Pracownia klasycznej analizy ilościowej

Oznaczanie żelaza metodą wagową

Ćwiczenie obejmuje:

- przygotowanie tygli do wykonania analizy (wyprażenie do stałej masy)
- wytrącenie trudno rozpuszczalnego osadu $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$
- przemycie i przesączenie osadu
- spalenie sączka i wyprażenie osadu do stałej masy
- zważenie osadu i określenie zawartości żelaza w badanej próbie

Wstęp

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 $2Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$, syderyt $FeCO_3$ i piryt FeS_2. 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 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 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. wykazując nagromadzenie w wątrobie. Największa jego zawartość 60-70% przypada na hemoglobinę i mioglobinę. Żelazo jest również składnikiem wielu

enzymów oraz związków metaloproteinowych biorących udział w procesach oksydacyjno-redukcyjnych. 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.

Oznaczanie żelaza w różnych matrycach i różnymi metodami opisane zostało 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, preferowane jest w przypadku analizy materiału, w którym żelazo stanowi główny składnik. Do oznaczania bardzo małych zawartości żelaza stosuje się różne metody instrumentalne między innymi spektrofotometryczne.

Wagowe oznaczanie żelaza

Stosowany sprzęt:

kolba miarowa 100 ml, zlewki o pojemności 400 ml, kolby stożkowe 250-300 ml, pipeta pełna 20 ml, pipety miarowe, bagietki, szkiełka zegarkowe, lejki, tryskawka, tygle porcelanowe, eksykator, sączki bezpopiołowe miękkie, trójkąty porcelanowe, trójnogi, siatki ceramiczne, statywy, łapy, szczypce, kółka do podtrzymywania lejków, palniki, suszarka elektryczna, waga analityczna.

Stosowane odczynniki i roztwory:

stęż. HCl cz.d.a., stęż. HNO_3 cz.d.a., stęż. NH_4OH cz.d.a., 0,1 mol/l $AgNO_3$

Zasada metody:

Oznaczanie żelaza opiera się na strącaniu Fe^{3+} z roztworu kwaśnego za pomocą amoniaku:

$$Fe^{3+} + 3NH_4OH \rightarrow Fe(OH)_3\downarrow + 3\ NH_4^+$$

i wyprażeniu osadu w temperaturze 1173 K do Fe_2O_3:

$$2Fe(OH)_3 \rightarrow Fe_2O_3 + 3H_2O$$

Amoniak nie strąca jonów Fe(II) ilościowo, dlatego w przypadku ich obecności należy je najpierw utlenić np. kwasem HNO_3:

$$3Fe^{2+} + NO_3^- + 4H^+ \rightarrow 3Fe^{3+} + NO + 2H_2O$$

Właściwości osadu:

Strącony osad jest wyjątkowo trudno rozpuszczalny w wodzie. Nawet w słabo kwaśnym roztworze o pH=4 rozpuszcza się mniej żelaza niż 0.05mg/l. Osad uwodnionego wodorotlenku Fe(III) strącony na zimno jest bezpostaciowy, strącony zaś na gorąco posiada charakter skoagulowanego koloidu. Łatwość sączenia osadu zależy od temperatury w jakiej był on strącany. Najłatwiej odsącza się osad strącony w temperaturze około 372 K, ogrzewany przez pewien czas. Należy unikać dłuższego gotowania cieczy po strąceniu, gdyż osad staje się śluzowaty i trudniej go sączyć. Osad należy przesączyć przez sączek miękki, a następnie spalić sączek bez oddzielania osadu. Osad uwodnionego wodorotlenku żelaza (III) nie ulega łatwo peptyzacji można go więc przemywać czystą gorącą wodą.

Przygotowanie tygli do prażenia osadu:

Pusty tygiel musi być doprowadzony do stałej masy przez wyprażenie go w takich samych warunkach w jakich będzie prażony z osadem. W tym celu czysty tygiel wstawia się pionowo do trójkąta kaolinowego umieszczonego na trójnogu. Tygiel ogrzewa się początkowo ostrożnie małym nie świecącym płomieniem, a następnie powoli w ciągu 2-3 minut zwiększa się płomień do osiągnięcia maksimum. Tygiel należy prażyć w ten sposób w ciągu 15 minut, następnie odstawić palnik i po 1 minucie po zniknięciu świecenia tygla przenieść go czystymi ciepłymi szczypcami do eksykatora i pozostawić do osiągnięcia temperatury otoczenia (zazwyczaj wystarcza pozostawić tygiel w eksykatorze 30 min.). Po zważeniu tygla poddaje się go ponownemu prażeniu przez 15 min i znowu waży. Czynności te powtarza się tak długo aż wyniki dwóch kolejnych ważeń będą różniły się między sobą najwyżej o 0.2 mg.

Wykonanie oznaczenia:

Badany roztwór żelaza rozcieńczyć wodą w kolbie miarowej o pojemności 100 ml do kreski i dokładnie wymieszać. Przenieść ilościowo przy pomocy pipety pełnej do zlewki o pojemności 400 ml porcję roztworu do analizy. Do roztworu w zlewce dodać 1 ml stężonego HCl i 5 kropli stężonego HNO_3. Do zlewki włożyć bagietkę, przykryć szkiełkiem zegarkowym i podgrzać (na siatce) do temperatury 343 K (pojawiają się pęcherzyki gazu na dnie zlewki) następnie krótko (około 3 minuty) ogrzewać bez wrzenia. Po utlenieniu całej ilości żelaza roztwór rozcieńczyć gorącą wodą do objętości ok 150 ml i ogrzać przykryty szkiełkiem zegarkowym prawie do wrzenia. W celu strącenia osadu wodorotlenku Fe(III) dodawać kroplami stężony roztwór NH_4OH (ciągle mieszając roztwór bagietką) aż do wystąpienia słabego zapachu amoniaku. Zlewkę przykrytą szkiełkiem zegarkowym pozostawić na kilka minut do opadnięcia wytrąconego osadu. Ciecz zlewać przez miękki sączek i przemywać osad 3-4 razy przez dekantację biorąc każdorazowo 70-100 ml gorącej wody. Osad przenieść na sączek, spłukać resztę osadu pozostałego w zlewce za pomocą strumienia wody z tryskawki. W przypadku, gdy cząstki osadu przylegają mocno do ścianek i dna zlewki i strumieniem wody z tryskawki nie można ich spłukać należy do zlewki wrzucić skrawek bibuły sączkowej i zetrzeć nim resztki osadu. W tym celu zwilżony kawałek bibuły przesuwa się po ściance zlewki za pomocą bagietki. Następnie bibułę wraz z resztkami osadu należy spłukać na sączek strumieniem wody z tryskawki. Zebrany na sączku osad należy przemywać gorącą wodą do zaniku w przesączu reakcji na jony Cl^-. Próbę wykonuje się na szkiełku zegarkowym dodając do paru kropli przesączu zakwaszonego jedną kroplą HNO_3 roztwór $AgNO_3$. Przemyty osad pozostawić na sączku w przykrytym lejku do

całkowitego spłynięcia wody. Złożony sączek umieścić w tyglu porcelanowym wyprażonym do stałej masy. Sączek umieszczony w tyglu wysuszyć w suszarce, lub nad małym płomykiem palnika gazowego ustawiając tygiel ukośnie. Zbyt szybkie ogrzewanie może spowodować rozpryskiwanie osadu, a nawet pęknięcie tygla. Po wyschnięciu sączka ogrzewamy tygiel nie zmieniając jego pozycji małym płomieniem, aby sączek zwęglił się w niskiej temperaturze. Czynność ta wymaga powolnego i stopniowego ogrzewania, aby nie dopuścić do zapalenia gazów uchodzących z tygla. Po zwęgleniu sączka należy zwiększyć nieco płomień i spalić węgiel z sączka w jak najniższej temperaturze. Po całkowitym spaleniu węgla tygiel ustawić pionowo i osad wyprażyć nad pełnym płomieniem palnika gazowego w ciągu 15 min. Po ostygnięciu tygla z osadem w eksykatorze (około 30 min) tygiel zważyć. Powtarzać prażenie do osiągnięcia stałej masy tygla ($\pm$ 0.2 mg). Oznaczenie wykonać w trzech równoległych próbach.

Zawartość żelaza w próbie obliczyć stosując zależność: $\boldsymbol{m = a \cdot 0{,}6994 \cdot w \quad [g]}$

gdzie: ***a*** – oznacza masę Fe_2O_3 w tyglu [g]

w – współmierność stosowanej kolby i pipety

0,6994 – mnożnik analityczny Fe/Fe_2O_3

Podać dane doświadczalne oraz zawartość żelaza w badanej próbie zgodnie z poniższą tabelą:

nr próbki	masa pustego tygla [g]	masa tygla z osadem [g]	masa Fe_2O_3 [g]	masa żelaza [g]	Średnia masa żelaza [g]*
1					
2					
3					

* Masa średnia – po odrzuceniu wyników wątpliwych