



Uniwersytet
Gdański



Analiza śladowych zanieczyszczeń w środowisku



Katedra Analizy Środowiska

Instrukcja do ćwiczeń laboratoryjnych

Ćwiczenie 4

Zastosowanie spektrofotometrii (UV-VIS) do oznaczania
Fe(III) i Fe(II) w wodzie

Gdańsk, 2023



Analiza śladowych zanieczyszczeń w środowisku

Zastosowanie spektrofotometrii (UV-VIS) do oznaczania Fe(III) i Fe(II) w wodzie

1. Wprowadzenie

Żelazo należy do najczęstszych zanieczyszczeń wody ujmowanej na zaopatrzenie ludności, występując w znacznych ilościach, przede wszystkim w wodach podziemnych, do których przenika z warstw geologicznych. Wartości stężeń żelaza uznawane za optymalne z punktu widzenia jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi, zgodnie z przepisami prawnymi nie powinny przekraczać 200 $\mu\text{g/l}$ (0,2 mg/l). W Polsce stężenie żelaza przekracza tę wartość w ok. 70% ujęć wód podziemnych. Wysokie stężenie żelaza w wodach podziemnych, oprócz przenikania z warstw geologicznych, może także wynikać z ich zanieczyszczenia przez wody kopalniane, odcieki ze składowisk odpadów, zwłaszcza górniczych, ścieki przemysłowe z obiektów górniczych, kopalni węgla i rud żelaza w trakcie ich eksploatacji lub likwidacji, jak również ścieki z zakładów wzbogacania rud metali, zakładów chemicznych i innych instalacji przemysłowych, w których wykorzystywane są lub przerabiane materiały o znacznej zawartości żelaza. W uzdatnionej wodzie przesyłanej do odbiorców częstość przekroczeń wartości dozwolonej jest mniejsza, nadal jednak należy do najczęstszych nieprawidłowych zmian w jakości wody, zwłaszcza w małych wodociągach. W praktyce wzrost stężenia żelaza w wodzie przeznaczonej do spożycia może nastąpić również w trakcie jej uzdatniania i dystrybucji. Może do tego dojść np. podczas wykorzystywania soli żelaza jako koagulantów w procesie uzdatniania wody i następnie niewystarczającej ich eliminacji. Problemem o dużej skali jest ponadto przenikanie do wody żelaza z elementów konstrukcyjnych systemów dystrybucji, głównie produktów korozji niedostatecznie zabezpieczonych rur i zbiorników wykonanych ze stali i żeliwa, jak również żelaza uwolnionego z osadów zebranych w sieci wodociągowej, które nagromadziły się w wyniku niewystarczającego oczyszczenia wody ujmowanej ze związków żelaza.

Głównym powodem ustalenia wartości parametrycznej żelaza w przepisach prawnych na niskim poziomie – 200 $\mu\text{g/l}$ (0,2 mg/l) (rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 7 grudnia 2017 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi, Dz. U. poz. 2294) jest niekorzystny wpływ wyższych stężeń żelaza na stan techniczny sieci wodociągowej oraz na wskaźniki organoleptyczne wody – barwę, mętność, a także metaliczny smak wody, budzące zastrzeżenia konsumentów. Oznacza to w praktyce konieczność uzdatniania wody z większości



Analiza śladowych zanieczyszczeń w środowisku

Zastosowanie spektrofotometrii (UV-VIS) do oznaczania Fe(III) i Fe(II) w wodzie

ujęć podziemnych, wykorzystywanych na potrzeby mieszkańców oraz czuwanie nad tym, aby nie dochodziło do przenikania żelaza do wody w trakcie jej uzdatniania i dystrybucji.

Osiągane stężenia i forma występowania żelaza w wodach kształtowane są w dużej mierze przez warunki utleniająco-redukcyjne i wartości pH wody, zależnie od których żelazo może przyjmować drugi (Fe^{2+}) lub trzeci (Fe^{3+}) stopień utlenienia. W wodach podziemnych, jak również niektórych głębokich jeziorach i zbiornikach, w których panują warunki redukcyjne, charakteryzujące się niską zawartością tlenu rozpuszczonego, przeważa forma Fe^{2+} . Cechuje się ona znaczną rozpuszczalnością w wodzie, co pozwala na osiągnięcie wysokich wartości stężeń, którym w opisanych warunkach nie towarzyszy znaczny/wyraźny wzrost barwy ani mętności wody. W wodach o znacznym stopniu napowietrzenia, w tym w wodach powierzchniowych, dominują natomiast trudno rozpuszczalne w wodzie sole żelaza Fe^{3+} , odznaczające się charakterystycznym rdzawo-brunatnym zabarwieniem. Podwyższona zawartość żelaza w wodach powierzchniowych może wpływać na wzrost zużycia tlenu rozpuszczonego (nasilenie deficytu tlenu w wodzie) oraz zwiększać ilość zawiesin w wodzie w wyniku wytrącania się związków żelaza Fe^{3+} o niskiej rozpuszczalności, przyczyniając się zarazem do wzrostu mętności i barwy wody nawet przy relatywnie niewielkich stężeniach żelaza.

Sposób oznaczania żelaza jest uzależniony od zawartości żelaza w badanej próbce. Oznaczanie wagowe podobnie jak oznaczanie miareczkowe redoksymetryczne są preferowane w przypadku analizy materiału, w którym żelazo stanowi główny składnik. Do oznaczania bardzo małych zawartości żelaza stosuje się różne metody instrumentalne między innymi sposoby spektrofotometryczne. Przykładowo:

- Spektrofotometryczne oznaczanie żelaza metodą 1,10-fenantrolinową

Oznaczenie żelaza polega na redukcji Fe^{3+} do Fe^{2+} , po redukcji przeprowadza się żelazo w kompleks z 1,10-fenantroliną. Intensywność powstałego pomarańczowego zabarwienia jest proporcjonalna do zawartości żelaza w próbce, określa się ją spektrofotometrycznie przy długości fali 510 nm.

- Spektrofotometryczne oznaczanie Fe(III) metodą rodankową

Jony rodankowe (tiocyjnianowe) w niezbyt kwaśnym środowisku reagują z Fe(III) tworząc czerwono zabarwione kompleksy żelazowo-rodankowe ($\lambda = 480 \text{ nm}$). W wyniku stopniowej reakcji kompleksowania w roztworze mogą powstawać kompleksy $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$,



Analiza śladowych zanieczyszczeń w środowisku

Zastosowanie spektrofotometrii (UV-VIS) do oznaczania Fe(III) i Fe(II) w wodzie

$\text{Fe}(\text{SCN})_2^+$, aż do $\text{Fe}(\text{SCN})_6^{3-}$. Stężenia reagentów i pH środowiska decydują, które z kompleksów przeważają w roztworze. Metodą rodankową można oznaczać Fe(III) lub całkowitą zawartość żelaza, po wcześniejszym utlenieniu Fe(II).

2. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest spektrofotometryczne oznaczenie Fe(II) i Fe(III) w wodzie metodą krzywej kalibracyjnej.

3. Wykonanie ćwiczenia

3.1. Oznaczanie Fe(II) metodą 1,10-fenantrolinową

Przygotować roztwór soli żelaza (II) $\text{FeCl}_2 \times 4 \text{H}_2\text{O}$ w kolbie miarowej o objętości 500 ml, tak aby stężenie jonów Fe^{2+} w roztworze wodnym wynosiło 50 ppm. Przed przystąpieniem do ważenia soli żelaza (II) potwierdzić u prowadzącego poprawność obliczonej masy. Następnie do 6 czystych kolb miarowych o pojemności 50 cm^3 wprowadzić odpowiednie objętości wzorcowego roztworu Fe(II) o stężeniu 50 ppm tak aby uzyskać stężenie żelaza w kolbie kolejno: 0 ppm; 0,5 ppm; 1 ppm; 1,5 ppm; 2 ppm; 2,5 ppm. Przed wykonaniem roztworów do krzywej kalibracyjnej potwierdzić u prowadzącego poprawność obliczonych objętości. Kolejno do każdej kolby dodać 2,0 cm^3 10% roztworu chlorowodoru hydroksyloaminy, oraz 5,0 cm^3 10% cytrynianu sodu. Później dodać 5,0 cm^3 roztworu 1,10-fenantroliny (0,25% roztwór 1,10-fenantroliny w 0,1M HCl). Uzupełnić kolby wodą destylowaną do kreski i dokładnie wymieszać. Po upływie 10 minut zmierzyć absorbancję roztworów przy długości fali 500 nm używając roztworu bez dodatku żelaza jako ślepego próbkę.

Oznaczenie Fe^{2+} w badanej próbce

Badany roztwór o objętości 10,00 cm^3 wprowadzić do kolby o pojemności 50,00 cm^3 . Następnie dodać 2,0 cm^3 10 % roztworu chlorowodoru hydroksyloaminy oraz 5,0 cm^3 10% cytrynianu sodu. Następnie dodać 5,0 cm^3 roztworu 1,10-fenantroliny (0,25% roztwór 1,10-fenantroliny w 0,1M HCl). Uzupełnić kolby wodą do kreski i dokładnie wymieszać. Po upływie 10 minut zmierzyć absorbancję roztworu przy długości fali 500 nm.

3.2. Oznaczanie Fe(III) metodą rodankową



Analiza śladowych zanieczyszczeń w środowisku

Zastosowanie spektrofotometrii (UV-VIS) do oznaczania Fe(III) i Fe(II) w wodzie

Przygotować roztwór soli żelaza (III) $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \times 12 \text{H}_2\text{O}$ w kolbie miarowej o objętości 500 ml, tak aby stężenie jonów Fe^{3+} w roztworze wodnym wynosiło 0,6 mg/100ml. Przed przystąpieniem do ważenia soli żelaza (III) potwierdzić u prowadzącego poprawność obliczonej masy. Następnie do 7 kolb miarowych o pojemności 25 cm³ odmierzyć odpowiednie objętości roztworu wzorca Fe (III) o stężeniu 0,6 mg/100ml tak aby uzyskać stężenie żelaza w kolbie kolejno: 0 ppm; 0,5 ppm; 1 ppm; 1,5 ppm; 2 ppm; 2,5 ppm; 3 ppm. Przed wykonaniem roztworów do krzywej kalibracyjnej potwierdzić u prowadzącego poprawność obliczonych objętości. Kolejno do każdej kolbki dodać 1 cm³ 2M roztworu HNO_3 oraz 5 cm³ 20% roztworu KSCN. Wszystkie kolby uzupełnić wodą destylowaną do kreski. Zamknąć kolbę korkiem i starannie wymieszać odwracając dnem do góry kilkakrotnie. Odczytać absorbancję dla każdego roztworu przy długości fali (λ_{max}) równej 480 nm używając roztworu bez dodatku żelaza jako ślełą próbę.

Oznaczenie Fe^{3+} w badanej próbce

Do kolby miarowej o pojemności 25 cm³ odmierzyć 10 cm³ próbki wody otrzymanej do analizy, dodać 1 cm³ 2M roztworu HNO_3 oraz 5 cm³ 20% roztworu KSCN i uzupełnić wodą destylowaną do kreski. Zamknąć kolbę korkiem i starannie wymieszać odwracając dnem do góry kilkakrotnie. Odczytać absorbancję przy długości fali (λ_{max}) równej 480 nm.

4. Wykonanie sprawozdania

Na podstawie wykreślonych krzywych kalibracyjnych z wyników otrzymanych z pomiarów spektrofotometrycznych roztworów wzorcowych Fe(II) oraz Fe(III) obliczyć stężenie żelaza w badanych próbkach wody. Bazując na uzyskanych wartościach R^2 określić wiarygodność otrzymanych wartości. Sprawozdanie powinno składać się z następujących części:

- cel ćwiczenia,
- schemat doświadczenia,
- otrzymane wyniki,
- obliczenia,
- wnioski.

5. Zakres wymaganych wiadomości

- Ogólne informacje o żelazie jako zanieczyszczeniu wody,



Analiza śladowych zanieczyszczeń w środowisku

Zastosowanie spektrofotometrii (UV-VIS) do oznaczania Fe(III) i Fe(II) w wodzie

- spektrofotometria UV/VIS, zasada działania, budowa, podstawowe pojęcia i definicje,
- prawa absorpcji,
- analiza ilościowa metodą krzywej kalibracyjnej,
- analiza ilościowa pośrednia i bezpośrednia.

Literatura

1. Główny Inspektorat Sanitarny, Żelazo w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Znaczenie i zagrożenia dla bezpieczeństwa zdrowotnego. Postępowanie w przypadku podwyższonych wartości stężeń., Warszawa, 2018
2. WHO Guidelines on drinking water quality. 4 ed. incorporating the 1st addendum. WHO, Geneva, 2017. Iron in drinking water. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. WHO/SDE/WSH/03.04/08.
3. Stepnowski P., Synak E., Szafranek B., Kaczyński Z. Monitoring i analityka zanieczyszczeń w środowisku. Wydawnictwo Uniwersytetu Gdańskiego, Gdańsk 2010.
4. Stepnowski P., Synak E., Szafranek B., Kaczyński Z. Techniki separacyjne. Wydawnictwo Uniwersytetu Gdańskiego, Gdańsk 2010.