



UNIwersytet Gdański
Wydział Chemii

ANALIZA ŚLADOWYCH ZANIECZYSZCZEŃ ŚRODOWISKA I ROK OŚ II

Ćwiczenie 4

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

1. Wprowadzenie

Żelazo jest pospolitym składnikiem skorupy ziemskiej (5.08%). Występuje ono w postaci minerałów tlenkowych, siarczkowych oraz jako izomorficzna domieszka krzemianów. Dla przemysłu najcenniejszymi rudami są magnetyt Fe_3O_4 , hematyt Fe_2O_3 , limonit $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, syderyt FeCO_3 i piryt FeS_2 . Zawartość żelaza w glebach i jego rozmieszczenie jest bardzo zróżnicowane. Ilość żelaza w polskich glebach mieści się w zakresie od 0,8 do 1,8 %. Gleby ciężkie mogą zawierać niekiedy dwukrotnie więcej tego składnika niż gleby piaszczyste. Pierwiastek ten jest bardzo ruchliwy i w warunkach niesprzyjających szybko migruje w głąb profilu glebowego powodując obniżenie ilości form łatwo przyswajalnych dla roślin. Żelazo znajduje szerokie zastosowanie jako metal konstrukcyjny, a w postaci związków jako pigmenty, środki garbujące, katalizatory zaprawy w farbiarstwie, środki koagulujące, środki kondensujące w reakcjach chlorowania, w galwanotechnice, metalurgii i przy odsiarczaniu gazów. Związki i minerały żelaza oraz jego połączenia kompleksowe z substancjami organicznymi mają duże znaczenie w procesach glebotwórczych, w znacznym stopniu wpływają na zachowanie się innych pierwiastków, szczególnie śladowych. Niedobór

żelaza dla roślin nie jest związany najczęściej z jego rzeczywistym brakiem w glebach, ale z ograniczoną rozpuszczalnością związków żelaza.

Żelazo występuje we wszystkich wodach lądowych i morskich (stopień utlenienia +2 lub +3). Związki Fe^{2+} są łatwo rozpuszczalne w wodzie o $\text{pH} < 7$. W wodach powierzchniowych ulegają szybko utlenieniu i wytrącają się w postaci różnych tlenków. Związki żelaza Fe^{3+} w fazie rozpuszczonej utrzymują się w postaci połączeń kompleksowych. Tlenki żelaza w stanie koloidalnym odgrywają ważną rolę w procesach sorpcji i koagulacji innych substancji koloidalnych oraz jonów. Koloidalna zawiesina tlenków żelaza w wodzie katalizuje procesy utleniania, co jest powszechnie wykorzystywane przy oczyszczaniu ścieków. Zawartość żelaza w rzekach jest wyższa od jego zawartości w wodach morskich i najczęściej jest wynikiem ich zanieczyszczeń. W wodzie deszczowej zawartość żelaza występuje zazwyczaj w granicach kilkudziesięciu ppb (10-100 USA), w morzach np. Bałtyckim średnio 8.9 ppb, w rzekach polskich średnio 187 ppb.

Żelazo jako tzw. biopierwiastek odgrywa ważną rolę w organizmach żywych. W roślinach tworzy różne połączenia ze związkami organicznymi głównie typu porfiryn i białek dając związki o podstawowym znaczeniu w metabolizmie roślin. Fizjologiczna funkcja związków żelaza polega głównie na udziale w różnych reakcjach oksydacyjno- redukcyjnych związanych z takimi procesami jak oddychanie, fotosynteza przemiany związków azotowych. Obecność żelaza niezbędna jest do syntezy chlorofilu, a ściślej do metabolizmu RNA w chloroplastach. Żelazo występuje we wszystkich tkankach organizmów zwierzęcych w ilościach od kilkunastu do kilkuset ppm. W organizmie ludzkim znajduje się 3,5 - 4,5 g żelaza. Największa jego zawartość 60-70% przypada na hemoglobinę i mioglobinę. Poziom żelaza w poszczególnych tkankach i płynach ustroju człowieka zmienia się w zależności od wieku i stopnia zaopatrzenia organizmu w ten składnik pokarmowy. Najmniejszym wahaniom podlega zawartość żelaza w szpiku kostnym i uważana jest za dobry wskaźnik diagnostyczny. Pobieranie żelaza z pożywienia zależy w głównym stopniu od formy jego występowania. Stopień absorpcji tego metalu mieści się najczęściej w granicach 5-20% jego ogólnej zawartości w pożywieniu. Rola żelaza w organizmie jest prawie wyłącznie związana z procesami oddychania komórkowego. Jest ono składnikiem wielu ważnych białek, np. hemoglobiny czy mioglobiny, występuje również w centrach aktywnych licznych enzymów takich jak: katalaza, peroksydazy oraz cytochromy. Żelazo jest niezbędne dla organizmu jako składnik krwiotwórczy oraz do transportu i magazynowania tlenu. Zapotrzebowanie na żelazo jest zmienne i zależy między innymi od wieku, płci i stanu organizmu. Norma dobowego spożycia waha się w dość dużych granicach. U osób dorosłych: od 10 mg/dobę u mężczyzn, do

20 mg u kobiet, z zastrzeżeniem że w okresie ciąży i karmienia powinno to być ok. 30 mg/dobę. Niedobór spotyka się w stanach zwiększonego zapotrzebowania, zaburzeń wchłaniania lub zwiększonej utraty żelaza. W takim przypadku może wystąpić niedokrwistość.

Metody oznaczania żelaza w różnych roztworach i różnymi metodami są określane przy pomocy znormalizowanych przepisów analitycznych tzw. norm.

Sposób oznaczania żelaza jest uzależniony od zawartości żelaza w badanej próbce. Oznaczenie wagowe podobnie jak oznaczania 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.

2. Zasada oznaczania żelaza w wodzie

2.1. 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.

2.2. Spektrofotometryczne oznaczanie Fe(III) metodą rodankową

Jony rodankowe (tiocyjanianowe) 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 $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{SCN})_2^+$, 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). Oznaczeniu przeszkadzają aniony tworzące z Fe(III) trwałe kompleksy: fluorki, fosforany, cytryniany i szczawiany. Przeszkadzają również jony metali tworzące w warunkach reakcji barwne kompleksy (Co, Mo, Bi, Ti).

3. Wykonanie ćwiczenia

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

Do 6 starannie umytych kolb miarowych o pojemności 50 cm³ wprowadzić kolejno: 0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 i 2,5 ml wzorcowego roztworu soli żelaza (II) o stężeniu 50 ppm. Następnie do każdej kolby dodać 2,0 cm³ 10 % roztworu chlorowodoru hydroksyloaminy, oraz 5,0 cm³ 10% cytrynianu sodu. Później dodać 5,0 cm³ 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 roztworu przy długości fali 500 nm.

Oznaczenie Fe²⁺ w badanej próbce

Badany roztwór o objętości 10,00 cm³ wprowadzić do kolby o pojemności 50,00 cm³. Następnie dodać 2,0 cm³ 10 % roztworu chlorowodoru hydroksyloaminy oraz 5,0 cm³ 10% cytrynianu sodu. Następnie dodać 5,0 cm³ 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

Do 7 kolb miarowych o pojemności 25 cm³ odmierzyć następujące objętości roztworu wzorca Fe (III) o stężeniu 0,6 mg/100ml: 0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0. Następnie do każdej kolbki dodać 1 cm³ 2M roztworu HNO₃ 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 przy długości fali ($\lambda_{\max}$) równej 480 nm.

Oznaczenie Fe³⁺ w badanej próbce

Otrzymaną do analizy próbkę o nieznannej zawartości Fe³⁺ w kolbie o pojemności 100 cm³ Uzupełnić wodą destylowaną do kreski. Do kolby miarowej o pojemności 25 cm³ odmierzyć 10 cm³ próbki, dodać 1 cm³ 2M roztwór HNO₃ oraz 5 cm³ 20% roztwór KSCN i uzupełnić wodą destylowaną do kreski. Zamknąć kolbę korkiem i starannie wymieszać odwracając dnem do góry kilkakrotnie. Odczytać absorbancję przy długości fali ($\lambda_{\max}$) równej 480 nm.

Sprzęt:

kolbka miarowa o pojemności 100 cm ³ -	3 szt.
kolba miarowa o pojemności 25 cm ³ -	7 szt.
kolba miarowa o pojemności 50 cm ³ -	7 szt.
pipeta szklana o pojemności: 1 cm ³ -	4 szt.

5 cm ³	-	4 szt.
10 cm ³	-	2 szt.

Odczynniki:

- roztwór wzorca Fe³⁺ o stężeniu 0,6 mg/100ml,
- roztwór HNO₃ o stężeniu 2 mol/dm³,
- roztwór KSCN o stężeniu 20 %,
- roztwór soli żelaza (II) o stężeniu 50 ppm,
- 10 % roztwór chlorowodoru hydroksloaminy,
- 10% cytrynian sodu,
- roztwór 1,10-fenantroliny (0,25% roztwór 1,10-fenantroliny w 0,1M HCl).

4. Zakres wymaganych wiadomości

1. Spektrofotometria UV/VIS
2. Prawa absorpcji
3. Odstępstwa od praw absorpcji
4. Analiza ilościowa metodą krzywej kalibracyjnej
5. Analiza ilościowa pośrednia i bezpośrednia
6. Wybór analitycznej długości fali
7. Błędy w analizie absorpcyjnej
8. Możliwości i ograniczenia spektrofotometrycznej analizy ilościowej
9. Aparatura

5. Literatura

Szczepaniak W., *Metody instrumentalne w analizie chemicznej*. W-wa, PWN, 1996.
Minczewski J., Marczenko Z., *Chemia analityczna*. W-wa, PWN, 1976. tom 3.
Ewing G. W., *Metody instrumentalne w analizie chemicznej*. W-wa, PWN, 1980