

## OZNACZANIE ŻELAZA W WODACH NATURALNYCH METODĄ ATOMOWEJ SPEKTROMETRII ABSORPCYJNEJ PO WSTĘPNYM WZBOGACANIU TECHNIKĄ EKSTRAKCJI DO FAZY STAŁEJ

Związki żelaza są pospolitymi domieszkami wód naturalnych, zwłaszcza wód podziemnych. Rozpuszczanie minerałów w wodach podziemnych zachodzi na skutek hydrolizy i działania agresywnego dwutlenku węgla rozpuszczonego w wodzie. W żelazo zasobne są zasadowe skały magmowe oraz ilaste skały osadowe, np. piryt. Źródłem żelaza w wodach naturalnych są ponadto ścieki i odpady przemysłowe oraz korozja rurociągów, zbiorników i innych urządzeń żelaznych. Znaczne ilości żelaza występują w wodach z kopalni i ściekach z zakładów wzbogacania rud lub zakładów chemicznych.

W wodach naturalnych żelazo występuje w różnych stężeniach od ilości śladowych do kilku  $\text{mg L}^{-1}$ . Czasami spotyka się wody o zawartości kilkunastu, a nawet kilkudziesięciu  $\text{mg L}^{-1}$ , szczególnie w obecności związków organicznych, amoniaku i  $\text{CO}_2$ . Wody powierzchniowe zawierają żelazo w setnych i dziesiątych częściach  $\text{mg L}^{-1}$ , wody podziemne mają go do  $10 \text{ mg L}^{-1}$ , wody mineralne około  $1 \text{ mg L}^{-1}$ , czasem powyżej  $10 \text{ mg L}^{-1}$  (są to wody żelaziste). Bogate w żelazo są także wody towarzyszące pokładom ałunów, łupków pirytowych i siarczkowych rud oraz wody pochodzące z torfowisk i wody bagienne. W wodzie morskiej stężenie żelaza wynosi około  $0,01 - 0,02 \text{ mg L}^{-1}$ .

Wody o dużej zawartości żelaza mają odczyn kwaśny, gdyż zawarte w nich żelazo występuje w postaci humusów (sole kwasów humusowych) i siarczanów żelaza. W wodach podziemnych żelazo występuje w postaci  $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ .

Podwyższona zawartość żelaza w wodach powierzchniowych może wpływać na wzrost zużycia tlenu rozpuszczonego, tj. wzrost deficytu tlenu w wodzie, oraz zwiększać ilość zawieszin w wodzie wskutek wytracania się wodorotlenku żelaza, co powoduje mętnienie i brunatnienie wód. Atramentowy i metaliczny smak wody wyczuwany jest przy stężeniu żelaza powyżej  $0,3 \text{ mg L}^{-1}$ . Dopuszczalne stężenie żelaza w wodzie do picia i na potrzeby gospodarcze nie może przekraczać  $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ .

## I. Wybór parametrów pomiarowych i przygotowanie krzywej wzorcowej

1. Z roztworu roboczego żelaza o stężeniu  $100 \mu\text{g mL}^{-1}$  (ppm) przygotować następujące roztwory wzorcowe w  $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ :

- a) w kolbach na 100 mL roztwory żelaza o stężeniach:  $0,25 \mu\text{g mL}^{-1}$ ,  $0,5 \mu\text{g mL}^{-1}$ ,  $1 \mu\text{g mL}^{-1}$
- b) w kolbach na 50 mL roztwory żelaza o stężeniach:  $0 \mu\text{g mL}^{-1}$  (ślepa próba),  $2,5 \mu\text{g mL}^{-1}$ ,  $5 \mu\text{g mL}^{-1}$ ,  $10 \mu\text{g mL}^{-1}$ ,  $15 \mu\text{g mL}^{-1}$ .

2. Zarejestrować absorbcję roztworu żelaza o stężeniu  $10 \mu\text{g mL}^{-1}$  przy długości fali 247,7 nm. Następnie zbadać wpływ wysokości obserwacji nad palnikiem (50 mm) oraz przepływu gazów powietrze –  $\text{C}_2\text{H}_2$  na wysokość absorbancji żelaza. Na podstawie wykresów przedstawiających zależność wartości sygnału analitycznego od każdego z badanych parametrów wybrać optymalne warunki oznaczania żelaza.

W wybranych warunkach zarejestrować absorbcję żelaza w przygotowanych roztworach wzorców stosując jako odczynnik w  $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ . Przedstawić wykresy wzorcowe żelaza jako wartości absorbancji w funkcji stężenia żelaza.

## II. Przygotowanie próbki wody do zateżania

Pobraną próbkę wody (~ 200 mL) przesączyć, a następnie zakwasić kwasem azotowym do pH około 0,7 i podzielić na 3 porcje o objętości 50 mL.

## III. Wzbogacanie żelaza

W celu wzbogacenia żelaza, przygotowane roztwory wzorcowe żelaza o stężeniach:  $0,25 \mu\text{g mL}^{-1}$ ,  $0,5 \mu\text{g mL}^{-1}$ ,  $1 \mu\text{g mL}^{-1}$  oraz przygotowane 3 próbki wody o objętości 50 mL należy przepuścić przez kolumnę SPE zawierającą jako wypełnienie silny kationit Dowex 50Wx8.

Procedura wzbogacania:

1. **Oczyszczanie kolumny:** przez wypełnienie należy przepuścić ok. 10 mL  $4 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$ , a następnie przemyć kolumnę wodą destylowaną do uzyskania odczynu obojętnego.
2. **Zateżanie:** do 3 zlewek odmierzyć po 50 mL badanego roztworu, a następnie za pomocą pipet Pasteura przepuszczać przez kolumny z prędkością nie większą niż  $3 \text{ mL min}^{-1}$ .
3. **Wymywanie żelaza z kolumny:** przez kolumnę należy przepuścić 5 mL  $3 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$ . Eluat należy zebrać do kolbek na 5 mL.

W celu przygotowania kolumn do kolejnego etapu zateżania kolumny należy oczyścić czyli powtórzyć pierwszy punkt w procesie zateżania.

#### IV. Oznaczanie żelaza w wodzie

Zarejestrować absorbancję roztworów wzorcowych żelaza oraz wody powierzchniowej (eluatów z kolumny) poddanych procedurze wzbogacania. Porównać nachylenie krzywej wzorcowej przygotowanej bezpośrednio i po wzbogacaniu oraz wyznaczyć współczynnik wzbogacania. Z krzywej wzorcowej po zateżaniu wyznaczyć stężenie żelaza w badanych próbkach. Przy obliczeniach stężenia żelaza w wodzie należy pamiętać o zmianie objętości roztworu.

$$\text{Współczynnik wzbogacania} = \frac{a_2}{a_1}$$

gdzie:

$a_1$  – współczynnik nachylenia wykresu wzorcowego zależności absorbancji od stężenia żelaza

$a_2$  – współczynnik nachylenia wykresu wzorcowego zależności absorbancji od stężenia żelaza we wzorcach po zateżaniu

#### Wymagania

1. Metody wzbogacania związków nieorganicznych i organicznych w próbkach środowiskowych.
2. Zastosowanie jonitów w praktyce analitycznej.
3. Metody pobierania i przygotowywania próbek wody do analizy.
4. Formy występowania oraz przemiany żelaza i jego związków w wodach naturalnych.
5. Podstawy techniki atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją elektrotermiczną.

#### Literatura

1. Douglas A. Skoog Donald M. West James F. Holler Stanley R. Crouch, Chemia analityczna. Tom 2, Rozdział 26 (Spektroskopia atomowa), Wydawnictwo Naukowe PWN, 2023
2. J. Minczewski, Z. Marczenko, Analiza instrumentalna t. III, PWN, Warszawa
3. J. Namieśnik, Z. Jamrógiewicz, M. Pilarczyk, L. Torres, Przygotowanie próbek środowiskowych do analizy, WNT, Warszawa 2000
4. E. Gomółka, A. Szaynok, Chemia wody i powietrza, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1997.
5. Z. Sadowski, Biogeochemia żelaza i manganu, Wiad. Chem. 51 (1997) 757.
6. W. Żyrnicki, J. Borkowska-Burnecka, E. Bulska, E. Szmyd, Metody analitycznej spektrometrii atomowej - teoria i praktyka, Wydawnictwo Małamut 2010