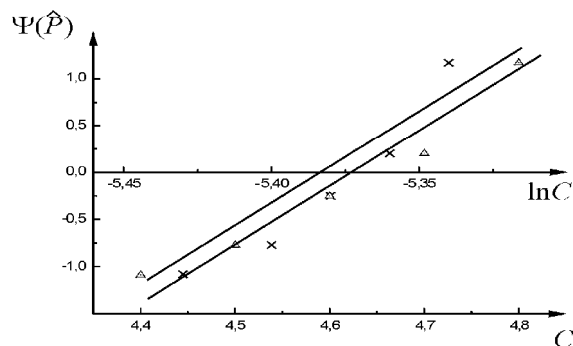


Рис. 3. Графическая проверка соответствия нормальному (Δ) и логнормальному (\times) распределению экспериментальных частот обнаружения ионов Fe(II) димедоном

$C_{\min}(P=0,95)=6,7$ мкг/мл; $C_{\min}(P=0,99)=7,7$ мкг/мл. Значение концентрации (C), соответствующей заданной вероятности P , рассчитывали по формуле: $P(C)=1 - \exp[-(c/b)^n]$, где n и b – параметры распределения. Полученные данные C_{\min} удовлетворительно согласуются с данными, полученными для реакции обнаружения ионов железа (II) с другими реагентами: α , α' – дипиридиллом, диметилглиоксимом, 2-нитрозо-1-нафтол-4-сульфокислотой, изонитрозобензоилметаном, фенил-2-пиридилкетоксимом, пиридин-2,4,6 – трикарбоновой кислотой [15]. Однако, обнаружению железа (II) с этими реагентами мешают медь, кобальт и никель, а серебро, свинец, цинк, марганец и хром снижают чувствительность обнаружений. Следует отметить, что приведенные в [15] значения C_{\min} получены другим способом.

Реакция обнаружения ионов железа (II) димедоном использована для качественного химического анализа при контроле чистоты реактивов, фармацевтических препаратов, монокристаллов, объектов окружающей среды.

Таким образом, димедон можно использовать как реагент не только на альдегиды и ионы ртути (I), но и в качестве реагента на ионы железа (II).

Литература

1. Нейланд О.Я. и др. Строение и таутомерные превращения β -дикетонильных соединений. Рига: Зинатне, 1977. 448 с
2. Строение, свойства и применение β -дикетонатов металлов. М.: Наука, 1982. 203 с.
3. β -Дикетонаты металлов. М.: Наука, 1978. 122 с.
4. Циклические β -дикетоны. Рига: Зинатне, 1961. 271 с.
5. Юрченко О.И., Юрченко Л.А. Вестн. Харьк. ун-та. 1998. Химия. № 2. С. 252-256.
6. Мельник В.В., Юрченко О.И. VI Всесоюз. совещан. "Комплексы с переносом заряда и ион-радикальные соли". Черногоровка. 1984. Тезисы докладов. С. 80.
7. Юрченко О.И., Филоненко Н.И., Рыбалко В.Г. Республ. семин. "Автоматические методы химического контроля в промышленности". Донецк. 1984. Тезисы докладов. С. 66.
8. Мельник В.В., Юрченко О.И., Юрченко Л.А. Вестн. Харьк. ун-та. 1985. Химия. № 275. С. 53-54.
9. Мельник В.В., Юрченко О.И., Юрченко Л.А. V Всесоюз. науч. конф. по аналит. химии орг. соедин. Москва. 1984. Тезисы докладов. С. 274.
10. Мельник В.В., Юрченко О.И., Юрченко Л.А. Республ. конф. по аналит. химии. Киев. 1985. Тезисы докладов. С. 156.

11. Duval M.C., Wadier C. *Compt. Rend.* 1955. V. № 240. 4. P. 433-435.
12. Юрченко О.И., Юрченко Л.А. Всеукраинская конф. по аналит. химии. – Харьков, 2000. Тезисы докладов. – С. 218.
13. Бланк А.Б. *Журн. аналит химии.* 1979. Т. 34. № 1. С. 5-9.
14. Бугаевский А.А., Кравченко М.С. *Журн. аналит. химии.* 1983. Т. 38. № 1. С. 17-21.
15. Файгель Ф., Ангер В. Капельный анализ неорганических веществ. Т.1.М.:Мир, 1976.390 с.

Поступила в редакцию 8 декабря 2003 г.

Kharkov University Bulletin. 2003. №596. Chemical Series. Issue 10(33). O.I. Yurchenko, A.A. Bugaevski, T.A. Blank. Evaluation of the detection limit of iron (II) using its reaction with dimedone.

Optimal pH value for detecting Fe(II) ions using their reaction with dimedone is evaluated. The frequencies of detection of Fe(II) ions together with auxiliary functions for graphical examination of probability distributions have been evaluated. The results obtained correspond to the Weibull distribution. The limit of detection of Fe(II) ions by dimedone is calculated.