

Analitičke metode određivanja iona željeza u morskoj vodi

Bogdanovski, Lana

Undergraduate thesis / Završni rad

2024

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:919645>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-13**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Lana Bogdanovski

Studentica 3. godine Preddiplomskog sveučilišnog studija KEMIJA

ANALITIČKE METODE ODREĐIVANJA IONA ŽELJEZA U MORSKOJ VODI

Završni rad

Rad je izrađen u Zavodu za Analitičku kemiju

Mentor rada: prof. dr. sc. Sanda Rončević

Zagreb, 2024.

Datum predaje prve verzije Završnog rada:

15. srpnja 2024.

Datum ocjenjivanja Završnog rada i polaganja Završnog ispita:

6. rujna 2024.

Mentor rada: prof. dr. Sc. Sanda Rončević

Potpis:

Sadržaj

§ SAŽETAK.....	VII
§ 1. UVOD	1
1.1. Biološka važnost željeza u morskoj vodi	1
1.2. Protokoli pri uzorkovanju morske vode.....	3
§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME.....	5
2.1. Analitičke metode analize željeza u morskoj vodi.....	5
2.2. Spektrofotometrija.....	8
2.3. Zaključak	14
§ 3. LITERATURNI IZVORI.....	XV

§ Sažetak

Željezo je ključni element za biološke procese u morskim ekosustavima, posebno zbog svoje uloge u metabolizmu biljaka i fotosintetskoj aktivnosti fitoplanktona. Fitoplankton je značajan za globalno kruženje ugljika u oceanima, što utječe na izmjenu ugljikova dioksida između zraka i mora. Iako je željeza mnogo u zemljinoj kori, koncentracije u oceanima su vrlo niske, s većim koncentracijama u obalnim vodama. U morskoj vodi željezo postoji u dva oksidacijska stanja: željezo (II) i željezo (III), te formira različite organske i anorganske komplekse. Željezo (III) je dominantno u oksigeniranim vodama i može stvarati netopljive okside. Proces i kao što su fotoredukcija, atmosfersko taloženje i difuzija iz sedimenata utječu na dostupnost željeza u različitim oksidacijskim stanjima. Analitičke metode za određivanje željeza u morskoj vodi uključuju spektrofotometrijske metode, voltametriju i kemiluminiscentne metode. Spektrofotometrijske metode koriste ligande za selektivno vezanje određenih oksidacijskih stanja željeza. Sve ove metode i postupci osiguravaju bolje razumijevanje kruženja željeza u prirodi i njegov biološki značaj, omogućujući analizu i procjenu utjecaja na globalni ekosustav.

§ 1. UVOD

1.1. Biološka važnost željeza u morskoj vodi

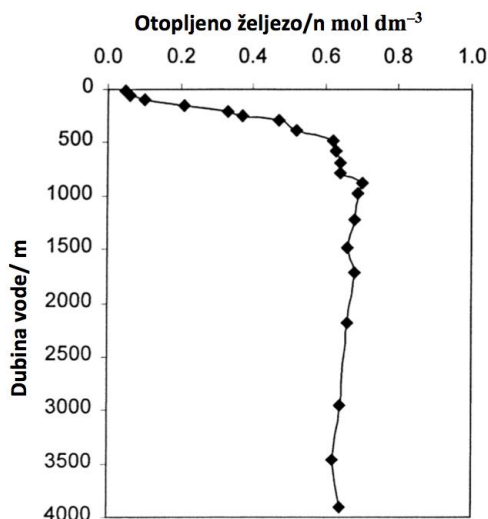
Željezo je esencijalni element za životne procese u morskim ekosustavima, igrajući ključnu ulogu u metabolizmu biljaka. Ključno je za fotosintezu, respiracijski lanac elektrona, redukciju nitrata i sintezu klorofila. Fitoplanktoni, koji su ključni za globalno kruženje ugljika, ovise o željezu za rast i fotosintetsku aktivnost. Željeza ima jako malo u oceanima (0.05–2 nM), unatoč povećanoj prisutnosti u zemljinoj kori (5,6 %), dok obalne vode obično sadržavaju veće koncentracije željeza.¹ Također koncentracija otopljenog željeza ovisi i o dubini kao što je prikazano na slici 1. gdje je prikazana ovisnost koncentracije željeza o dubini oceana za sjeverni Tih ocean.¹ Veće koncentracije iona željeza potiču veću produktivnost fitoplanktona, što utječe na izmjenu ugljikova dioksida između zraka i mora. Određivanje koncentracija iona željeza u morskoj vodi važno je zbog razumijevanja njegovog utjecaja na rast fitoplanktona i globalno kruženje ugljika, koje ima posljedice na svjetsku klimu. Slika 2.¹ prikazuje shemu kruženja željeza u prirodi.

Željezo u morskoj vodi postoji u različitim fizikalno-kemijskim oblicima, a najčešće je prisutno u dva oksidacijska stanja: željezo (II) i željezo (III). Ova oksidacijska stanja ključna su za formiranje različitih organskih i anorganskih topljivih kompleksa i koloida. Ioni željeza (III) dominiraju u oksigeniranim vodama i mogu stvarati netopljive okside, dok su ioni željeza (II) manje prisutni jer se oksidiraju u željezo (III). Željezo(II) iako manje prisutno idalje postoji u otopini zbog mogućnosti stvaranja kompleksa čime je spriječena njegova oksidacija u željezo (III). Potencijalni izvori iona željeza (II) uključuju fotoredukciju željeza (III), atmosferske taloge i difuziju iz sedimenata, kao što je prikazano na slici 2. Kompleksiranje ovih dvaju iona doprinosi stvaranju topljivih spojeva i njihovu prisutnost u vodenoj otopini.

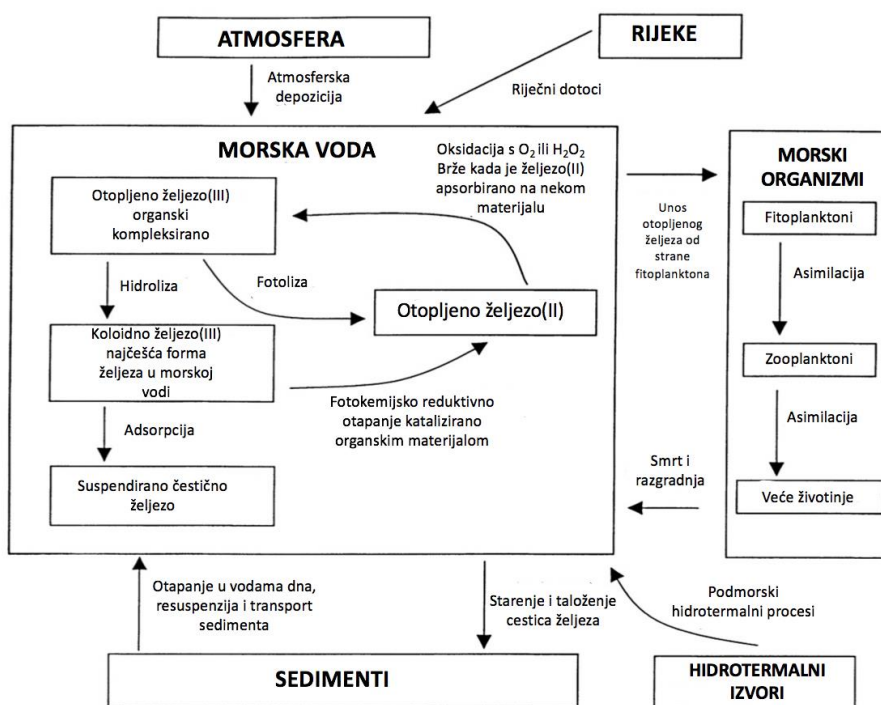
Određivanje vrsta željeza u morskoj vodi predstavlja veliki izazov zbog njegove niske koncentracije i velike reaktivnosti. Stoga su potrebne analitičke metode velike osjetljivosti kako bi se bolje razumjelo njegovo kruženje u prirodi i njegov biološki značaj. Zbog velike reaktivnosti vrsta željeza, analiza je nužna odmah nakon uzorkovanja morske vode.

Spektrofotometrijske metode su prvi izbor za određivanje željeza. Uobičajeno se koriste uz dodatak liganada za selektivno vezanje određenog oksidacijskog stanja željeza. Standardne

metode određivanja iona željeza u različitim uzorcima koriste UV/VIS spektrofotometrijske metode uz dodatak fenantrolina ili tiocijanata kao liganada za kompleksiranje iona željeza. Ostale metode, koje se koriste u novije vrijeme i daju dobre rezultate su voltimetrija i kemiluminiscentna metoda.



Slika 1. Promjena zastupljenosti iona željeza pri različitim dubinama za sjeverni Tih ocean



Slika 2. Prikaz kruženja željeza u prirodi

1.2. Protokoli pri uzorkovanju morske vode

Jako niske koncentracije željeza u morskoj vodi (pM) zahtijevaju analitičke metode s prikladnom detekcijom. Prisutnost željeza u laboratorijima i materijalima koji se koriste za uzorkovanje i analize predstavlja rizik za kontaminaciju uzoraka. Također, velika reaktivnost željeza predstavlja problem pri određivanju točno određenih redoks vrsta. Stoga su pri uzorkovanju potrebna jasno definirana pravila za rukovanje s uzorcima i načinima uzimanja uzoraka te skladištenje istih. Nedostatak protokola za mjerenje koncentracije željeza rezultiralo je niskom točnošću podataka sve do 1970-tih godina. Mogućnost određivanja pikomolarnih vrijednosti u novijim istraživanjima rezultat je poboljšanja analitičkih metoda, a također i uklanjanja prisutnih nečistoća. Metode koje se koriste za *in-situ* analize su spektrofotometrija, voltometrija i kemiluminiscencija. Njihova prednost je manje zahtjevna izvedba i relativno mala instrumentacija čime je omogućeno korištenje na brodu odmah po uzorkovanju. Za razliku od ovih metoda, metode elektrotermičke atomske apsorpcijske spektrometrije (ETAAS) i spektrometrije masa uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-MS) su vrlo sofisticirane te je njihova uporaba moguća samo u laboratorijima.

Na moru je sprječavanje kontaminacije uzoraka od najveće važnosti, što zahtijeva korištenje čistog prostora opremljenog laminarnim protokom zraka.¹ Uz diskretne uređaje za uzorkovanje, koriste se i raznovrsni površinski sustavi pumpanja za dostavu morske vode u brodski laboratorij. Za analizu željeza, metalne cijevi za pumpanje potrebno je zamijeniti plastičnim materijalima. Nakon uzorkovanja potrebno je odvajanje taloga postupkom filtracije. Većina laboratorija sada koristi slične vrste filtera u obliku diskova ili patrona s membranama od polikarbonata ili celuloze acetat koji se razlikuju po graničnim vrijednostima za određivanje otopljenog željeza. Uobičajeno se koriste filtri veličine pora od 0,2 µm ili 0,4 -0,45 µm. Za određivanje ukupno prisutnog željeza koristi se dodatak kiseline za otapanje taloga prije filtracije. Ukupno željezo uključuje otopljene, koloidne i labilne čestične frakcije.

U zadnje vrijeme se koriste tekuće-tekuće mikroekstrakcije (eng. *dispersive liquid-liquid microextraction*, DLLME) za odvajanje i određivanje organskih i hidrofobnih anorganskih kompleksa u različitim uzorcima. Ovaj postupak također ima svoja ograničenja zbog poteškoća u separaciji faza i slabe efikasnosti ekstrakcije. Da bi se poboljšali rezultati koriste se supermolekularna otapala (SM) u DLLME (eng. *supramolecular solvents in dispersive liquid-liquid microextraction*, SM-DLLME) ili ionski povratno izmiješana

micelarna supramolekulska otapala (eng. *ionic reverse mixed micelle supramolecular solvents in dispersive liquid–liquid microextraction*, i-RMM-SM-DLLME).

§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME

2.1. Analitičke metode analize željeza u morskoj vodi

Atomska spektrometrija

Ove metode općenito uključuju korak predkoncentriranja korištenjem ekstrakcije otapalom ili *on-line* kelacijske kolone i analizu pripremljenih uzoraka metodama ETAAS i ICP-MS. U postupku se koristi keliranje s amonijevim 1-pirolidinditiokarbamatom (APDC) i dietilamonijevim dietilditiokarbamatom (DDDC), dvostruku ekstrakciju u kloroformu i povratnu ekstrakciju u dušičnoj kiselini. Ovaj postupak učinkovito detektira glavne katione prisutne u morskoj vodi. Prijavljene granice detekcije za ETAAS metode bile su 50 pM za metodu ekstrakcije otapalom Landinga i sur.² i 150 pM za Chelex-100 metodu predkoncentracije Saagera i sur.³ Najnoviji postupci određivanja željeza u morskoj vodi temelje se na metodi izotopnog razrjeđenja (*isotope dilution analysis* – IDA) s ICP-MS detekcijom visoke razlučivosti nakon sutaloženja magnezijevog hidroksida.⁴ Ovaj pristup zahtijeva minimalnu upotrebu reagensa (amonijak i klorovodična kiselina), daljnja je prednost što je metoda izotopnog razrjeđenja visoke točnosti, jer se određivanje ne temelji na vanjskim standardima ili standardnim dodacima. Nadalje, ICP-MS visoke razlučivosti omogućuje osjetljiva i vremenski učinkovita određivanja željeza te minimizira izobarne interferencije. Granice detekcije metode ICP-MS su 15 pM, 50 pM i 600 pM.⁴⁻⁶ Atomske spektrometrijske tehnike ne dopuštaju specijaciju oksidacijskog stanja željeza i stoga se koriste za određivanje ukupnog otopljenog željeza, ukupnog topivog željeza i/ili čestica željeza. Instrumenti se isključivo koriste u laboratorijima na obali. Nadalje, troškovi nabave i rada instrumenta su visoki.

Voltametrij

Sljedeća metoda za određivanje željeza u morskoj vodi bila je adsorpcijska voltametrij (AdCSV) koja je razvijena u kasnim 1980-ima. Ova tehnika ne zahtijeva uklanjanje matrice, ali koristi korak predkoncentracije u kojem se nalazi željezo kompleksirano dodanim ligandom. Kompleks željezo-ligand adsorbira se na radnu elektrodu pri specifičnom potencijalu. Živina

elektroda koristi se kao radna elektroda i povezana je s voltametrijskim analizatorom. Korak predkoncentriranja snižava granicu detekcije, izolira metal i time povećava selektivnost. Nakon predkoncentriranja slijedi korak odvajanja u kojem se kompleks reducira natrag u otopinu tijekom katodnog skeniranja i bilježi se struja redukcije. Jedan od prvih voltametrijskih liganada za određivanje željeza u morskoj vodi bio je katehol ⁷, ali granica detekcije (2 nM) bila je nedostatna za oceanske uzorke. Novije metode koriste 1-nitrozo-2-naftol (NN), salicilaldoksim (SA) i 2-(2-tiazolilazo)-p-krezol (TAC).⁸ Glavne prednosti voltametrijskih metoda su jeftini, kompaktni i prenosivi instrumenti te dobra osjetljivost. Najniže prijavljene granice detekcije su 80 pM (NN) i 100 pM. ⁸ Ukupne koncentracije otopljenog željeza u morskoj vodi određuju se pomoću voltametrije nakon digestije zakiseljenih alikvota potpomognute ultrazvukom, kako bi se razgradili koloidi željeza i jaki organski ligandi koji stvaraju komplekse željeza. Još jedna važna prednost voltametrijskih metoda je da se mogu koristiti za specijaciju željeza. Prednost voltametrijskih tehnika je njihova primjenjivost na mjerenja određivanja organskih i anorganskih vrsta željeza u morskoj vodi. Ove metode temelje se na kompeticiji liganda, pri čemu dodani ligand kompetira prirodno prisutnim organskim ligandima koji stvaraju komplekse željeza. Stupanj kompleksiranja otopljenog željeza(III) određuje se kompetitivnom titracijom liganda s naknadnim voltametrijskim određivanjem elektrokemijski labilnog željeza. Ukupno željezo se određuje nakon digestije uzoraka pomoću ultrazvučne kupelji. Ovaj pristup omogućuje određivanje koncentracije otopljenog prirodnog organskog željeza(III) kompleksirajućih liganda, određivanje uvjetne konstante stabilnosti željeza(III) vezanog na prirodne liganade i određivanje slobodnog otopljenog željeza(III). Podatci dobiveni kompetitivnom titracijom dokazuju snažno kompleksiranje željeza(III) s organskim ligandima u morskoj vodi. Istraživanja pokazuju da je 82-96 % željeza organski vezano u Sjevernom moru ⁹, 99 % u zapadnom Mediteranu ¹⁰ i 99,7 % u središnjem sjevernom Pacifiku. ¹¹ U vodama s visokim sadržajem hranjivih tvari i niskim sadržajem klorofila kao što je u Južnom Tihom oceanu, više od 80 % otopljenog željeza (III) je organski kompleksirano. ¹² Trenutačno granice detekcije voltametrije najčešće nisu dostatne za određivanje pikomolarnih koncentracija za moska područja s vrlo niskim udjelima željeza. Nadalje, primjena voltametrije na brodovima može interferirati s vibracijama broda zbog malih brzina skeniranja električnih pulseva.

Kemiluminiscencija

Kemiluminiscencija se može definirati kao emisija elektromagnetskog zračenja koje je posljedica kemijske reakcije. Visokonaponska fotomultiplikatorska cijev obično se koristi za detekciju. Reakcija katalitičke oksidacije sulfoflavina i luminola pomoću željeza temelj je ove analize. Reakcija katalitičke oksidacije sulfoflavina i luminola pomoću željeza temelj je ove analize. Luminol (5-amino-2,3-dihidro 1,4-ftalazindion) se katalitički oksidira pomoću željeza u pobuđeno stanje 3-aminofthalatni dianion, koji zatim emitira foton. Vrsta oksidansa koji se koristi s luminolom utječe na to koja će redoks vrsta željeza katalizirati reakciju. Obata i sur.¹³ koristili su vodikov peroksid kao dodatni oksidans za određivanje željeza(III). Uzorci su zakiseljeni do pH 3,0 i željezo(III) je selektivno predkoncentrirano na kromatografskoj 8-HQ koloni prije detekcije. Određivanje željeza(II) zahtijevalo je početno uklanjanje željeza(III) iz uzorka pomoću ove kolone i povećanje pH uzorka na 6 kako bi se željezo(II) predkoncentriralo. Luminolne kemiluminiscencijske reakcije nude najniže granice detekcije željeza u morskoj vodi. Obata i sur.¹³ poboljšali su svoju izvornu metodu i prijavili granicu detekcije od 10 pM za metodu luminol/vodikov peroksid. Za metode luminol/kisik navedene granice se kreću od 40 do 100 pM.¹⁴ Glavne prednosti kemiluminiscentnih metoda uključuju robusnost, prenosivost i nisku cijenu instrumentacije, brzu analizu, nizak rizik kontaminacije, sposobnost specijacije oksidacijskih stanja željeza i izvrsnu osjetljivost. Nedostatak kemoluminiscencije je taj što se ne može koristiti za mjerenja liganda koji stvaraju komplekse željeza zbog složenih mehanizama kelacije željeza na mikrokoloni.

Tablica 1. pregled metoda određivanja željeza u morskoj vodi¹

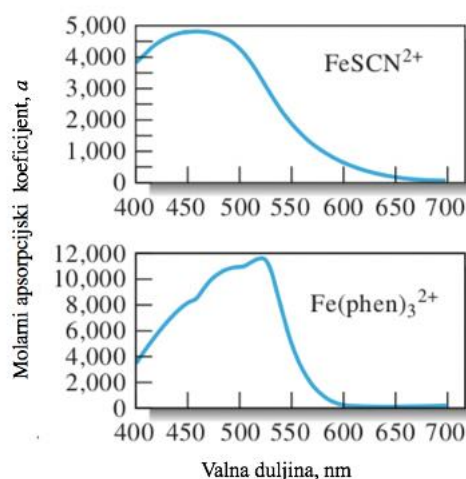
Vrsta željeza koja se određuje	Metode detekcije	Reagens za detekciju	Predkoncentracija	Granica detekcije (pM) ^a
Ukupno otopljeno željezo	GFAAS		Tekuća- tekuća ekstrakcija ditiokarbamata	50 (2s)
Ukupno otopljeno željezo	Izotopno razrjeđivanje		Silika imobilizirana 8-HQ	
Otopljeno željezo(II)	ICP-MS	Ferozin	C18 kolona	15 (3s)
Otopljeno željezo(III)	LC i kolorimetrija	Luminol/H ₂ O ₂	Alkoksidno staklo imobilizirano 8-HQ	100
Otopljeno željezo(II) i željezo(III)	Kemiluminiscencija	Ferozin	C18 kolona	10 (3s)
Ukupno željezo	Kolorimetrija	DPD	Vinilni polimer imobiliziran 8-HQ	100 (3s) Fe(II), 300 (3s) Fe(III)
	Katalitička kinetička spektrofotometrija			25 (3s)
Ukupno otopljeno željezo željezo(II) i željezo(III)	Kemiluminiscencija AdCSV		Vinilni polimer imobiliziran 8-HQ	Nije očitano
			1-Nitroso-2-naftol	120 (3s) Fe(II), 77 (3s) Fe(III)
Organska specijacija željeza	AdCSV		Salicilialkoksim	Nije očitano
Ukupno otopljeno željezo	Kemiluminiscencija	Luminol/O ₂	Vinilni polimer imobiliziran 8-HQ	40 (3s)
Ukupno željezo	Izotopsko razrjeđivanje HR-ICP-MS		Mg(OH) ₂ koprecipitacija	50 (3s)
Ukupno otopljeno željezo	Ekstrakcija na čvrstoj fazi HR-ICP-MS		Bis(2-hidroksietil) ditiokarbamat ; C18 kolumna	6 (3s)
Otopljeno željezo(III)	Kemiluminiscencija	Luminol/H ₂ O ₂	Vinilni polimer imobiliziran 8-HQ	21 (3s)

^a Granice detekcije određene u originalnome radu

Rezultati korištenja različitih metoda detekcije iona željeza u morskoj vodi, prethodno opisanih, prikazani su u Tablici 1. ¹

2.2. Spektrofotometrija

Spektrofotometrija je instrumentalna metoda koja se koristi za proučavanje apsorpcije elektromagnetskog zračenja. Temeljni koncept spektrofotometrije uključuje analizu svjetlosnog spektra koju uzorak apsorbira. Ova tehnika omogućuje identifikaciju i kvantifikaciju različitih kemijskih elemenata i spojeva, kao i proučavanje njihovih fizičkih svojstava. Uzorak se stimulira energijom ili kemijskom reakcijom. Prije nego se pobudi, uzorak se nalazi u osnovnom energijskom stanju, a nakon apsorpcije zračenja prelazi u pobuđeno stanje. Kada je uzorak pobuđen može doći apsorpcije ili refleksije zračenja. Mjerenje se odvija pomoću uređaja spektrofotometra. Informacije o analitu pratimo mjereći elektromagnetsko zračenje koje uzorak emitira pri povratku u osnovno stanje ili mjereći količinu apsorbiranog zračenja. Rezultati ovakvih mjerenja su često prikazani grafički spektrom kao ovisnost emitiranog zračenja o funkciji valne duljine, ¹⁵ kao što je prikazano na primjeru na slici 4. za kompleksne spojeve željeza. Mjerenjem apsorpcije možemo doći do kvalitativnih i kvantitativnih podataka o uzorku. U UV/VIS spektrofotometriji analizira se apsorpcija u ultraljubičastom dijelu spektra (200-400 nm) i vidljivom (400-700 nm) dijelu spektra elektromagnetskog zračenja. Do pobude dolazi nakon obasjavanja svjetlošću te elektron iz nisko energijske molekulske ili atomske orbitale prelazi u orbitalu više energije, energija fotona mora biti ista kao energijska razlika osnovnog i pobuđenog stanja. Lambert-Beerov zakon opisuje linearni odnos između apsorpcije (A), koncentracije otopine (c), duljine optičkog puta (b) i molarog apsorpcijskog koeficijenta (a): $A = a \cdot b \cdot c$. Ovaj zakon omogućava kvantitativnu analizu koncentracije tvari u otopini.



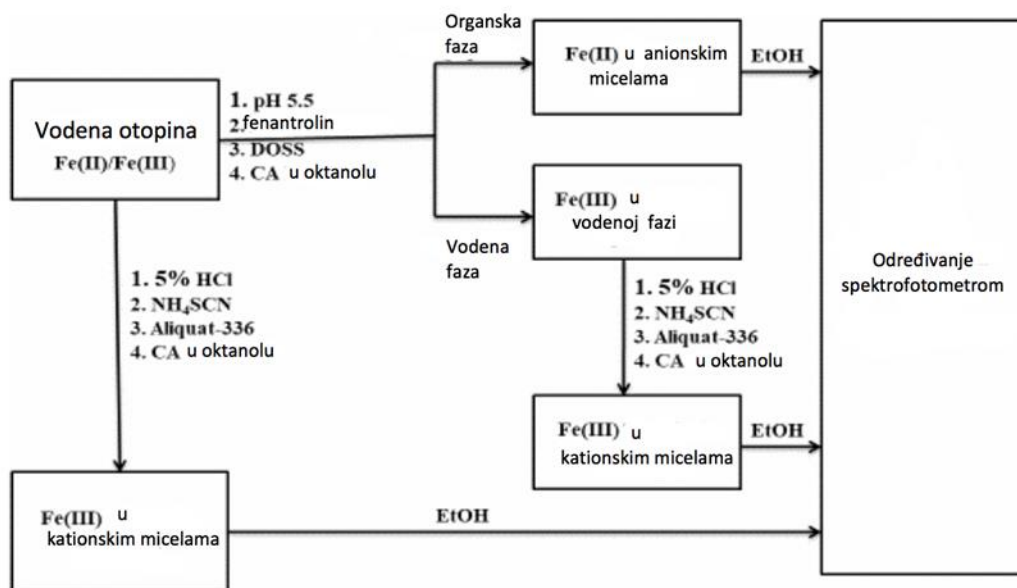
Slika 3. Primjer apsorpcijskih spektara vodenih otopina kompleksnih spojeva željeza

Spektrofotometrija je jedna od standardnih metoda određivanja željeza u niskom koncentracijskom području. Ona koristi ligande koji se selektivno vežu za specifične ione željeza i stvaraju obojene komplekse s velikom molarnom apsorptivnošću. Fenantrolin i tiocijanat su standardni ligandi za UV/VIS spektrofotometrijsku analizu Fe(II) i Fe(III). Metoda je učinkovita uz odgovarajuće volumene uzoraka i koncentracijska područja osjetljivosti metode. Na prirodnim razinama željeza najčešće dolazi do komplikacija zbog nedovoljne osjetljivosti. Te se poteškoće mogu prevladati uzastopnim odvajanjem i predkoncentriranjem u vodi topljivih Fe(II)-(phen)₃²⁺ i Fe(III)-(SCN)₆³⁻ kompleksa.¹⁵ Stoga je potrebno primijeniti tehnike mikroekstrakcije Fe(III) u prisutnosti Fe(II) i obrnuto.¹⁵

UV/VIS spektrofotometrijska analiza iona željeza

Meeravali, Madhavi i Sahyam¹⁵ su se u svome radu koristili disperzijskom mikroekstrakcijom tekuće-tekuće koja koristi anionske i kationske povratne miješane micelle supramolekulskih otapala (eng. *ionic reverse mixed micelle supramolecular solvents in dispersive liquid-liquid microextraction*, i-RMM-SM-DLLME) na sobnoj temperaturi. Najprije se Fe(II) ekstrahira anionskim dioktil-sulfosukcinatom DOSS-CA u reverzno miješanoj miceli, a nakon što nastane vrsta Fe(II)-(phen)₂³⁺ s ligandom fenantrolinom u slabom kiselom mediju u prisutnosti Fe³⁺, slijedi ekstrakcija neizreagirano Fe(III). Pri tome se koristi reagens Aliquat-336-CA koji je pripremljen miješanjem 20% *m/v* kaprilne kiseline, i 2% *m/v* reagensa Aliquat-336 u oktanolu.

Tim reagensom ekstrahira se tiocijanatnog kompleksa $\text{Fe(III)-(SCN)}_3^{6-}$. Nastale otopine kompleksa željeza potom se prenose u laboratorij gdje se spektrofotometrijski analiziraju. Kompleksi željeza stabilizirani su u hidrofilnome dijelu micela, što sprječava međupredtvorbu i kontaminaciju uzorka i ne narušavaju stvarne količine željeza u uzorku. U laboratoriju se za kvantifikaciju koristi spektrofotometar. Kompleksi željeza razdvojeni su koristeći tehniku i-RMM-SM-DLLME kao što je prikazano na slici 4.¹⁵



Slika 4. Shema ekstrakcije iona Fe(II) i Fe(III) iz otopine pomoću i-RMM-SM-DLLME

Ekstrakcija Fe(II) iz uzorka napravljena je u otopini čiji je pH ugođen na 5.5 u koju su dodani 10-fenantrolin, supramolekulska otapala i ultra cista voda za razrijeđenije. Dodatkom vode otopina se zamutila te su se na površini izdvojile micelle. Separacija micela odvijala se bez potrebe za centrifugom ili miješanjem. Obojane micelle su analizirane UV/VIS spektrofotometrom pri 522 nm nakon dodatka etanola. Neizreagirani $\text{Fe(H}_2\text{O)}_6^{3+}$ u donjem vodenom sloju korišten je za ekstrakciju Fe^{3+} tako što je otopina zakiseljena s klorovodičnom kiselinom te joj je dodan amonijevtiocijanat. Kompleks je potom ekstrahiran na isti način sa supermolekulskim otapalima kao i Fe(II), a spektrofotometrijska analiza je provedena pri 490nm. Kombinacija DOSS-CA i Alikvot-336-CA u oktanolu i tetrahidrofuranu tvore micelle. Odvajanje faza ovisi o veličini, obliku, hidrofobnim i hidrofilnim svojstvima. Ovo je jako korisna metoda za mikroekstrakciju zbog otapajućih svojstava i brzog formiranja micela koje se odvajaju zbog svog hidrofobnog vanjskog dijela. Brza mikroekstrakcija rezultirala je time

da se ne stvaraju nestabilne redoks vrste i općenito spriječila međupretvorbu Fe(II) u Fe(III) i obrnuto.

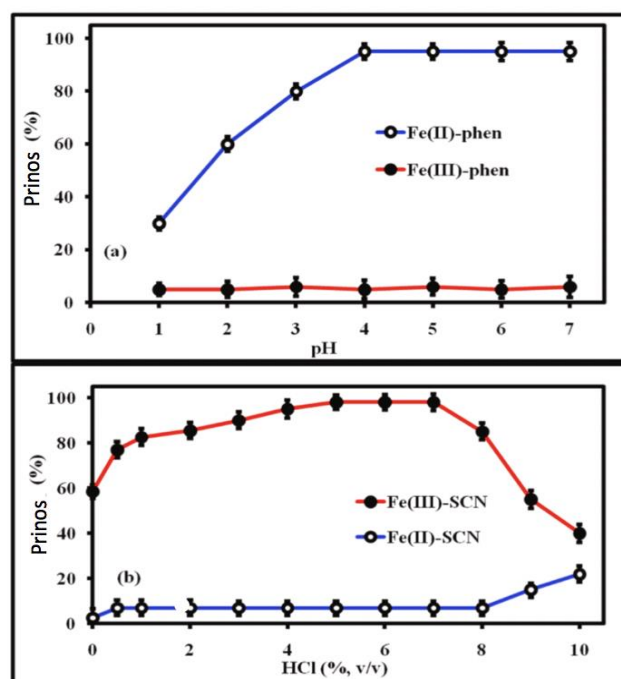
Rezultati spektrofotometrijske analize pokazali su da zbog vrlo niskih koncentracija nije bilo vidljive boje za kvantificiranje hidrofilnih Fe(II)-(phen)₂³⁺ i Fe(III)-(SCN)₆³⁻ kompleksa. Stoga se kompleksi se moraju selektivno ekstrahirati prije određivanja. Kompleksi Fe(II)-(phen)₂³⁺ i Fe(III)-(SCN)₆³⁻ ekstrahirani su kao anionski DOSS-CA i kationski Aliquat-336-CA uz povratne miješane micelle u supramolekularnim otapalima, te su formirali kvaterne hidrofobne ionske parove Fe(II)-(phen)₂³⁺-(DOSS-CA)₂ i Fe(III)-(SCN)₆³⁻-(Aliquat-336-CA)₃ u hidrofilnom unutarnjem dijelu povratne miješane micelle. Ovaj postupak rezultirao je stvaranjem intenzivno obojenih faza i povećanjem apsorptivnosti. ¹⁶

Ispitivanje utjecaja na mikroekstrakciju

Kiselost otopine utječe na stvaranje kompleksa s fenantrolinom i tiocijanatom te njihovo odvajanje. Zbog toga su ispitivanja provedena u rasponu pH 1-7 za Fe(II) i 0-10% HCl za Fe(III). Slika 5.¹⁵ pokazuje da u pH 4-7 formacija kompleksa Fe(II) i fenantrolina je bila 95-99% dok je nastalo samo 5-7% Fe(III). Unutar ovih slabih kiselih uvjeta sulfonat i deprotonirani karboksilat unutar hidrofilne jezgre micelle anionskog DOSS-CA reagiraju usklađeno s Fe(II) fenantrolin kompleksnim vrstama kroz elektrostatske interakcije. Ta interakcija dovodi do brzog stvaranja micela koje se formiraju bez potrebe za miješanjem. Zato je izabran pH od 5.5 za mikroekstrakciju za kompleksiranje Fe(II), a da Fe(III) ostane u otopini. Kod Fe(III) također na slici 5. vidimo da pri udjelu kiselosti od 5-7 % nastanak Fe(III) tiocijanatnog kompleksa bio je 95-98 % , a potom naglo pada na 35 % Pod ovim jakim kiselim uvjetima, kationske Aliquat-336-CA reverzne miješane micelle koje se sastoje od poboljšanih hidrofobnih repnih skupina zajedno s kationskim kvaternim amonijem i protoniranom karboksilnom kiselinom (pKa = 4,8 ± 0,2) što su glavna mjesta u hidrofilnoj šupljini, reagirale su sinergistički s anionskim kompleksom Fe(III)-(SCN)₃⁶⁻. Stoga je odabrana kiselost od 5% v/v HCl za selektivnu ekstrakciju kompleksiranog Fe(III) u prisutnosti nekompleksiranog Fe(II). ¹⁵ Na slici 5. prikazano je kako su se pratili različiti postotci prinosa pri različitim kiselostima za utvrđivanje optimalnih uvjeta i optimalne koncentracije fenantrolina i tiocijanata.

Također stabilnost i brzina formiranja micela te njihova selektivnost za ione željeza ovisi o ostalim specijama prisutnim na površini uzorka. Rezultati iz slike 5. pokazali su da Fe(II)-

(phen)₂³⁺ i Fe(III)-(SCN)₆³⁺ pokazuju najbolje rezultate s anionskim DOSS-CA i kationskim Aliquat-336-CA-i-RMM .



Slika 5. Utjecaj pH na prinos Fe(II) i Fe(III) koristeći i-RMM-SM-ME na sobnoj temperaturi. a) ekstrakcija Fe(II) u prisutnosti Fe(III) s fenantrolinom i DOSS b) ekstrakcija Fe(III) u prisutnosti Fe(II) s tiocijanatom i Aliquat-336

Da bi se ova metoda mogla primijeniti na različitim prirodnim uzorcima testiran je i utjecaj ostalih iona. Pretpostavljen je utjecaj na formiranje kompleksa zbog kompetencije s drugim ionima, no pokusi su provedeni nakon dodatka različitih iona modelnim otopinama željezovih iona i zadržana je efikasnost između 92 i 100 %, pokazujući da promatrani sustavi nemaju pretjerano veliki efekt za formiranje traženih kompleksa željeza .¹⁵

Kako bi se provjerila primjenjivost, ovaj je postupak primijenjen na stvarne uzorke vode za piće, podzemne vode i vode iz gradskih jezera. Ovi su rezultati otkrili da se zbroj koncentracija pojedinačnih vrsta željeza dobivenih sukcesivnom mikroekstrakcijom dobro slaže s vrijednostima dobivenim mikroekstrakcijom, a također se slaže s vrijednostima dobivenim sukcesivnom mikroekstrakcijom nakon koje je slijedilo određivanje metodom ETAAS. Rezultati prikazani u Tablici 2. ¹⁵ pokazuju da je u vodi za piće pronađeno samo Fe(III) i da su vrijednosti Fe(II) bile ispod granice detekcije procesa, vjerojatno zbog

oksidativnog stanja okoliša koje je dovelo do transformacije Fe(II) u Fe(III). Ukupna razina željeza u vodi za piće bila je ispod preporučenih razina koje je odredila WHO. U podzemnoj vodi koncentracija Fe(II) bila je viša od Fe(III) zbog redukativnog okoliša. U urbanoj jezerskoj vodi, nađeno je više Fe(II) zbog prisutnosti otopljene organske tvari koja je uzrokovala redukciju željeza, a ukupna količina željeza bila je veća od specificiranih razina (eng. *World Health Organization*)WHO-a što ukazuje na neprikladnost za vode za piće s obzirom na željezo.

Tablica 2. Analitički rezultati za sukcesivnu/individualnu specijacijsku analizu Fe(II) i Fe(III) u potvrđenim i prirodnim uzorcima vode korištenjem predloženih i-RMM-SM-ME postupaka pomoću SP i usporedba s ETAAS.

Matriksi	Izmjerene vrijednosti/ng mL ⁻¹								
	i-RMM-SM-ME-SP						i-RMM-SM-ME-ETAAS ^b		
	Sukcesivna mikroekstrakcija			Individualna mikroekstrakcija			Sukcesivna mikroekstrakcija		
	Fe(II)	Fe(III)	Fe(T) ^c	Fe(II)	Fe(III)	Fe(T) ^c	Fe(II)	Fe(III)	Fe(T) ^c
NIST 1643e voda	ND ^e	98 ± 2	98 ± 2	ND ^e	98 ± 2	98 ± 2	ND ^e	98 ± 3	98 ± 3
NIST1643f voda	ND ^e	93 ± 2	93 ± 2	ND ^e	93 ± 2	93 ± 2	ND ^e	93 ± 3	93 ± 3 (98.1 ± 1.4) ^d (93.44 ± 0.78) ^d
Stvarni vodeni uzorci									
Voda za pit	ND ^e	20 ± 2	20 ± 2	ND ^e	21 ± 2	21 ± 2	ND ^e	22 ± 4	22 ± 4
Voda iz tla	225 ± 5	85 ± 2	310 ± 5	220 ± 6	88 ± 3	308 ± 6	222 ± 7	87 ± 4	309 ± 7
Voda iz jezera	385 ± 10	165 ± 5	550 ± 10	390 ± 9	170 ± 7	560 ± 9	388 ± 15	168 ± 12	556 ± 15

a Srednja vrijednost pet mjerenja ± standardna devijacija

b ionske povratne miješane micle supramolekulskih otapala s elektrotermalnim atomskim apsorpcijskim spektrometrom

c Vrijednosti izračunate dodavanjem vrijednosti Cr(III) i Cr(IV)

d Potvrđeni rezultati

e Nisu detektirani

2.3. Zaključak

Trenutno se koristi širok izbor tehnika za određivanje željeza u morskoj vodi. Međutim, nedostatak standardnih protokola za čišćenje, uzorkovanje i filtraciju i odgovarajućeg certificiranog referentnog materijala za morsku vodu, rezultiralo je mogućim pogrešnim prijavljenim podacima o okolišu, to je spriječilo pouzdanu korelaciju između različitih oceanografskih ekspedicija i narušilo sposobnost razlikovanja između varijabilnosti okoliša i kvalitete analitičkih podataka. Od metoda o kojima se raspravljao najbolje rezultate daju voltometrijske i kemiluminiscencijske metode, bitan je daljnji razvoj metoda koje mogu mjeriti otopljeno željezo u uzorcima vode otvorenog mora pri pikomolarnim koncentracijama .

Postupkom koji su koristili Meeravali, Madhavi i Sahyamovi se izbjegava upotreba toksičnih organskih otapala te dugotrajno centrifugiranje ili grijanje/hlađenje. Opsani postupak je jednostavan u izvedbi, ekonomičan i ekološki prihvatljiv; a također odgovara konceptima „zelene kemije“. Mogućnost analize na licu mjesta (*in situ*) daje rezultate visoke točnosti budući da nema interkonverzije vrsta čak ni nakon dužeg skladištenja.

§ 3. LITERATURNI IZVORI

1. E.P. Achterberg, T.W. Holland, A.R. Bowie, R.F.C. Mantoura, P.J. Worsfold, *Analytica Chimica Acta*, **442** (2001), 1-14.
2. W.M. Landing, K.W. Bruland, *Geochim. Cosmochim. Acta* **51** (1987) 29.
3. P.M. Saager, H.J.W. de Baar, P.H. Burkill, *Geochim. Cosmochim. Acta* **53** (1989) 2259.
4. J.F. Wu, E.A. Boyle, *Anal. Chim. Acta* **367** (1998) 183.
5. K. Akatsuka, J.W. McLaren, J.W. Lam, S.S. Berman, *J. Anal. At. Spectrom.* **7** (1992) 889.
6. Y. Sohrin, S. Iwamoto, S. Akiyama, T. Fujita, T. Kugii, H. Obata, E. Nakayama, S. Goda 7. C.M.G. van den Berg, Z.Q. Huang, *J. Electroanal. Chem.* **177** (1984) 269.
7. P.L. Croot, M. Johansson, *Electroanalysis* **12** (2000) 565.
8. M. Giedliill, C.M.G. van den Berg, R.F. Nolting, K.R. Timmermans, *Mar. Chem.* **59** (1998) 283.
9. C.M.G. van den Berg, *Mar. Chem.* **50** (1995) 139.
10. E.L. Rue, K.W. Bruland, *Mar. Chem.* **50** (1995) 117.
11. R.F. Nolting, L.A. Gerringa, M.W. Swagerman, K.R. Timmermans, H.J.W. de Baar, *Mar. Chem.* **62** (1998) 335.
12. H. Obata, H. Karatani, E. Nakayama, *Anal. Chem.* **65** (1993) 1524.
13. R.T. Powell, D.W. King, W.M. Landing, *Mar. Chem.* **50** (1995) 13.

-
14. D.A. Skoog, D.M. West, F.J. Holler, S.R. Crouch, *Fundamentals of Analytical Chemistry*. Brooks/Cole Cengage Learning, Belmont, 2014, str. 650-721.
15. N.N. Meeravali, K. Madhavi, A.C. Sahayam, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **237** (2020) 118361.