

ОПТИМИЗАЦИЯ МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАСТВОРЕННОГО ЖЕЛЕЗА с ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФЕРРОЗИНА в ПРЕСНОВОДНЫХ ОЗЕРАХ

Оптимизирована методика определения форм растворенного реакционноспособного железа с использованием феррозина в воде пресноводных озер: опробованы устройства и процедура отбора проб воды по горизонтам водной толщи; определены условия и сроки хранения отобранных проб; выявлены факторы, влияющие на установление концентраций железа. Методика апробирована при анализе натуральных образцов поверхностных и иловых вод.



Введение

Определение концентрации растворенного железа в водной среде является распространенной аналитической процедурой, направленной на достижение разных целей. В данной работе интерес лежит в области изучения геохимического поведения железа и его активного участия в окислительно-восстановительных процессах.

Для количественного определения железа используются разнообразные вещества, образующие с ним окрашенные комплексы. Выбор феррозина в качестве реагента обусловлен, в первую очередь, его высокой чувствительностью, а также возможностью сравнения получаемых данных по содержанию растворенного железа в различных водах. В рассмотренных нами источниках описано применение феррозина для определения железа для чисто морских и связанных с ними вод [1-4], где его использование,

К.В. Титова*, младший научный сотрудник, ФГБУН Институт экологических проблем Севера Уральского отделения Российской академии наук
Н.М. Кокрятская, кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник, ФГБУН Институт экологических проблем Севера Уральского отделения Российской академии наук

прежде всего, обусловлено тем, что соленость проб не влияет на развитие окраски комплекса железа с реагентом. Мешающее влияние неорганических компонентов и некоторые другие факторы описаны в теоретических обзорах по характеристике самого реагента и его применению [5, 6]. Целью настоящей работы являлась оптимизация существующей методики, включая отбор проб с учетом возможности определения в образце обеих форм железа, и ее адаптация для определения растворенного железа в пресноводных озерах, являющихся объектами нашего изучения.

Материалы и методы исследования

В основу применяемого нами способа определения растворенного железа в поверхностной и иловой воде легла методика, разработанная и используемая для анализа морских вод в Институте океанологии им. П.П. Ширшова РАН [4], которая заключается в следующем: в мерные колбы объемом 25 мл последовательно вносят 1-8

*Адрес для корреспонденции: ksyu_sev@mail.ru

мл пробы (разбавленной иловой воды), 0,5 мл ацетатного буфера, 0,5 мл аскорбиновой кислоты (только при определении суммарного железа), 0,5 мл феррозина, доводят до 25 мл деионизированной водой и перемешивают. Растворы нагревают на кипящей водяной бане 30 мин (для более полного развития окраски комплекса). После остывания растворов до комнатной температуры измеряют оптическую плотность при 562 нм в кювете толщиной 1 или 5 см в зависимости от интенсивности окраски относительно деионизированной воды. Фоновый раствор готовят аналогичным образом, исключая введение железа с пробой.

Результаты и их обсуждение

Авторов взятой за основу методики определения железа с феррозином не стояла проблема длительного сохранения образцов воды, поскольку анализ проводился на борту судна незамедлительно после отбора. Перед нами, напротив, первым возник вопрос о процедуре пробоотбора и определении условий сохранения проб до момента выполнения анализа.

В данной работе мы рассмотрели некоторые факторы, влияющие на определение растворенного железа в воде, информация о которых вообще отсутствует или дана не в полном объеме в доступных литературных источниках.

Исходя из свойств самого элемента и, как отмечено у ряда авторов [1, 3], контакт анализируемой воды с кислородом во время отбора и фильтрации может вызвать быстрое осаждение гидроксидов железа (III)

Таблица 1

Вклад регентов в значение оптической плотности холостой пробы

Смеси и компоненты	D
Буфер + феррозин + аскорбиновая кислота	0,007
Буфер + феррозин	0,006
Буфер + аскорбиновая кислота	0,001
Буфер	0,000
Феррозин	0,004
Аскорбиновая кислота	0,003

и снижение концентрации растворенного железа (II). Железо (II) достаточно устойчиво в водном растворе только в сильноокислой среде [7]. Но при этом хранение проб в кислой среде может привести к растворению гидроксидов железа (III) и, следовательно, к увеличению концентрации общего растворенного железа [1]. Ввиду того, что в полевых условиях нет возможности непосредственного определения форм железа сразу после отбора проб воды, было решено предотвращать окисление железа (II) подкислением пробы. Возможное растворение коллоидов железа (III) при этом, с точки зрения проводимых нами исследований, не очень значимо, т.к. размер этих соединений меньше диаметра пор фильтрующих мембран [1] и, следовательно, они входят в состав именно растворенных, а не взвешенных форм железа.

Для оптимизации процедуры пробоотбора произведен параллельный отбор проб пресной воды двумя способами. По первой процедуре образцы воды сначала были отфильтрованы (операция заняла менее минуты, контакт с атмосферой был незначителен), а затем подкислены и герметично закрыты; по второй – они сразу были подкислены и закрыты, а отфильтрованы непосредственно перед анализом. Содержание восстановленной формы железа в пробах воды, обработанных по первой процедуре, составляло 402 ± 20 , по второй – 670 ± 34 мкг/л. Полученные результаты показывают, что даже незначительное время контакта образцов с кислородом привело к снижению концентрации восстановленного железа почти в 2 раза, что вносит большую погрешность в определение соотношений форм железа, чем возможное растворение коллоидов железа, количество которых в исследуемых водах невелико.

Таким образом, отдавая предпочтение установлению точных концентраций восстановленной формы железа, процедура пробоотбора выглядит следующим образом. Поднятая батометром с нужного горизонта вода после отбора проб на определение содержания растворенных газов незамедлительно отбирается для анализа на содержание растворенного железа в пластиковую емкость с предварительно добавленной кислотой, имеющую герметичную крышку. Далее транспортируется в лабораторию для выполнения анализа, который должен проводиться, как рекомендовано в [7], не позднее суток после отбора.

Затем мы проверили, действительно ли срок хранения пробы сказывается на изменении концентраций общего железа. Нефильтрованные и неподкисленные пробы воды хранились в течение месяца в пластиковых центрифужных пробирках (общее количество более 30). В некоторых пробирках, особенно с водой придонных горизонтов, было заметно ее осветление и образование мелкодисперсной взвеси коричневого цвета. После подкисления пробы произошло лишь частичное уменьшение ее количества. Концентрации измеренного в данных пробах суммарного растворенного железа в целом были меньше на 60 % и более по сравнению со свежееотобранными водами. Предположив органическую природу образовавшейся взвеси, пробы подвергли УФ облучению в течение часа, как рекомендовано в [4], причем часть проб оставалась нефильтрованной, а другие параллельные им пробы (с того же горизонта водной толщи) были профильтрованы перед проведением этой операции. Затем воду в обоих случаях отфильтровали и провели определение общего растворенного железа. Для первоначально нефильтрованных проб концентрации железа были на порядок больше, чем в профильтрованных перед облучением. Это свидетельствует о том, что железо было связано в комплексы с органическими лигандами. При воздействии УФ органические вещества разрушились, высвободив при этом связанные с ними катионы.

Кроме того, нами были проанализированы отобранные пробы воды, отфильтрованные, подкисленные и герметично закрытые сразу после отбора проб (в течение суток после отбора), после недельного и двухнедельного хранения образцов. Отмечено занижение результатов долгохранящихся проб по сравнению с проанализированными в первые сутки, хотя явно выраженного и визуально замеченного образования взвеси не было обнаружено.

На основании проведенных экспериментов можно сделать вывод, что для получения достоверных результатов определение всех форм железа необходимо проводить как можно скорее после отбора пробы воды, сохраняя пробу до этого момента подкисленной.

Далее были изучены факторы, касающиеся хода анализа по определению содержания железа. При определении всех форм растворенного железа для образцов, содержащих его в количествах порядка десятков

Ключевые слова: растворенное железо, пресноводные озера, фотометрическое определение, феррозины

мкг/л, получили значения оптических плотностей растворов ниже, чем для холостых проб. Причем при добавлении первых порций анализируемой воды (аликвота 1 мл) наблюдалось явно выраженное появление окраски смеси (т.е. образование комплекса), при дальнейшем добавлении анализируемой воды происходило обесцвечивание раствора, что подтверждалось измеренными значениями оптических плотностей, хотя по логике добавление пробы должно было бы приводить к усилению окраски из-за внесения большего количества определяемого компонента. Мы предположили, что причиной этого является снижение рН смеси до такого значения (менее 3), при котором атомы в молекуле феррозина, отвечающие за образование связей с металлом, протонируются и образование комплекса железа с реагентом становится невозможным [4]. Снижение рН обуславливается внесением анализируемой воды, которая при отборе была подкислена до значений рН менее 2. При добавлении первых порций воды феррозин, по-видимому, еще активен и образует комплекс (рН смеси реагентов до внесения пробы 5–6).

Для проверки этого предположения была выполнена следующая аналитическая операция. В пробирки были внесены все необходимые для определения железа реагенты, при этом значение рН смеси составляло 5-6 (по универсальной индикаторной бумаге). При добавлении к смеси 5 мл профильтрованной подкисленной пробы воды значение рН снизилось до 1-2, окраска смеси не развивалась. После этого мы стали приливать пробу воды к смеси реактивов постепенно, начиная с 1 мл. При внесении этой порции пробы значение рН не достигло сильноокислой области, оставаясь в нужном нам интервале. Прибавление второго миллилитра пробы воды снизило рН до 2. В обоих случаях смесь окрасилась и были получены сравнимые результаты.

Таким образом, объем отобранной пробы для анализа не должен превышать 2 мл. Для полной уверенности, что мы не выйдем при внесении пробы за пределы подходящего для определения железа интервала рН, мы решили непосредственно перед добавлением пробы прилить в цилиндр к смеси реактивов деионизированную воду, доводя общий объем до 5 мл, таким образом слегка разбавив кислую анализируемую воду.

Железо (III), присутствующее в растворе, может реагировать с феррозином

[1], тем самым вмешиваясь в окраску комплекса железа (II). Однако оказалось, что вклад этой формы на порядки меньше значения для железа (II) при равных концентрациях.

После этого был оценен вклад в значение оптической плотности холостой пробы как индивидуальных реагентов, так и в смесях различных комбинаций (*табл. 1*).

Из *табл. 1* видно, что определяют значимый вклад в значение оптической плотности холостой пробы феррозин и аскорбиновая кислота. Причем в смеси с ацетатным буфером вклад аскорбиновой кислоты снижается, а феррозина увеличивается по сравнению с оптической плотностью растворов индивидуальных веществ.

Было определено также время, протекающее с момента взаимодействия железа с феррозином в стандартных образцах при построении калибровочной зависимости, когда значение оптической плотности не подвержено никаким флуктуационным изменениям. Оно составило 30 мин.

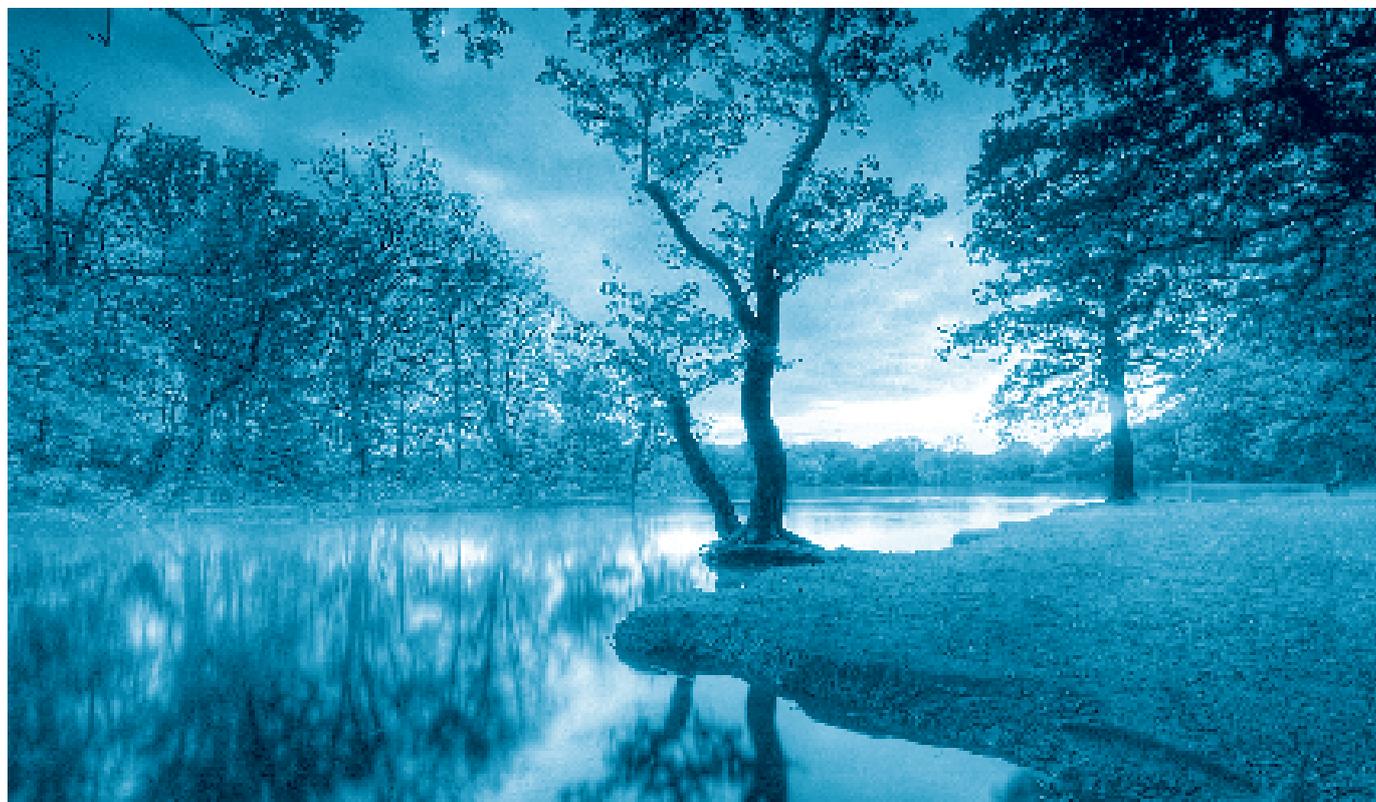
Установлено, что комплекс железа с реагентом постепенно разрушается после 8 ч с момента взаимодействия реагентов.

Учитывая выявленную специфику анализа пресных вод, в выбранную методику были внесены соответствующие допол-

нения и с ее помощью проведен анализ по установлению количеств форм растворенного железа на достаточно большом (более 300) количестве образцов.

Заключение

Выполнена оптимизация взятой за основу методики определения железа в морских водах для анализа пресных вод с учетом отсрочки анализа по времени до суток с момента отбора пробы. Опробована и применена в дальнейшем процедура пробоотбора с сохранением возможности определения в образце обеих форм железа, но прежде всего восстановленной формы; внесены дополнения в ход анализа взятой за основу методики и проверены факторы, влияющие на определение содержания железа (сроки хранения пробы, выбор объема аликвоты пробы для анализа, оценка вклада возможного взаимодействия железа (III) с феррозином и вклада реагентов в значение оптической плотности холостой пробы, установление времени начала разрушения образовавшегося комплекса железа с феррозином и др.). Адаптированная методика использована для определения растворенного железа в пресноводных озерах.



Исследования выполнены при поддержке гранта РФФИ-Север №11-05-98802; программы Президиума РАН №12-П-5-1021; Проекта УрО РАН №12-У-5-1014.

Литература

1. Viollier P.W. The ferrozine method revisited: Fe(II)/Fe(III) determination in natural waters / Viollier, P.W. Inglett, K. Hunter, A.N. Roychoudhury, P. Van Cappellen // *Appl. Geochem.* 2000. V. 15. P. 785–790.
2. Sarradin P.M. Fe analysis by the ferrozine method: Adaptation to FIA towards in situ analysis in hydrothermal environment / Sarradin P.M., Bris N., Gall C., Rodier P. // *Talanta*, 2005. V. 66. P. 1131–1138.
3. Hydes D.J. Methods for the shipboard determination of dissolved iron and manganese in samples of sediment interstitial water / Hydes D.J., Chapman E. // *Institute of Oceanographic Sciences*, 1986. Report №219. 36 p.
4. Кононец М.Ю. Определение растворенных форм железа в морской воде с помощью феррозина / М.Ю. Кононец, С.В. Пахомова, А.Г. Розанов, М.А. Проскурин // *Журн. аналит. химии.* 2002. Т. 57 №7. С. 704–708.
5. Stookey Lawrence L. Ferrozine-A New spectrophotometric reagent for iron // *Anal. Chem.* 1970. V. 42. №7. P. 779–781.
6. Gibbs C.R. Characterization and application of ferrozine iron reagent as a ferrous iron indicator // *Anal. Chem.* 1976. V. 48. №8. P.1197–1201.
7. ГОСТ 4011-72. Вода питьевая. Методы измерения массовой концентрации общего железа. Введен 1974-01-01. М.: Изд-во стандартов СССР, 1972. 8 с.

K.V. Titova, N.M. Kokryatskaya

OPTIMIZATION OF METHOD OF DISSOLVED IRON DETERMINATION USING FERROZINE IN FRESHWATER LAKES

A method of determination of dissolved reactive iron forms using ferrozine in freshwater lakes was optimized: facilities and procedure of water sampling were tested; sample time and storage conditions were detected; and factors influencing on iron concentration determination were revealed. The method was evaluated for analysis of samples of surface and entrapped water.

Key words: dissolved iron, freshwater lake, photometric determination, ferrozine