

MAKSYMILIAN KRANZ

UAM Poznań

BOGUSŁAW MIECZYŚLAWSKI

WSP Bydgoszcz

PORÓWNANIE METODY RODANKOWEJ Z FENANTROLINOWĄ DO OZNACZANIA  
ŻELAZA W WODZIE

Z licznych metod oznaczania żelaza w wodzie dwie obecnie zasługują na uwagę. Jest to metoda fenantrolinowa i rodankowa, obydwie należą do metod optycznych z działu kolorymetrii. Opisy tych metod są najczęściej spotykane w literaturze /1,2,4,5, 7,8,9,10, 11,15/. Stosuje się je chętnie ze względu na ich dokładność czułość, szybkość i dużą prostotę w wykonywaniu oznaczeń.

Celem pracy jest porównanie, w której z wymienionych metod otrzymuje się dokładniejsze wyniki oraz szybciej i prościej można wykonać oznaczenia żelaza.

1. Część teoretyczna

1.1. Ogólne omówienie metod oznaczania żelaza w wodzie

Żelazo występujące w wodach przyrody zawarte jest w formie organicznej i nieorganicznej. Zawartość żelaza wpływa na smak i wygląd wody. Żelazo w wodach spotyka się najczęściej w postaci wodorowęglanu żelazowego  $\text{Fe}/\text{HCO}_3/2$ . Woda zawierająca dość dużo żelaza w tej postaci mętnieje po pewnym czasie, gdyż stykając się z powietrzem na skutek utleniania żelaza dwuwartościowego strąca się charakterystyczna osad wodorotlenku żelazowego. Żelazo  $\text{Fe}^{3+}$  występuje w formie koloidowej. Wydziela się jako  $\text{Fe}_2\text{O}_3/1/$ .

Ilość żelaza w wodach w przeliczeniu na  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  rzadko przewyższa kilkadziesiąt mg/l. Wyjątki stanowią wody zawierające dużo siarczanów. W przyrodzie zazwyczaj zawierają żelazo w formie jonowej  $\text{Fe}^{2+}$  i w ilościach wyższych niż  $\text{Fe}^{3+}$ . W przeliczeniu na  $\text{FeO}$  niekiedy dochodzi do kilkadziesiąt mg/l, a w wodach o dużej zawartości siarczanów do dziesiątek g/l. Związki żelaza dwuwartościowego w wodach przyrody są zmienne: jon  $\text{Fe}^{2+}$  szybko utlenia się i strąca się w postaci  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Oznaczenie  $\text{Fe}^{2+}$  ze względu na powyższą przyczynę, należy dokonać od razu po pobraniu próby ze źródła wody lub pobraną wodę przechowywać w specjalnym pojemniku, w którym jon  $\text{Fe}^{2+}$  jest stabilizowany. Oznaczenie żelaza w wodzie można wykonać różnymi metodami analitycznymi. Metody te nie różnią się zwykle pomiędzy sobą specyfiką chemiczną, różnią się natomiast skalą i techniką wykonania.

Metody stosowane w analizie podzielić można najogólniej na chemiczne i instrumentalne.

Pierwsze jako najstarsze, zwane klasycznymi, obejmują w zasadzie metody analizy wagowej oraz metody analizy miareczkowej czyli objętościowej.

Metody instrumentalne, zwane tak najogólniej dlatego, że do wykonania ich konieczny jest zawsze mniej lub bardziej skomplikowany przyrząd, wykorzystują do celów analitycznych zjawiska fizyczne lub fizykochemiczne i wielkości mierzone od stężenia oznaczonego składnika w próbce analizowanej.

Metody te można podzielić na bezpośrednie tj. takie, w których oznaczanie wykonuje się w próbce badanej i pośrednie, w których próbki badane wymagają wstępnej obróbki chemicznej. Podział ten nie jest ścisły. Są bowiem przypadki np. w analizie śladowej, że metoda bezpośrednia, jaką np. jest zwykle spektrografia emisyjna w związku z bardzo małym stężeniem, oznaczanie składnika w próbce wymaga wstępnego zagęszczenia go i staje się metodą pośrednią.

Mówiąc o metodach instrumentalnych należy wyodrębnić tzw. meto-

dy półautomatyczne oraz metody automatyczne.

Automatyzacja metod wynika z wielu przyczyn. Pierwsza, to konieczność przyspieszenia i uzyskania większej precyzji oznaczeń. Konstruuje się automatyczne aparaty do miareczkowania, do kolorymetrii i innych metod, w obsłudze których rola pracownika została ograniczona do przygotowania próbki i odczytania wyniku. W związku z wielkim rozwojem metod instrumentalnych spotykamy się często z przeciwstawieniem ich metodom chemicznym. Metody instrumentalne traktuje się jako nowoczesne, chemiczne jako klasyczne, ale już przestarzałe. Takie stawianie sprawy jest niesłuszne. Metody chemiczne cechuje ciągle jeszcze najlepsza dokładność. Są to wreszcie metody absolutne [2] w odróżnieniu od większości metod instrumentalnych, które są metodami porównawczymi. Wzorce, które są używane w analizie instrumentalnej, bada się z reguły metodami klasycznymi /wagowymi i miareczkowymi/. Liczne metody klasyczne, w pierwszym rzędzie metody miareczkowe, cechuje także szybkość, zapewniająca im wysoką użyteczność w przemyśle.

Umiejętne posługiwanie się metodami tak klasycznymi jak i instrumentalnymi, zapewnić może prawidłowe wykonanie różnych zadań analitycznych. Pozwala m.in. dokładnie oznaczyć zawartość żelaza w wodzie. Przy dużym stężeniu żelaza posługujemy się metodami klasycznymi.

## 1.2. Metody wagowe

Wagowe metody analizy odznaczają się dużą dokładnością około 1 % błędu względnego, lecz wymagają stosunkowo długiego czasu na wykonanie. Metody wagowe nazywamy także metodami grawimetrycznymi. Stosuje się je do oznaczania składników występujących w próbkach badanych w ilościach stosunkowo dużych.

### 1.2.1 Metoda strącania żelaza w postaci $Fe_2O_3$

Metoda ta polega na wytrącaniu żelaza  $Fe^{3+}$  z kwaśnego roztworu amoniakiem w postaci trudno rozpuszczalnego wodorotlenku żelazowego  $Fe(OH)_3$ , a właściwie uwodnionego tlenku  $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$  i wyprążaniu osadu do  $Fe_2O_3/2/$ .

#### 1.2.2. Metody strącania żelaza przy pomocy hydroksychinoliny

Żelazo  $Fe^{3+}$  wagowo można również oznaczyć strącając je przy pomocy 8 - hydroksychinoliny. Strąca się je w roztworze kwasu octowego w postaci ciemnozielonego osadu  $Fe/C_9H_6ON/3/4/$ .

#### 1.2.3. Metoda strącania żelaza przy pomocy kupferonu

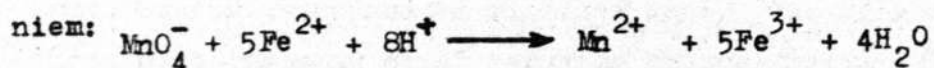
Żelazo  $Fe^{2+}$  z kupferonem daje w środowisku silnie kwaśnym, czerwono-brunatny osad kupferonianu żelazowego. Obecnie jednak kupferon wykorzystano do kolorymetrycznych oznaczeń. Zaniechano wykonywania wagowych oznaczeń z tym odczynnikiem /4/.

### 1.3. Metody miareczkowe

Następnymi metodami klasycznymi są metody miareczkowe, głównie oparte na reakcjach utleniania i redukcji.

#### 1.3.1. Manganometryczna

Nadmanganian potasowy, którego mianowany roztwór jest podstawą manganometrycznych metod oznaczania, należy do najsilniejszych utleniaczy spośród stosowanych w metodach okydymetrycznych. Nadmanganian utlenia jony  $Fe^{2+}$  w kwaśnym środowisku zgodnie z równaniem:

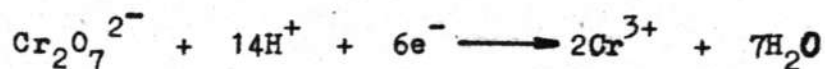


W środowisku kwasu siarkowego przebiega w sposób stechiometryczny. natomiast w roztworze kwasu solnego w wyniku pewnych reakcji pośrednich zachodzi częściowe utlenianie chlorków przez jony  $MnO_4^-/2/$ .



### 1.3.2. Chromianometryczna

Miareczkowanie wykonujemy przy pomocy roztworu dwuchromianu potasowego  $K_2Cr_2O_7$ . Dwuchromian redukuje się do zielonych jonów chromowych  $Cr^{3+}$ :



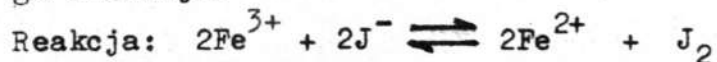
Dwuchromian potasowy jest słabszym utleniaczem od nadmanganianu, jednak przewyższa go pod niektórymi względami, przede wszystkim roztwory wodne  $K_2Cr_2O_7$  są bardzo trwałe. Miareczkowanie dwuchromianem przeprowadza się tylko w środowisku kwaśnym /3/.

### 1.3.3. Cerometryczna

Do oznaczania stosuje się mianowany roztwór  $Ce/SO_4/2$ , który jest związkami silnie utleniającym w roztworze mocno kwaśnym. Miareczkowanie wykonuje się wobec ferroiny lub dwufenyloaniny. W celu uniknięcia utleniającego działania powietrza oznaczenie lepiej przeprowadzić w atmosferze dwutlenku węgla /5/.

### 1.3.4. Jodometryczna

Jodometryczne oznaczenie trójwartościowego żelaza, chociaż może nastęrczyć pewne trudności, jest dogodne, ponieważ nie wymaga redukcji.



jest odwracalna i zachodzi do końca tylko w odpowiednich warunkach 2.

### 1.4. Metody elektrometryczne

Żelazo oznaczamy również metodami elektrometrycznymi, metody te są uzupełnieniem metod zwykłego miareczkowania.

#### 1.4.1. Miareczkowanie konduktometryczne

Pierwszą z metod elektrometrycznych jest metoda konduktometrycznego miareczkowania, w której mierzy się przewodnictwo oznaczonego roztworu. Przewodnictwo to ulega zmianie w miarę dodawania odczynnika miareczkującego. W przypadku konduktometrycznego oznaczenia żelaza czynnikiem miareczkującym jest kwas sulfosalicylowy /2/.

#### 1.4.2. Miareczkowanie amperometryczne

W metodzie amperometrycznego miareczkowania wykorzystuje się zmiany natężenia prądu płynącego w układzie polaryzowanej mikroelektrody i elektrody porównawczej. Oznaczamy tą metodą żelazo przy pomocy  $\alpha$  - nitrozo -  $\beta$  - naftolu. Przy pomocy  $\alpha$  - nitrozo -  $\beta$  -naftolu oznaczamy również żelazo metodą potencjometryczną /2/.

#### 1.4.3. Metoda polarograficzna

Żelazo w wodzie również można oznaczyć polarograficznie. W nieobecności środków kompleksujących potencjał układu  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  znajduje się w strefie dodatniej / +0,47V/, a więc jon żelazowy powoduje podnoszenie się prądu na samym początku polarogramu /6/.

#### 1.5. Metody optyczne

Zawartość żelaza jak wspomiano może być różna : od ilości śladowych do kilkudziesiętnych grama w litrze. Z tego też względu najbardziej skutecznymi i najczęściej spotykanymi oraz obecnie stosowanymi metodami oznaczania żelaza w wodzie są metody optyczne, konkretnie kolorymetria, wchodząca w skład tych metod.

##### 1.5.1. Kolorymetria

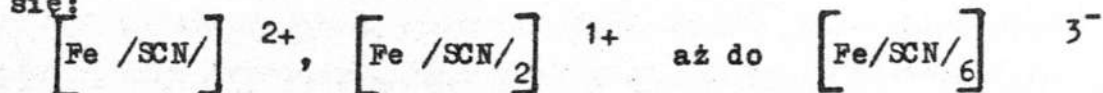
Rozwój kolorymetrii przypada na okres wprowadzenia do analizy

kompleksometrii odczynników organicznych dających z metalami w rozpatrywanym najczęściej przypadku z żelazem związki barwne. Odczynniki organiczne można podzielić na specyficzne i selektywne. Zabarwienie związków organicznych jest wynikiem obecności w ich cząsteczkach grup chromoforowych takich jak np:

$-C=C-$ ,  $=C=O$ ,  $=C=N-$ ,  $-NO_2$ ,  $-N=O$ . Jeżeli w cząsteczce odczynnika organicznego znajduje się grupa chromoforowa, to taki odczynnik ma własne zabarwienie, a reakcja barwna z jonem nieorganicznym polega na zmianie zabarwienia lub na wzroście intensywności. Reakcje barwne z odczynnikami organicznymi dają jony metali, które same odznaczają się działaniem chromoforowym.

Do takich pierwiastków należą między innymi: Fe, Cu, Ni, Cr, U, Mn. W tym przypadku obserwuje się pojawienie zabarwienia, gdyż przy dużym rozcieńczeniu roztwory metali o działaniu chromoforowym wydają się bezbarwne. Powszechnie spotykanymi, w niemal wszystkich podręcznikach i literaturze są dwie metody oznaczania żelaza w wodzie, doskonałe pod względem selektywności i czułości: klasyczna metoda z użyciem o - fenantroliny oraz metoda rodankowa.

W metodzie rodankowej - jonyrodankowe reagują w niezbyt kwaśnym środowisku z jonami żelazowymi, dając czerwone zabarwienie, stanowiące podstawę znanej od dawna metody oznaczania żelaza  $Fe^{3+}$  lub całkowitego po utlenieniu  $Fe^{2+}$  do  $Fe^{3+}$ . W wyniku reakcji stopniowego tworzenia się kompleksów w roztworze mogą tworzyć się:



Stężenie reagentów i pH środowiska decyduje o tym, które z kompleksów przeważają w roztworze. W roztworze o mikrogramowych stężeniach  $Fe^{3+}$  przeważają kompleksy pierwsze w szeregu. Kompleksy wyższe wykazują intensywniejsze czerwone zabarwienia i dlatego obserwuje się wzrost zabarwienia ze wzrostem stężenia rodanku.

W środowisku wodnym należy przestrzegać stałości stężenia rodanku. Kwasowość roztworu rodanku powinna być taka, aby nie dopuścić do hydrolizy jonów żelaza  $Fe^{3+}$ , która zaczyna się już przy pH ok.3. Roztwór nie może być jednak zbyt kwaśny ze względu na zbyt niskie w tym przypadku stężenie jonów  $SCN^-$ . Kompleksy żelazorodankowe nie należą do trwałych i mogą istnieć tylko przy stosunkowo znacznym stężeniu jonów  $SCN^-$ . Zabarwienie roztworów wodnych kompleksów  $Fe^{3+}$  z  $SCN^-$  nie są trwałe w czasie. Już po 30 minutach obserwuje się osłabienie zabarwienia o kilka %, a po upływie 6 godzin spada ono do połowy. Tłumaczy się to redukującym działaniem rodanków na żelazo  $Fe^{3+}$ . Zabarwienie wzrasta z obniżeniem stałej dielektrycznej roztworu wodnego np: przez dodanie acetonu lub dioksanu. Rodankowy kompleks żelaza  $Fe^{3+}$  można ekstrahować rozpuszczalnikami tlenowymi: eterami, wyższymi alkoholami, estrami, ketonami. W wyniku ekstrakcji czułość metody wzrasta 2-3 razy w porównaniu z czułością w roztworze wodnym. Oznaczeniu żelaza metodą rodankową przeszkadzają aniony, tworzące z  $Fe^{3+}$  trwałe kompleksy, a więc: fluorki, fosforany, cytryniany, szczawiany. Niewielki wpływ wywierają, też większe stężenia chlorków, siarczanów i octanów. Z kationów - przeszkadzają jony metali, tworzących w warunkach reakcji własne barwne kompleksy rodankowe: Co, Mo, Bi, Ti oraz jony barwne. Ekstrakcja pozwala uniknąć wpływów jonów barwnych /5/.

Metoda o - fenantrolinowa i 2,2 - dwupirydylowa. O - fenantrolina i 2,2 - dwupirydyl są zasadami organicznymi zawierającymi specyficzny dla  $Fe^{2+}$  w szerokim zakresie pH 2-9 pomarańczowy lub różowy elektrododatni kompleks, stanowiący podstawę metody oznaczenia żelaza w roztworze wodnym. Czułość metody fenantrolinowej i dwupirydylowej jest podobna. Roztwory kompleksów są trwałe w czasie, a żelazo związane w kompleks z fenantroliną lub dwupirydylem jest odporne na utlenianie. Za pomocą fenantroliny lub dwupirydyłu można oznaczyć żelazo  $Fe^{2+}$  lub sumaryczną zawartość



żelaza po zredukowaniu  $Fe^{3+}$  do  $Fe^{2+}$ . Do redukcji żelaza stosuje się najczęściej hydroksyloaminę lub siarczany, podsiarczany, podfosforyny. Reakcje barwne przeprowadza się zwykle w środowisku buforu octanowego lub cytrynianowego. W ekstrakcyjno - kolorymetrycznej modyfikacji metody, ekstrahuje się chloroformem lub nitrobenzenem fenantrolinowy kompleks żelaza  $Fe^{2+}$ , związany w parę jonową z anionami jodkowymi, nadchloranowymi /5/.

Następną metodą kolorymetryczną jest oznaczenie żelaza  $Fe^{2+}$  przy pomocy batofenantroliny. Szerszemu wprowadzeniu tej doskonałej metody batofenantrolinowej oznaczania żelaza stoi na przeszkodzie stosunkowo znaczny koszt batofenantroliny/5/.

Metoda sulfosalicylowa jest bardzo mało czuła i jest raczej rzadko stosowana. Kwas sulfosalicylowy z  $Fe^{3+}$  tworzy trzy różne kompleksy o niejednakowej barwie i składzie.

Kolorymetrycznie oznaczyć można żelazo również przy pomocy wersenianu sodu -  $Fe^{3+}$  tworzy żółtobrunatny kompleks. Metoda ta stosowana jest do oznaczania większych ilości żelaza.

Podobnie są tworzone kompleksy  $Fe^{3+}$  z feronem - /zielony kompleks rozpuszczalny w wodzie/ i kupferronem - kompleks żółty w roztworze chloroformu. Należy zaznaczyć, że kolorymetrycznie można oznaczyć Fe przy pomocy: kwasu tioglikolowego, nitro - R - soli, tironu /4/.

Żelazo w wodzie zostało też oznaczone przy pomocy - pirydyldioximu spektrofotokolorymetrycznie przez S. Wakimoto /12/.

M. Kajiwara i K. Goto opisali oznaczenie żelaza w wodzie przy pomocy formaldiosymu. Metoda ta polega na zsumowaniu oznaczeń kompleksów żelaza przez redukcję z dodatkiem EDTA. Oba oznaczenia można wykonać w ciągu 10 minut /13/.

Jest również wzmianka o zastosowaniu stilbexonu do kinetycznego oznaczania żelaza w wodzie, kwasach i solach /14/.

## 1.6. Spektralna analiza emisyjna

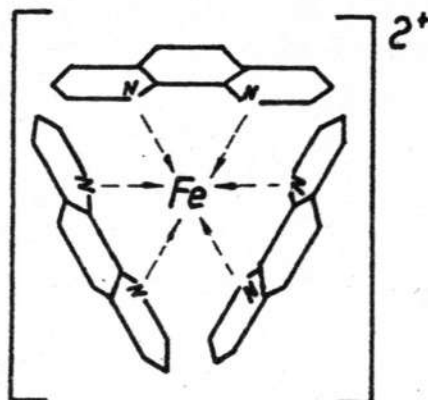
I tą metodą można oznaczyć żelazo zawarte w wodzie. Jest to metoda szybka i dokładna jeżeli chodzi o oznaczanie małych stężeń składników. Spektralną analizę widmową dzieli się w zależności od rodzaju widma na emisyjną i absorpcyjną. Poszczególne prążki widma emisyjnego, które dają w spektroskopii rozżarzone pary i gazy, służą do jakościowego wykrywania pierwiastków. Określenie względnego natężenia tych prążków stanowi podstawę oznaczenia ilościowego stosunku poszczególnych składników. Natomiast absorbowanie promieni o różnych długościach fal, zwłaszcza przez zabarwione substancje organiczne, jest o tyle charakterystyczne, że pozwala na zidentyfikowanie wielu związków, a nawet na ilościowe ich oznaczenia. Do bardziej dokładnych oznaczeń, zwłaszcza do badań w części nadfioletowej widma stosuje się spektrografy, różniące się od spektroskopów tym, że widmo zostaje w nich sfotografowane. Sposoby analizy ilościowej można podzielić na dwie grupy: sposoby bez zastosowań metod fotometrycznych i z ich zastosowaniem. Analizy wykonuje się następująco: roztwory zawierające żelazo odparowuje się na węglowej elektrodzie lub daje się kroplami na górną elektrodę, po której ciecz spływa w dół, można też stosować specjalnie zbudowane elektrody z drutami platynowymi. Otrzymane widmo porównuje się z wzorcami znajdującymi się w specjalnych atlasach /3/.

## 2. Część doświadczalna

### 2.1. Metoda fenantrolinowa - metodyka i wyniki badań

1.10 fenantrolina z  $Fe^{2+}$  tworzy barwny kompleks i dlatego należy zredukować  $Fe^{3+}$  do  $Fe^{2+}$ , aby oznaczyć całkowitą zawartość żelaza w wodzie. Zasada oznaczania zawartości żelaza ogólnego w wodzie polega na przeprowadzeniu całej ilości żelaza do roztworu, redukcji żelaza  $Fe^{3+}$  do  $Fe^{2+}$  za pomocą hydroksyloaminy,

a następnie wywołanie reakcji barwnej z 1,10 fenantroliną. Podany poniżej wzór przedstawia budowę kompleksu żelaza  $Fe^{2+}$  z fenantroliną.



Rys.1. Budowa kompleksu żelaza  $Fe^{2+}$  z fenantroliną

Trzy cząsteczki odczynnika wiążą się koordynacyjnie poprzez azot jako atomy ligandowe z jednym atomem  $Fe^{2+}$  zgodnie z jego liczbą koordynacyjną 6. Współczynniki absorpcji  $\epsilon$  roztworu kompleksu  $Fe^{2+}$  z fenantroliną wynosi 11 100 przy  $\lambda_{max} = 512$  nm. Ekstynkcja uzyskanego pomarańczowo-czerwonego roztworu jest proporcjonalna do zawartości żelaza. Określa się ją przez porównanie z wzorcami o znanej zawartości żelaza. Pomiar intensywności zabarwienia przeprowadzono przy użyciu spektrofotometru typu „Spekol” firmy Carl Zeiss - Jena.

#### Roztwory specjalne

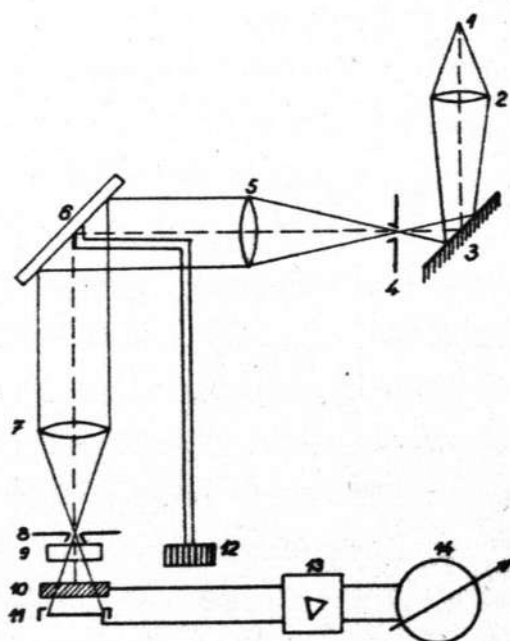
1. Roztwór wzorcowy żelaza  $Fe$  /II/: przygotowano z siarczanu etylenodwuamino żelazawego czterowodnego, który został spreparowany według Belchera i Wilsona /7/. Odważono 6.8424 g  $Fe/CH_2NH_3/2/SO_4/2 \cdot 4H_2O$  rozpuszczono w wodzie z dodatkiem około 5 ml  $H_2SO_4$  stęż., następnie wymieszano, rozcieńczono wodą w kolbie miarowej do objętości 1 litra. 1 mg  $Fe$  znajduje się

w 1 ml tego roztworu. Roztwory robocze otrzymano przez odpowiednie rozcieńczenie roztworu wzorcowego.

2. Bufor - używano buforu octanowego, który składał się z :250 g octanu amonu rozpuszczonego w 150 ml  $H_2O$ ; 700 ml kwasu octowego lodowatego. Roztwór przeniesiono do kolby miarowej i dopełniono wodą do objętości 1 litra.

3. Czynnikiem redukującym  $Fe^{3+}$  do  $Fe^{2+}$  był 10% roztwór siarczanu hydroksyloaminy.

### Schemat aparatury



- 1- źródło światła
- 2- kondensator
- 3- zwierciadło
- 4- szczelina
- 5- układ achromatyczny
- 6- siatka dyfrakcyjna
- 7- achromat
- 8- szczelina monochromatyczna
- 9- klawisze
- 10- ogniw selenowe
- 11- ogniw selenowe
- 12- bęben poruszający siatkę
- 13- wzmacniacz tranzystorowy
- 14- urządzenie pomiarowe

Wybrano do wykonania pomiaru, metodę krzywej wzorcowej /analitycznej/. Polega ona na ustaleniu zależności pomiędzy stężeniem substancji barwnej w roztworze i wartością absorpcji promieniowania. W przypadku spełnienia prawa Beera zależność ta jest prostopadłościowa. Krzywa wzorcowa podaje zależność pomiędzy wartością absorpcji, a stężeniem żelaza. W celu przyrządzenia krzywej do szeregu kolbek, odmierzono odpowiednią ilość roztworu roboczego /przyrządzonego z roztworu wzorcowego przez rozcieńczenie/



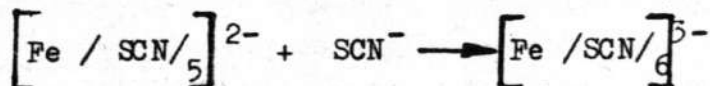
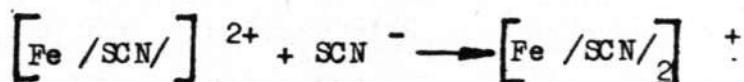
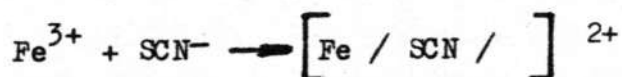
i następnie kolejno do każdej kolbki o poj. 100 ml dodano 4,0 ml roztworu kwasu solnego / 1:1, 1,0 ml 10% roztworu siarczanu hydroksyloaminy, 10,0 ml roztworu buforowego i 10,0 ml roztworu fenantroliny. Po 15 min. roztwory były gotowe do użycia. Wzorce przygotowane w ten sposób są trwałe.

Roztwór badany - / roztworem badanym była woda wodociągowa / przygotowany w analogiczny sposób jak roztwory wzorcowe. Do pomiaru pobrano po 50 ml wody wodociągowej. Pomiar dokonano odnośnie wody destylowanej przy  $\lambda = 512$  nm. Wyniki zebrano w tabeli 1 i 2. Graficzną zależność stężenia  $Fe^{2+}$  od ekstynkcji przy  $\lambda = 512$  nm przedstawia wykres 1

## 2.2. Metoda rodankowa - metodyka i wyniki badań

Rodanek potasu tworzy z  $Fe^{3+}$  barwne kompleksy, w zależności od stężenia powstaje kilka tych związków. W roztworze mogą występować żelazorodankowe związki zespolone o liczbie koordynacyjnej od 1 do 6.

Reakcja przebiega w ten sposób :



Jeżeli stężenie nadmiaru jonów rodankowych  $SCN^{-} = 5 \cdot 10^{-3}$ , to powstaje związek  $Fe/SCN/^{2+}$ , przy stężeniu  $SCN^{-} = 1,2 \cdot 10^{-2}$  związek ten przechodzi w  $Fe/SCN/2^{+}$ , a przy stężeniu  $SCN^{-} \cdot 10^{-2}$  powstaje  $Fe/SCN/3$ . Cztery - i pięć rodanki tworzą się przeważnie w roztworach 0,16 i 0,7 molowych. Na podstawie tych danych, przy oznaczaniu żelaza należy brać nadmiar rodanku, ale zawsze stałą ilość, aby wyniki były powtarzalne. Oznaczanie żelaza polega na przeprowadzeniu całej ilości żelaza znajdującego się w wo-

dzie w jony  $Fe^{3+}$ , które dają reakcję barwną z roztworem rodanku. Ekstynkcja roztworu jest proporcjonalna do zawartości żelaza w badanej próbce. Określa się ją przez porównanie z wzorcami o znanej zawartości żelaza. Współczynniki absorpcji  $\epsilon$  roztworu związków  $Fe^{3+}$  z rodankiem wynosi 8 100 przy  $\lambda_{max} = 480 \text{ nm}$ . Pomiar intensywności zabarwienia przeprowadzono analogicznie jak przy metodzie fenantrolinowej.

#### Roztwory specjalne

1. Roztwór wzorcowy żelaza - przygotowano jak przy metodzie fenantrolinowej. Podobnie uzyskano roztwory robocze przez odpowiednie rozcieńczenie roztworu wzorcowego.
2. Czynnikiem utleniającym  $Fe^{2+}$  do  $Fe^{3+}$  była 30% woda utleniona.
3. Roztwór rodanku potasu - rozpuszczono 65 g KSCN w wodzie destylowanej w kolbie do objętości 1 litra. Metoda wykonywania pomiaru - analogiczna jak przy metodzie fenantrolinowej. Do sporządzenia krzywej wzorcowej, przygotowano zlewki o poj. 50 ml i do każdej z nich odmierzone odpowiednią zawartość żelaza 5 ml HCL /1:1/, 25 kropli  $H_2O_2$  30% i roztwory podgrzano. Po ostudzeniu roztworów, przeniesiono je ilościowo ze zlewek do kolbek na 100 ml i odmierzone do każdej po 10 ml rodanku potasu. Po czym od razu mierzono absorpcję roztworów przy  $\lambda = 480 \text{ nm}$ . Wyniki zebrano w tabeli 3. Analogicznie przygotowano roztwory wody badanej, którą była woda wodociągowa pobrana w dniu 1 II 1979 r. Wyniki absorpcji wody wodociągowej zebrane zostały w tabeli 4. Graficzną zależność stężenia  $Fe^{3+}$  od ekstynkcji przy  $\lambda = 480 \text{ nm}$  przedstawia wykres 2.

#### 3. Omówienie wyników

##### 3.1. Omówienie wyników metody fenantrolinowej

W przypadku oznaczania żelaza metodą fenantrolinową temperatura nie ma żadnego wpływu na wynik analizy. Oznaczenie przepro-

wadza się w temperaturze pokojowej t.j. ok. 20°C i w tej temperaturze przeprowadzono wszystkie badania. W danych literaturowych /2/ temperatur różnych od pokojowej w tej metodzie nie stosuje się. Zakres pH środowiska, w którym powstaje kompleks o - fenantroliny z  $Fe^{2+}$  jest bardzo szeroki i wynosi 2,5 - 9. W przypadku przedstawionych analiz pH wynosiło ok. 3. Stosowano też stałą kolejność dodawanych odczynników z tego względu, że chcąc oznaczyć całkowitą zawartość żelaza w wodzie należy najpierw zredukować żelazo do  $Fe^{2+}$  przy określonym pH, a następnie dodać o - fenantroliny i związać jony żelaza w barwny kompleks. Kompleks ten jest bardzo trwały i ma to też szczególne znaczenie w przydatności tej metody do dokładnych oznaczeń żelaza. Prawo Beera sprawdza się w szerokim zakresie stężeń. Potwierdzają to wyniki zebrane w tabeli 1. Dopuszczalna zawartość żelaza w wodzie wodociągowej jest określona przez Polskie Normy. Wiadomo, że często nie można uniknąć przekroczenia tej dopuszczalnej granicy w przypadku wód bardzo zażelazionych i wadliwej instalacji oczyszczenia. W wodzie, którą pobrano 1.02.1979 r. zawartość żelaza oznaczonego metodą fenantrolinową wynosiła 0,0088 mg/l, natomiast Polskie Normy dopuszczają zawartość żelaza w ilości 0,01 mg Fe/l. Wynik naszych oznaczeń jest bardzo zbliżony do górnej granicy przewidzianej przez PN, lecz nie przekracza jej. Otrzymano go przez odczytanie stężenia w krzywej wzorcowej i przeliczenia wg wzoru:

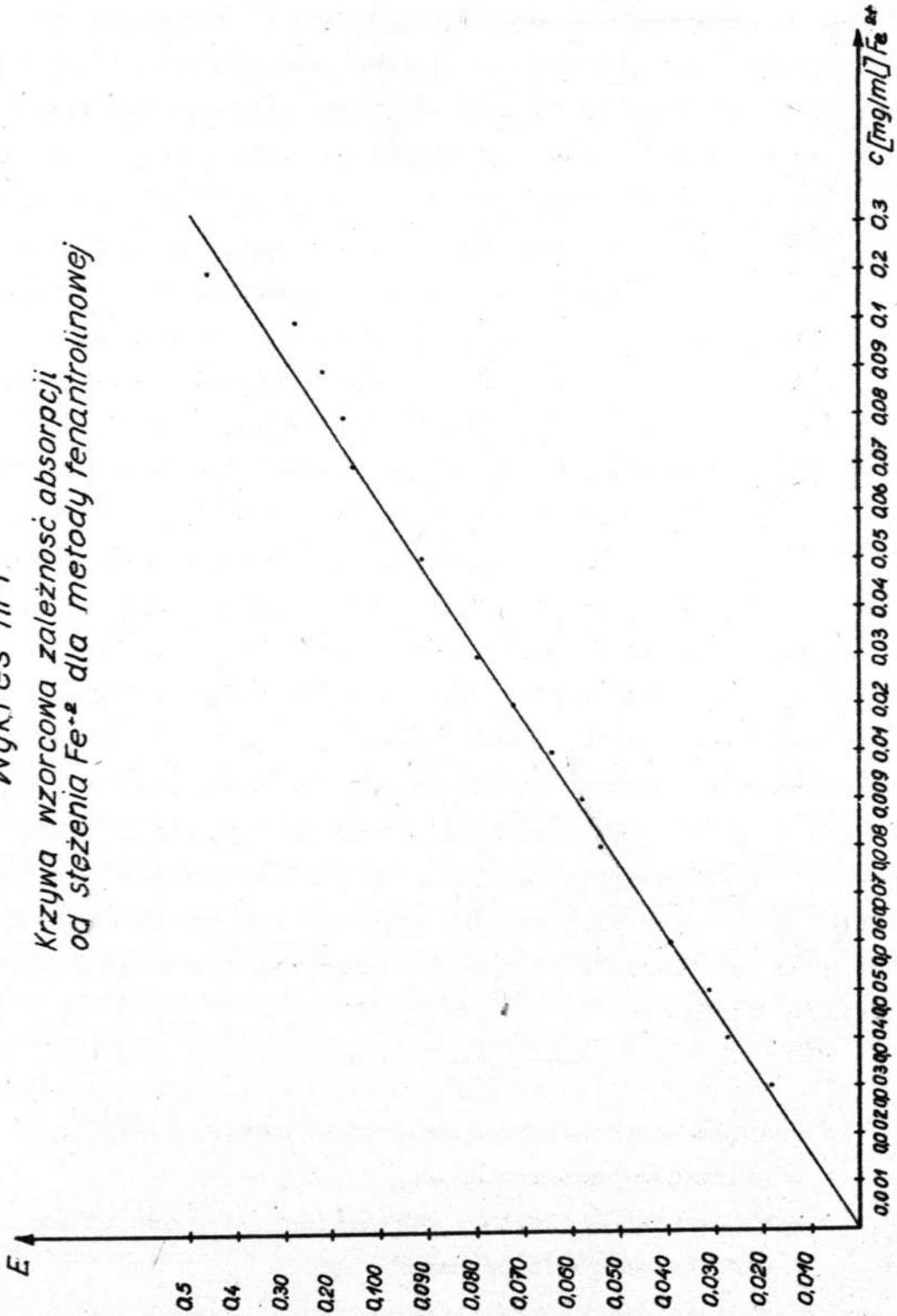
$$X = \frac{c \cdot V}{1000} \cdot d$$

c - stężenie odczytane z krzywej wzorcowej /mg/ml/

v - pojemność kolbki miarowej / ml/

d - współczynnik liczbowy określający stosunek całego roztworu badanego do pobranej części.

Wykres nr 1  
Krzywa wzorcowa zależności absorpcji  
od stężenia  $Fe^{2+}$  dla metody fenantrolinowej





Wykres nr 2  
Krzywa wzorcowa zależność ekstynkcji  
od stężenia  $Fe^{3+}$  dla metody rodankowej

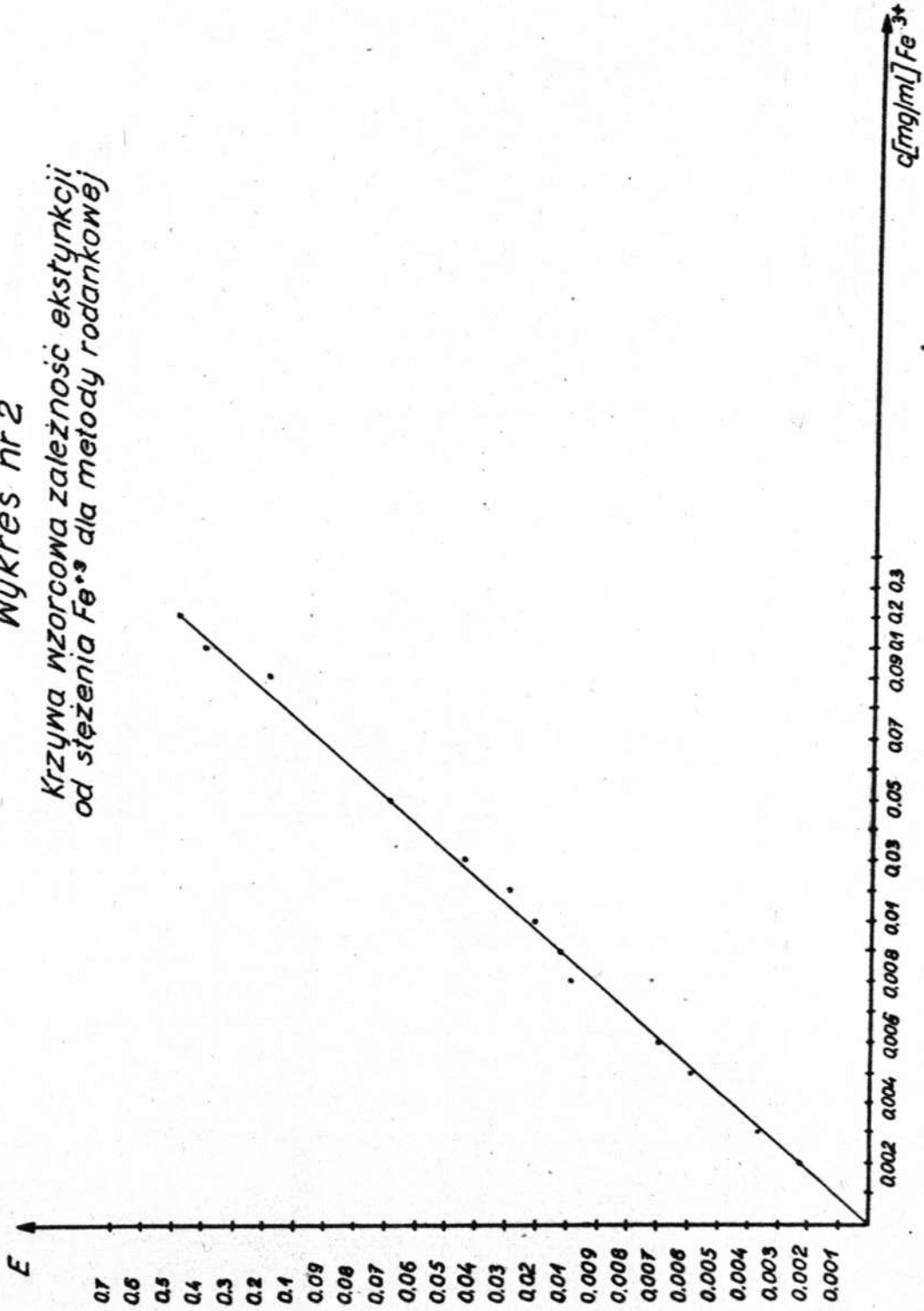


Tabela  
1

Nr pomiaru Ścież Fe <sup>2+</sup> [mg/ml]	Ekstynkcja					Wartość Średnia
	1	2	3	4	5	
0,003	0,019	0,020	0,021	0,020	0,020	0,020
0,004	0,028	0,030	0,029	0,029	0,029	0,029
0,005	0,032	0,032	0,032	0,033	0,031	0,032
0,006	0,040	0,040	0,039	0,041	0,040	0,040
0,008	0,058	0,052	0,055	0,055	0,055	0,055
0,009	0,059	0,059	0,059	0,059	0,059	0,059
0,01	0,065	0,065	0,065	0,065	0,065	0,065
0,02	0,073	0,073	0,074	0,074	0,073	0,073
0,03	0,080	0,079	0,081	0,080	0,080	0,080
0,05	0,095	0,094	0,092	0,090	0,090	0,092
0,07	0,160	0,160	0,160	0,160	0,160	0,160
0,08	0,179	0,179	0,181	0,181	0,180	0,180
0,09	0,215	0,220	0,227	0,220	0,220	0,220
0,1	0,280	0,280	0,280	0,280	0,280	0,280
0,2	0,370	0,370	0,370	0,370	0,370	0,370
0,3	0,470	0,470	0,470	0,470	0,470	0,470

Tabela  
2

Nr pomiaru Nr próby	Ekstynkcja					Wartość Średnia	Zawartość Fe <sup>2+</sup> [mg/ml]
	1	2	3	4	5		
1	0,029	0,028	0,029	0,029	0,029	0,0288	0,0085
2	0,030	0,030	0,030	0,030	0,030	0,0300	0,0088
3	0,030	0,031	0,029	0,029	0,030	0,0300	0,0088
4	0,029	0,029	0,029	0,029	0,029	0,0290	0,0086
5	0,031	0,031	0,031	0,031	0,031	0,0310	0,0092

Tabela  
3

Nr pomiaru Ścież Fe <sup>3+</sup> [mg/ml]	Ekstynkcja					Wartość Średnia
	1	2	3	4	5	
0,002	0,0022	0,0022	0,0022	0,0022	0,0028	0,0028
0,003	0,0038	0,0038	0,004	0,0038	0,0038	0,0038
0,005	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006
0,006	0,0069	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007
0,007	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009
0,008	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,010
0,009	0,011	0,012	0,013	0,012	0,012	0,012
0,01	0,021	0,022	0,022	0,022	0,022	0,022
0,02	0,03	0,031	0,029	0,03	0,03	0,30
0,03	0,045	0,046	0,045	0,046	0,046	0,046
0,05	0,069	0,071	0,070	0,070	0,070	0,070
0,09	0,210	0,200	0,200	0,200	0,200	0,200
0,1	0,410	0,420	0,400	0,410	0,410	0,410
0,2	0,510	0,510	0,500	0,500	0,500	0,500

Tabela  
4

Nr pomiaru Nr próby	Ekstynkcyj					Wartość średnia	Zawartość Fe <sup>3+</sup> (mg/ml)
	1	2	3	4	5		
1	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,012
2	0,0065	0,0065	0,0065	0,0065	0,0065	0,0065	0,0012
3	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,012
4	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,012
5	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,012

Uwaga: Do pomiarów pobrano 50 ml wody wodociągowej. Średnia zawartość Fe<sup>3+</sup> mg/l w wodzie wodociągowej wynosi - 0,013. Porównanie zawartości żelaza w wodzie wodociągowej metodą rodankową i fenantrolinową pobraną w dniu 1 II 1979r. Wyniki zebrane zostały w tabeli 5

### 3.2. Omówienie wyników metody rodankowej

Należy tu również rozpatrzyć trzy parametry, które mogą mieć wpływ na dokładność wyników, są to: temperatura, pH, kolejność dodawania odczynników. Odnośnie temperatury wskazania literaturowe są podobne, jak przy metodzie fenantrolinowej tzn. oznaczenie należy przeprowadzić w temperaturze pokojowej. Drugi para-

metr pH jest ściśle określony i nie może przekraczać 3, powyżej tej wartości  $Fe^{3+}$  hydroлізуje. Kolejność dodawania odczynników była podobna jak w metodzie fenantrolinowej. Reakcja utleniania żelaza zachodzi w podwyższonej temperaturze, dlatego po dodaniu czynnika utleniającego roztwór podgrzano do wrzenia i następnie studzono do temp. pokojowej tj.  $20^{\circ} C$ . Po ostudzeniu roztworu dodano rodanku. Tok analizy jest więc wydłużony i jest to jeden z argumentów przemawiającym na niekorzyść tej metody. Wyniki, które posłużyły do wykreślenia krzywej wzorcowej zebrano w tabeli 3. Ilość żelaza oznaczona w wodzie wodociągowej tą metodą jest zbliżona do zawartości dopuszczalnej podanej w PN i wynosi  $0,012 mg/l Fe$ , ale niestety wyniki są obarczone pewnymi bładami. Wykazuje to tabela 4 i 5. Przypuszczalnie błąd ten jest spowodowany natychmiastowym działaniem rodanku na jony  $Fe^{3+}$ , a jak wiadomo działanie to jest redukujące. Pod wpływem jonów  $SCN^{-}$  żelazo  $Fe^{3+}$  ulega redukcji do  $Fe^{2+}$ . Poza tym duża zawartość chlorków ma zapewne również niekorzystny wpływ na niezbyt dokładny końcowy wynik analizy. Zawartość chlorków w wodzie wodociągowej pobranej w dniu 1 II 1979 r. wynosi około  $120 mg/l$ . Jest to dosyć dużo /PN podają zawartość dopuszczalną do kilkuset  $mg Cl/l$  /i ta ilość Cl może być również powodem pewnej anomalii wyniku oznaczenia żelaza.

Tabela  
5

Zawartość Fe w mg/ml pobrana do oznaczeń	Metoda rodankowa		Metoda fenantrolinowa	
	Ekstynkcja	Zawartość Fe w mg/ml	Ekstynkcja	Zawartość Fe w mg/ml
0,001	0,001	0,00098	0,008	0,011
0,01	0,0098	0,0088	0,065	0,01
0,1	0,2	0,088	0,300	0,093
		Zawartość Fe w mg/l		Zawartość Fe w mg/l
Woda wodociągowa	0,007	0,012	0,03	0,0088



### 3.3. Porównanie i ocena obydwu metod

Obydwie metody są dość proste w wykonaniu. Zarówno jedna jak i druga metoda nie powinna nastęrczać żadnych trudności dla analityka, posiadającego pewną wprawę w posługiwaniu się kolorymetrem. Jednak wiele względów przemawia nakorzyć metody fenantrolinowej. Są to : szeroki zakres pH, w którym tworzy się barwny kompleks z żelazem /II/, oznaczania wykonuje się w temperaturze pokojowej, bez tego zbędnego toku jaki trzeba stosować w metodzie rodankowej, gdy utlenia się żelazo do trójwartościowego. Wytworzony kompleks żelaza /II/ z o - fenantroliną jest bardzo trwały, nawet do kilku miesięcy, natomiast związek żelaza z rodankiem praktyczne nie zmienia się tylko w ciągu kilkunastu minut. Potem ulega zmianie i najwyżej jest trwały do 6 godzin. Według danych literaturowych w metodzie fenantrolinowej oznaczania żelaza pewien wpływ na dokładność wyników ma obecność związków organicznych, dlatego tej metody nie można stosować do analizy ścieków i pewnych wód mineralnych, które zawierają duże ilości szczawianów. Wynik otrzymany w oznaczaniu żelaza metodą fenantrolinową jest bardziej dokładny. można to stwierdzić na podstawie wyników uzyskanych z prób wstępnych, gdy dodawano określoną ilość żelaza do wody podwójnie destylowanej /tabela 5/. Według danych otrzymanych z Instytutu Ochrony Środowiska w Poznaniu, gdzie oznaczano żelazo w wodzie wodociągowej i uzyskane wyniki całkowicie pokrywają się z tymi oznaczeniami. Zawyżony wynik otrzymany w metodzie rodankowej oznaczenia żelaza jest spowodowany prawdopodobnie obecnością dużej ilości chloru w wodzie badanej. Chociaż nie można też wykluczyć redukującego działania jonów  $SCN^-$  na żelazo /III/.

Aby porównę czułość obydwu metod wystarczy posłużyć się tylko porównaniem molowych współczynników ekstynkcji. Dla metody rodankowej  $\epsilon$  wynosi 8100, a dla metody kompleksu żelaza z o - fe-

nantroliną równa się 11100. Jak widać z tego porównania metoda fenantrolinowa jest o wiele czulsza od metody rodankowej.

Podsumowując porównanie, polecamy metodę fenantrolinową jako metodę bardziej precyzyjną, czulszą, szybszą i prostszą w wykonaniu choć jedynym z jej mankamentem jest wysoka cena stosowanego odczynnika.

#### 4. Streszczenie wyników

1. Przeprowadzono oznaczenie całkowitej zawartości żelaza w wodzie dwiema metodami: fenantrolinową i rodankową.
2. Badań dokonano przy pomocy kolorymetru „Spekol” firmy Carl Zeiss - Jena, przy określonej długości fali : 512 nm dla kompleksu żelaza /II/ z o - fenantroliną i 480 nm dla związku żelaza /III/ z rodankiem potasu.
3. Sporządzono krzywe wzorcowe dla różnych stężeń żelaza związanego z o - fenantroliną i rodankiem potasu.
4. Badania przeprowadzono przy określonym zakresie pH: ok. 3 dla metody fenantrolinowej i ok. 1,5 dla metody rodankowej.
5. Zbadano zawartość żelaza w wodzie wodociągowej pobranej w dniu 1 II 1979r. Według metody fenantrolinowej zawartość żelaza wynosi 0,0088 mg/l, wg metody rodankowej 0,012 mg/l. PN dopuszczają zawartość żelaza w wodzie wodociągowej do 0,01 mg/l.
6. Oznaczono zawartość chlorków w wodzie pobranej w dniu 1 II 1979r. i wynosi ona 120mg/l.
7. Każdy wynik jest średnią z pięciu pomiarów.
8. Przeprowadzono porównanie i krytyczną ocenę obydwu metod. Stwierdzono, że metoda fenantrolinowa jest bardziej precyzyjna, czulsza i mniej pracochłonna, choć stosuje się w niej drogi odczynnik, jakim jest o - fenantrolina.

### Literatura

- 1 A.A. Reznikow, E.P. Mulikowska, J. Sokołow, Metody analiza przyrodnych wód, Gosgeolechizolat Moskwa 1963r.
- 2 J. Minczewski, Z. Marczenko, Chemia analityczna, Warszawa 1965
- 3 M. Struszyński, Analiza ilościowa i techniczna t.I wyd. III Warszawa 1957
- 4 Z. Marczenko, Odczynniki organiczne w analizie nieorganicznej, Warszawa 1959
- 5 Z. Marczenko, Analiza kolorymetrycznego oznaczania pierwiastków, Warszawa 1968
- 6 Z. Zagórski, Metody polargraficzne w analizie chemicznej, Warszawa 1956
- 7 R. Belcher, C.L. Wilson, Nowe metody w analizie chemicznej, Warszawa 1958
- 8 World Health organization „International standards for drinking water” Genewa 1963
- 9 N.Howell Furman, Standard Methods of Chemical Analysis D. Wan Nostrand Company New York 1966
- 10 Standard Methods for the Examination for Water and Wastewater, New York APHA 1965
- 11 P.R. Taube, A.G. Baranowa, Praktikum po chemii wody, Wyszaja Szkoła, Moskwa 1971
- 12 S.Wakimoto Z. Anal. Chem. 192, 336 /1963
- 13 M. Kajiwara, K. Goto, Z.Anal.Chem. 211 385 /1965/
- 14 S.U. Krejngol D.J.A. Bożevolnow, R.P. Iastowskij, U.U. Siolorenko, Z. Anal. Chem. 204, 386 /1964/
- 15 Polskie Normy PN 68/C - 04586
- 16 W.Hermanowicz, W.Dożańska, C. Sikorowska, J. Kelus, Fizyko - chemiczne badania ścieków miejskich i osadów ściekowych, Warszawa 1967

COMPARISON OF IRON DETERMINATION METHODS IN WATER BY RHODANATE  
AND PHENANTROLIN COMPLEXES

Summary

The total contents of iron in water was analysed on two ways: by the phenantrolin method and the rhodante one. The results were obtained on colorimetric analysis by using of the "Spekol" colorimeter Carl Zeiss - Jena firm, by definite wavelength: 512 nm in case of Fe /II/ - complex with o-phenantrolin and 480 nm for the Fe /III/ complex with rhodanate. The standard curves for different concentrations of iron tied together with o-phenantrolin and rhodanate of potassium were tested. The pH used for the phenantrolin method was about 3 and 1,5 for the rhodanate one. Every result was a average of five measurements. A critical discussion of both used methods was concluded. It was proved, that the phenantrolin method is more precise, sensitivity and less trouble than the rhodanate one.



## СРАВНЕНИЕ РОДАНИДОВОГО МЕТОДА С ФЕНАТРОЛИНОВЫМ, ОБОЗНАЧЕНИЕ ЖЕЛЕЗА В ВОДЕ

### Р е з ю м е

В статье речь идет об обозначении полного содержания железа в воде двумя методами: фенатролиновым и роданидовым. Это оптические методы колориметрии. В исследовании был использован колориметр "Спэколь" завода Карл-Цейсс-Йена при определенной длине волны: 512 нм для комплекса железа /II/ с о-фенатролином и 400 нм для соединения железа /III/ с роданидом калия. Были составлены образцовые кривые для разных концентраций железа, соединенного с о-фенатролином и роданидом калия. Исследовано в определенном пределе pH: около 3,0 для фенатролинового метода и около 1,5 для роданидового метода. Обозначено содержание железа в водопроводной воде, взятой 1.11.1980 г.; согласно фенатролиновому методу это содержание составляет 9,0088 мг/л; согласно роданидовому методу 0,012 мг/л. ПН допускает содержание железа в водопроводной воде до 0,01 мг/л. Проведен также анализ содержания хлорида в воде, взятой в тот же день: оно составило 120 мг/л. Каждый полученный результат является средней пяти измерений. Доказано, что фенатролиновый метод более точен, но в нем применяется довольно дорогой реагент /о-фенатролин/.