# SPEKTROFOTOMEETRILISED MEETODID RAUA MÄÄRAMISEKS PIRITA JA PÄRNU JÕGEDE VETEST NING SEOS KESKKONNATINGIMUSTEGA

Bakalaureusetöö

Üliõpilane: Kristiina Korõtnikova
Juhendaja: Viia Lepane, Tallinna Tehnikaülikooli dotsent
Õppekava: Rakenduskeemia

Tallinn 2022

# Autorideklaratsioon

Kinnitan, et olen koostanud antud lõputöö iseseisvalt ning seda ei ole kellegi teise poolt varem kaitsmisele esitatud. Kõik töö koostamisel kasutatud teiste autorite tööd, olulised seisukohad, kirjandusallikatest ja mujalt pärinevad andmed on töös viidatud.

Autor: Kristiina Korõtnikova
[allkiri ja kuupäev]

Töö vastab bakalaureusetööle esitatavatele nõuetele.
Juhendaja: Viia Lepane
[allkiri ja kuupäev]

Töö on lubatud kaitsmisele.
Kaitsmiskomisjoni esimees: [nimi]
[allkiri ja kuupäev]

# Sisukord

Lühendite loetelu ..... 4
Sissejuhatus ..... 5
1. Kirjanduse ülevaade ..... 6
1.1 Raua tähtsus looduskeskkonnas ..... 6
1.2 Raua allikad veekeskkonnas ..... 6
1.3 Biogeokeemiline raua tsükkel ..... 7
1.4 Raua hooajalised muutused vetes ..... 9
1.5 Spektrofotomeetria ..... 10
2. Töö eesmärgid ..... 12
3. Eksperimentaalne osa ..... 13
3.1 Veeproovide võtukohad ja analüüsitud proovid ..... 13
3.2 Kasutatud kemikaalid ja seadmed ..... 14
3.2.1 o-fenantroliini meetod ..... 14
3.2.2 Kaaliumtiotsüanaadi meetod ..... 14
3.2.3 Spektrofotomeetria aparatuur ..... 15
3.3 Analüüsi käik ..... 15
3.3.1 o-fenantroliini meetod ..... 17
3.3.2 Kaaliumtiotsüanaadi meetod ..... 18
3.4 Tulemuste töötlemine ..... 18
4. Tulemused ja arutelu ..... 20
4.1 Raua ja raua ioonide sisaldus jõgedes o-fenantroliini meetodil ..... 20
4.2 Raua ja tema ioonide sisaldus jõgedes kaaliumtiotsünataadi meetodil ..... 23
4.3 Hinnang kasutatud meetoditele ja võrdlus ..... 24
Annotatsioon ..... 27
Abstract ..... 28
Kasutatud kirjandus ..... 29
LISAD ..... 31
Lisa 1. Raud(II) ja raud(III) protsentuaalsed sisaldused Pirita jões o-fenantroliini meetodil ..... 31
Lisa 2. Raud(II) ja raud(III) protsentuaalsed sisaldused Pärnu jões o-fenantroliini meetodil ..... 32
Lisa 3. Pirita jõe veeproovide raua sisalduste seos vee hüdroloogiliste näitajatega o-fenantroliini meetodil ..... 33
Lisa 4. Pirita jõe veeproovide raua sisalduste seos vee hüdroloogiliste näitajatega kaaliumtiotsüanaadi meetodil ..... 35

Lisa 5. Pärnu jõe veeproovide raua sisalduste seos vee hüdroloogiliste näitajatega o-fenantroliini meetodil ..... 37
Lisa 6. Pärnu jõe veeproovide raua sisalduste seos vee hüdroloogiliste näitajatega kaaliumtiotsüanaadi meetodil ..... 39

# Lühendite loetelu

| | |
|---|---|
| SFM | Spektrofotomeetria |
| UV | Ultraviolett (*ultraviolet*) |
| Vis | Nähtav (*visible*) |
| IR | Infrapuna (*infrared*) |
| dFe | Lahustunud raud (*dissolved iron*) |
| DOM | Lahustunud orgaaniline aine (*dissolved organic matter*) |
| DOC | Lahustunud orgaaniline süsinik (*dissolved organic carbon*) |
| FEN | o-fenantroliin (*o-phenanthroline*) |

# Sissejuhatus

Raud on keskkonnas üks levinuim metall, mis mängib olulist rolli nii keskkonna- ja tööstuskeemias kui ka inimese füsioloogias. Samuti osaleb see paljudes bioloogilistes ja biogeokeemilistes protsessides, mis määravad metalli esinemise erinevates oksüdatsiooniastmetes. Seetõttu on raua kontsentratsiooni määramiseks muutunud tähtsaks erinevate analüüsitehnikate väljatöötamine ja optimeerimine. Ehedat rauda ja vabu raua ioone esineb looduses harva, kuna raua ioonid ($Fe^{2+}$ ja $Fe^{3+}$) reageerivad kergesti hapnikku ja väävlit sisaldavate ühenditega, moodustades oksiide, hüdroksiide, karbonaate ja sulfiide, seega lahustunud raud esineb sagedamini oksiidide kujul (Annem, 2017).

Raua määramiseks on kasutusel väga paljud tehnikad: aatomabsorptsioonspektroskoopia (AAS), ioonkromatograafia (IC), induktiivsidestatud plasma (ICP-AES ja ICP-MS) ning spektrofotomeetria (UV-Vis). Kõige sagedamini kasutatakse raua määramiseks just spektrofotomeetrilisi meetodeid, mida on kasutatud ka selle töö raames.

Antud bakalaureusetöö eesmärgiks on raua spektrofotomeetriline määramine looduslikes vetes. Määratud on nii üldraua, kahevalentse ($Fe^{2+}$) kui ka kolmevalentse ($Fe^{3+}$) raua sisaldused jõgedes. Töös on analüüsitud kahte erineva päritoluga vett, millest üks on kogutud Edela-Eestist (Pärnu jõgi) ja teine Põhja-Eestist (Pirita jõgi). Raua kontsentratsioonide määramiseks kasutati kahte erinevat spektrofotomeetrilist analüüsimeetodit. Katseteks valiti o-fenantroliini meetod ning kaaliumtiotsüanaadi meetod, eesmärgiks selgitada välja kahe erineva määramismeetodi usaldusväärsus. Jõevees esineva raua kontsentratsioone jälgiti pidevalt 7 nädala jooksul, eesmärgiks uurida selle muutusi ning võimalike seoseid keskkonna tingimuste muutustega kevadperioodil. Keskkonnatingimustest jälgiti vee hüdroloogilisi näitajaid; kuidas mõjutab kevadine suurvesi raua sisaldusi erinevates uuritavates jõgedes. Uuriti ka vee- ning õhutemperatuuri võimalikku mõju raua ja selle ioonide sisaldusele.

# 1. Kirjanduse ülevaade

## 1.1 Raua tähtsus looduskeskkonnas

Raud (Fe) on Maa pinnal kõige levinum redoks-aktiivne element, mis on maakoores levinumatest elementidest neljas. Hinnanguliselt moodutab maakoore koostisest 45.5% hapnik, 27.2% räni, 8.3% alumiinium, 6.2% raud, 4.66% kaltsium ning 2.76% magneesium (Rankin, 2011). Raua peamisteks mineraalideks on oksiidid (hematiit ja magnetiit), hüdroksiidid (limoniit ja goetiit), karbonaadid (sideriit) ja sulfiidid (püriit). Rauda, nagu enamus metalle, leidub maakoores ainult ühenditena, st koos teiste elementidega, nagu hapnik või väävel. Rauapuuduses on sageli lubjamullad, isegi kui rauda on piisavalt. Selle põhjuseks on enamasti kõrge pH väärtus, mis põhjustab raua sadenemist. Tavaliselt esineb raud muldades tertsiaarsel kujul, kuid veega küllastunud muldades muudetakse see binaarseks rauaks, võimaldades seeläbi taimedel rauda omastada (Kamble *et al.*, 2013).

Raud kui element on bioakumuleeruv. Raua sisenemisel toiduahelasse täidab see olulisi funktsioone taime- ja loomorganismide arengus (Rabajczyk & Namieśnik, 2014). Taimedes on rauda vaja klorofülli sünteesiks. Kui saadaolev raua kogus ei vasta minimaalsetele vajadustele, areneb taimel kloroos, mis väljendub tavaliselt roheliste osade, näiteks lehepealsete kolletumisena või pleekimisena. Rohelised taimed kasutavad rauda energia muundamise protsessides. Loomasöödana kasutatavad taimed võivad sisaldada kuni 1000 ppm rauda, kuid inimtoiduks kasutatavates taimedes on see kogus palju väiksem. Tavaliselt sisaldavad taimed 20–300 ppm rauda (kuivmass), kuid samblikud võivad sisaldada kuni 5,5% rauda. Kui muld sisaldab vähe rauda või vähe vees lahustuvat rauda, võivad taimed kogeda kasvuprobleeme. Taime omastamisvõime on väga erinev ja see ei sõltu mitte ainult mulla raua kontsentratsioonist, vaid ka pH väärtustest, fosfaatide kontsentratsioonist ning raua ja teiste raskmetallide vahelistest reaktsioonidest (Kamble *et al.*, 2013).

## 1.2 Raua allikad veekeskkonnas

Raua keemiline käitumine vees sõltub oluliselt süsteemi pH-st, redokspotentsiaalist ning teiste ioonide esinemisest ja käitumisest. Looduslikes vetes esineb raud põhiliselt redutseeritud vormis $Fe^{2+}$, seotuna vesinikkarbonaatidega $Fe(HCO_3)_2$. Monohüdroksiidne ühend $FeOH^-$ domineerib pH = 9,5 juures. Kui pH tõuseb aga üle 11, siis saavutab ülekaalu $Fe(OH_3)^-$ või $HFeO_2$, kuid nii kõrge pH-ga veed on looduslikes tingimustes väga haruldased (Hiiob, 2005). Hapniku olemasolul vees, võib raud esineda ka oksüdatsiooniastmes 3+. Vees olev raud reageerib hapnikuga ning moodustab rasklahustuvaid hüdroksiide, näiteks $Fe(OH)_3$ ning oksiide. Raud reageerib kiiresti vees olevate huumusainetega, moodustades kelaatseid komplekse (Forsström, 2011).

Vee pH on väga oluline, sest see määrab toitainete, eriti metallide lahustuvuse ja bioloogilise kättesaadavuse. Looduslikult esinevad raudoksiid, raudhüdroksiid, raudkarbiid ($Fe_3C$) ja raud pentakarbonüül ( $Fe(CO)_5$ ) on vees lahustumatud. Kõige levinum $Fe^{3+}$ ühend looduslikes vetes on raudhüdroksiid, $Fe(OH)_3$. pH vahemikus 5 kuni 8 on see ühend suures osas tahkes olekus ning lahustuvus on väga madal (U.S. Geological Survey, 1962).

Raua esinemine vees sõltub keskkonna redoksomadustest. Kõrge vees lahustunud raua sisalduse võib põhjustada nii raudhüdroksiidi redutseerimine:
$CH_2O + 4\ Fe(OH)_3 + 8\ H^+ \rightarrow\ 4\ Fe^{2+} + CO_2 + 11\ H_2O$

kui ka raudsulfiidi oksüdeerumine:
$FeS_2 + H_2O + 7/2\ O_2 = Fe^{2+} + 2\ H^+ + 2SO_4^{2-}$

Selgelt puhtas vees ning kuivas õhus raud ümbritseva keskkonnaga ei reageeri, kuid niiske õhu käes võib raud korrodeeruda. Raua hõbedane värvus muutub punakaspruuniks, põhjuseks on hüdraatoksiidide teke. Lahustunud elektrolüüdid kiirendavad järgnevat reaktsiooni (Lennetech, n.d.):
$4\ Fe + 3\ O_2 + 6\ H_2O \rightarrow 4\ Fe^{3+} + 12\ OH^- \rightarrow 4\ Fe(OH)_3 + 4\ H_2O$

## 1.3 Biogeokeemiline raua tsükkel

Raud esineb keskkonnas peamiselt kahes oksüdatsiooniastmes. Kolmevalentne raud ($Fe^{3+}$) on neutraalse pH juures halvasti lahustuv, kahevalentne raud ($Fe^{2+}$) on paremini lahustuv ning seetõttu ka biosaadavam (Kappler *et al.*, 2021). Raua eristumise, liikumise ning reaktsioonivõime keskkonnas määrab ära biogeokeemiliste interaktsioonide kompleksne võrgustik, mida nimetatakse ka biogeokeemiliseks raua tsükliks.

Raua redoksvormide ringluse biootilist osa neutraalse pH juures katalüüsivad $Fe^{3+}$ redutseerivad bakterid, samuti mikroaerofiilsed, fototroofsed ja nitraate redutseerivad $Fe^{2+}$-oksüdeerivad bakterid. Rauabakterid saavad oma energia raua ioonide oksüdatsioonireaktsioonidest. Neid võib leiduda kõikjal: maismaal, mage- ja merevees, kuumades ja külmades ning saastunud ja puutumatutes elupaikades. Raua redutseerimine ja oksüdeerimine võib toimuda tsükliliselt või isegi samaaegselt, kusjuures biootilised reaktsioonid toimuvad abiootiliste reaktsioonidega paralleelselt. Seetõttu peegeldab geokeemia kõigi samaaegselt esinevate reaktsioonide netomõju. (Kappler *et al.*, 2021).

**Raud(II) oksüdatsioon hapnikuga**
Neutraalse pH (pH = 7) juures on Fe(II) lahustunud hapniku ($O_2$) juuresolekul termodünaamiliselt ebastabiilne. Toimub $O_2$ redutseerimisega seotud Fe(II) oksüdatsioon, kuid orgaaniliste ligandide, raud(III)(oksühüdr)oksiidide ja Fe(II)-oksüdeerivate bakterite olemasolu ning temperatuur määravad reaktsioonikiirused ja mehhanismid (Kappler *et al.*, 2021).

**Abiootiline Fe(II) oksüdatsioon**
Abiootiline Fe(II) oksüdatsioon toimub homogeense ja heterogeense raja kaudu. Homogeenne Fe(II) oksüdatsioon hõlmab lahustunud $Fe^{2+}$(aq) reaktsiooni $O_2$-ga. Nelja $Fe^{2+}$(aq) iooni oksüdeerumine toimub neljaastmelisel ühe elektroni ülekandel. Tekivad reaktiivsete hapniku osakeste (ROS) vaheühendid superoksiid ($O_2^{\cdot-}$), vesinikperoksiid ($H_2O_2$) ja hüdroksüülradikaal (·OH) (Kappler *et al.*, 2021).

Reaktsioon 1: $Fe^{2+}$ (aq) + $O_2$ (aq)→ $Fe^{3+}$ (aq) + $O_2^{\cdot-}$ (aq)
Reaktsioon 2: $Fe^{2+}$ (aq) + $O_2^{\cdot-}$(aq) + $2H^+$ → $Fe^{3+}$ (aq) + $H_2O_2$ (aq)

Reaktsioon 3: $Fe^{2+}$ (aq) + $H_2O_2$ (aq) → $Fe^{3+}$ (aq) + ·OH(aq) + $OH^-$ (aq)
Reaktsioon 4: $Fe^{2+}$ (aq) + ·OH(aq) → $Fe^{3+}$ (aq) + $OH^-$ (aq)

**Valgusest põhjustatud raua redoksreaktsioonid**

Valguse toimel toimuvad reaktsioonid võivad sageli mõjutada raua tsüklit, isegi anoksilistes tingimustes. Protsessid on olulised veesüsteemide jaoks, kuna fotosünteetiliselt aktiivne kiirgus tungib vees üle 100 m või setetesse 5–6 mm.

**Fe(II) oksüdatsioon lämmastikuühendite poolt**

Keskkonnas toimuvate lämmastiku ringlusprotsesside tagajärjel on nitraate koos Fe(II)-ga paljudes veesüsteemides. Kuna viimaste aastakümnete vältel on tohutult intensiivistunud väetiste kasutamine, suurendab see veelgi Fe(II) ringlust erinevates elupaikades. Seda esineb nii põhjaveekihtides, kihistunud veekogudes kui ka setetes. Redoksreaktsioonid lahustunud ja tahke faasi Fe(II) liikide ning oksüdeeritud lämmastikuühendite (nitraat ja nitrit) vahel võivad hõlbustada nitraatide eemaldamist ja suurendada kasvuhoonegaasi $N_2O$ tootmist (Kappler *et al.*, 2021).

4 $Fe^{2+}$ + 2 $NO_2^-$ + 5 $H_2O$ → 4 FeOOH + $N_2O$ + 6 $H^+$
$Fe^{2+}$ + $NO_2^-$ + $H_2O$ → FeOOH + NO + $H^+$
2 $Fe^{2+}$ + 2 NO + 3 $H_2O$ → 2 FeOOH + $N_2O$ + 4 $H^+$

**Fe(III) oksüdatsioon Mn(IV) poolt**

Mangaani leidub looduses redutseeritud, lahustunud Mn(II) või mangaan(IV)oksiidi mineraalidena. Mangaan esineb sageli koos rauaga ning need elemendid mõjutavad üksteise reaktsioonivõimet, mille tagajärjed avaldavad mõju teistele biogeokeemilistele tsüklitele. Fe(II) oksüdeeritakse abiootiliselt mangaan(IV)oksiidide poolt pinnaga juhitava sisesfääri elektronide ülekandeprotsessi kaudu (Kappler *et al.*, 2021):

$MnO_2$ + 2 $Fe^{2+}$ + 2 $H_2O$ → $Mn^{2+}$ + 2 FeOOH + 2 $H^+$

**Väävliühendite põhjustatud raua redoksreaktsioon**

Väävel on väga oluline element biogeokeemiliste redoksprotsesside jaoks, mis on rauaga seotud. Väävel redutseeritud ühenditena ($S^{2-}$) reageerib koheselt rauaga. Vesiniksulfiid ($H_2S$) võib põhjustada rauaoksiidide abiootilist redutseerivat lahustumist ja sellest tulenevalt adsorbeerunud ainete vabanemist (Lohmayer *et al.*, 2014).

2 FeOOH + 3 $H_2S$ → 2 FeS + $S^0$ + 4 $H_2O$

**Püriidi moodustumine (polüsulfiidi kaudu)**

Püriidi moodustumine on oluline geokeemiline rada, mis ühendab raua, väävli ja süsiniku globaalseid biogeokeemilisi tsükleid (Hunger & Benning, 2007).

$Fe^{2+}$ + $H_2S$ + $S^0$ → $FeS_2$ + 2 $H^+$

Raud mõjutab ka oluliselt teiste peamiste biogeokeemiliste elementide tsükleid ning redoksreaktsioonide kombinatsioone. Raua redoksreaktsioonid mõjutavad otseselt süsiniku,

lämmastiku, hapniku ja väävli redoksolekut. Sellel on oluline mõju keskkonnale, näiteks Fe(III) redutseerimine aitab kaasa süsiniku mineraliseerumisele, või Fe(II) vähendab mürgiste nitraatide ja nitritite sisaldust reovees, Fe(II) oksüdatsiooni tagajärjel võivad eralduda kasvuhoonegaasid, nagu $N_2O$ (Kappler *et al.*, 2021).

## 1.4 Raua hooajalised muutused vetes

Hiljutised uuringud on näidanud, et Fe kontsentratsioonid on viimastel aastakümnetel põhjapoolkera magevees suurenenud. Raua kontsentratsiooni suurenemist on seostatud näiteks sademete ja temperatuuri muutustega ning ka sagedate hüdroloogiliste äärmuste esinemisega valgaladel. Kuna raud mängib olulist rolli peamistes biogeokeemilistes protsessides ja ökosüsteemi funktsioonides, avaldab inimtekkeline tegevus lähitulevikus magevee ökosüsteemidele tõenäoliselt üha kahjulikumat mõju (Heikkinen *et al.*, 2022).

Lahustunud raua kontsentratsioonide hooajalisi kõikumisi aktiivses kihis ja jõgedes igikeltsa piirkondades, Venemaa Kaug-Idas, uuriti ka Tashiro artiklis (Tashiro *et al.*, 2020). Nende tulemused toovad esile järeldused, et lume sulamise perioodil tekib vettinud pinnamuldades kõrge lahustunud raua (dFe) tootmine, mis toob kaasa suurima maismaa dFe transpordi aastas. Samuti toodi välja, et suvised vihmaperioodid mitte ainult ei suurenda dFe ja lahustunud orgaanilise süsiniku (DOC) kontsentratsiooni jõgedes, vaid tõenäoliselt soodustavad dFe tekkimist igikeltsa piirkondade märgalade muldades.

Aprilli algusest mai keskpaigani ehk lume sulamise perioodil suurenevad dFe ja DOC kontsentratsioonid jõgedes kiiresti, saavutades aasta kõrgeima kontsentratsiooni. Neid kõrgendatud dFe kontsentratsioone võib seletada lume sulamise ja külmunud maapinnaga. Lumesulamisveega küllastunud pinnases võivad lahustunud hapniku tarbimise tõttu mikroobide elutegevuse tulemusel tekkida anoksilised tingimused ning sellistes tingimustes saavad anaeroobsed mikroorganismid kasutada Fe(III) elektronide aktseptorina ja toodetud Fe(II) on tõenäoliselt kompleksis DOC-ga, mis vabanevad vette ümbritsevast orgaanilise aine rikkast pinnasest (Tashiro *et al.*, 2020).

Pärast lume sulamise perioodi põhjavee tase tõenäoliselt langeb, kuna külmunud maapind sulab õhutemperatuuri tõusuga. Sellise hüdroloogilise muutusega kevadest suveni on kirjeldatud nii dFe kui ka DOC kontsentratsioonide vähenemist jõgedes. dFe kontsentratsiooni vähenemine jõgedes pärast lume sulamise perioodi viitab tõenäoliselt orgaaniliste raua komplekside väljavoolu vähenemisele turbapinnase kihist (Tashiro *et al.*, 2020).

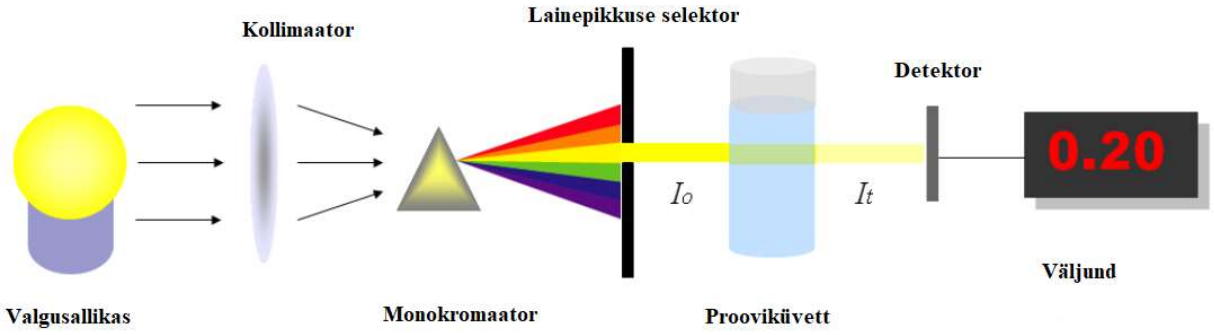
Raua kontsentratsioonide suurenemist on täheldatud ka Ekströmi artiklis (Ekström *et al.*, 2016). Nemad järeldasid, et Fe kontsentratsioonid ei näita seost lahustunud orgaanilise aine kontsentratsiooni ja aromaatsuse muutustega. Fe kontsentratsiooni hooajaline kõikumine sõltus peamiselt veetaseme muutustest. Kõikidel valgaladel olid pikaajalised temperatuuritõusu trendid ja ka lõunajõgede veevoolu suurenemise trendid, mis võivad suurendada anaeroobsete tingimuste tekkimise tõenäosust, suurendades seeläbi Fe transporti veesüsteemidesse (Ekström *et al.*, 2016)

Seega võib öelda, et raua sisaldused vetes on sõltuvuses hooajalistest hüdroloogilistest sündmustest (kevadine lume sulamine ja suvised vihmasajud). Uuringud näitavad, et anaeroobne aktiivsus on tõenäoliselt raua transpordi oluliseks teguriks (Ekström *et al.*, 2016).

## 1.5 Spektrofotomeetria

Spektrofotomeetria (SFM) on üks kõige levinum kvantitatiivse analüüsi meetod, kus määratakse aine kontsentratsiooni valgusallikast tuleva valguskiire absorbeerumise põhjal lahuses kindlal lainepikkusel (tähis $\lambda$) (Anna, 2011). Spektrofotomeetria on väga kiire ja täpne meetod ning seda on võimalik kasutada isegi väga väikeste kontsentratsioonide määramiseks. Kasutatavat seadet nimetatakse spektrofotomeetriks, mis mõõdab pärast proovilahuse läbimist neeldunud footonite hulka ehk valguse intensiivsust. Seade koosneb valgusallikast (hõõg- või deuteeriumilamp), monokromaatorist (prisma või difraktsioonivõre), detektorist ning printerist.

Valgusallikas väljastab valguse (lainepikkuse) ning seejärel edastab kollimaator valguskiire, mis läbib monokromaatori, et jagada see mitmeks komponendi lainepikkuseks ehk spektriks. Kindla lainepikkusega valguskiir läbib lahust intensiivsusega $I_0$ - osa valgusest peegeldub tagasi, osa absorbeerub ning ülejäänud läbib proovi (I) (Anna, 2011). Seejärel edastab lainepikkuse selektor andmeid ainult soovitud lainepikkustel. Kui soovitud valguse lainepikkuse vahemik läbib küvetis oleva proovi lahust, tuvastab fotomeeter neeldunud footonite hulga. Järgmisena saadetakse signaal digitaalkuvarile (väljundile) (Libretexts, 2022). Spektrofotomeetri põhimõtteline skeem on kujutatud joonisel 1 (joonis 1). Spektrofotomeeter registreerib talle omases lainepikkuste vahemikus optilise tiheduse (neelduvuse) ehk absorptsiooni (A). Uuritava lahuse optiline tihedus on proportsionaalne aine sisaldusega lahuses (Anna, 2011).




**Joonis 1.** Spektrofotomeetri põhimõtteline skeem (Libretexts, 2022)

Meetod põhineb empiirilisel Lambert-Beeri seadusel. Lambert-Beeri seaduse järgi sõltub elektromagnetkiirguse neeldumine eksponentsiaalselt aine kontsentratsioonist.

Kehtib võrrand: $A = \varepsilon l C_M$ , (1)
kus A – absorptsioon (ühikuta suurus), $\varepsilon$ – absorptsioonikoefitsent ($M^{-1}cm^{-1}$), l – valguskiire teepikkus proovi läbimisel (cm), $C_M$ – lahuse molaarne kontsentratsioon (mol/l).

Sõltuvalt valgusallika lainepikkuse vahemikust võib spektrofotomeetrid jagada kahte tüüpi: UV-Vis spektrofotomeeter ning IR-spektrofotomeeter. UV-Vis spektrofotomeeter kasutab valgust elektromagnetilise kiirguse spektri ultraviolettvahemikus (185–400 nm) ja nähtavas vahemikus (400–700 nm), IR-spektrofotomeeter elektromagnetilise kiirguse spektri infrapunavahemikus (700–15000 nm) (Libretexts, 2022). Valgusega proovi kiiritades absorbeerivad kromofoorid ehk antud lainepikkust neelavad rühmad footoneid, mille tulemusena need ergastuvad ning pärast seda toimub relakseerumine, kus osa neelatud energiast vabaneb soojusena ning ülejäänud osa väljub lahusest footonite voona (Harris, 2010).

Kehtib võrdus: $A = -logT = log \frac{I_0}{I}$, (2)

kus T – läbilaskvus ehk murdosa valgusest, mis läbis proovi.

# 2. Töö eesmärgid

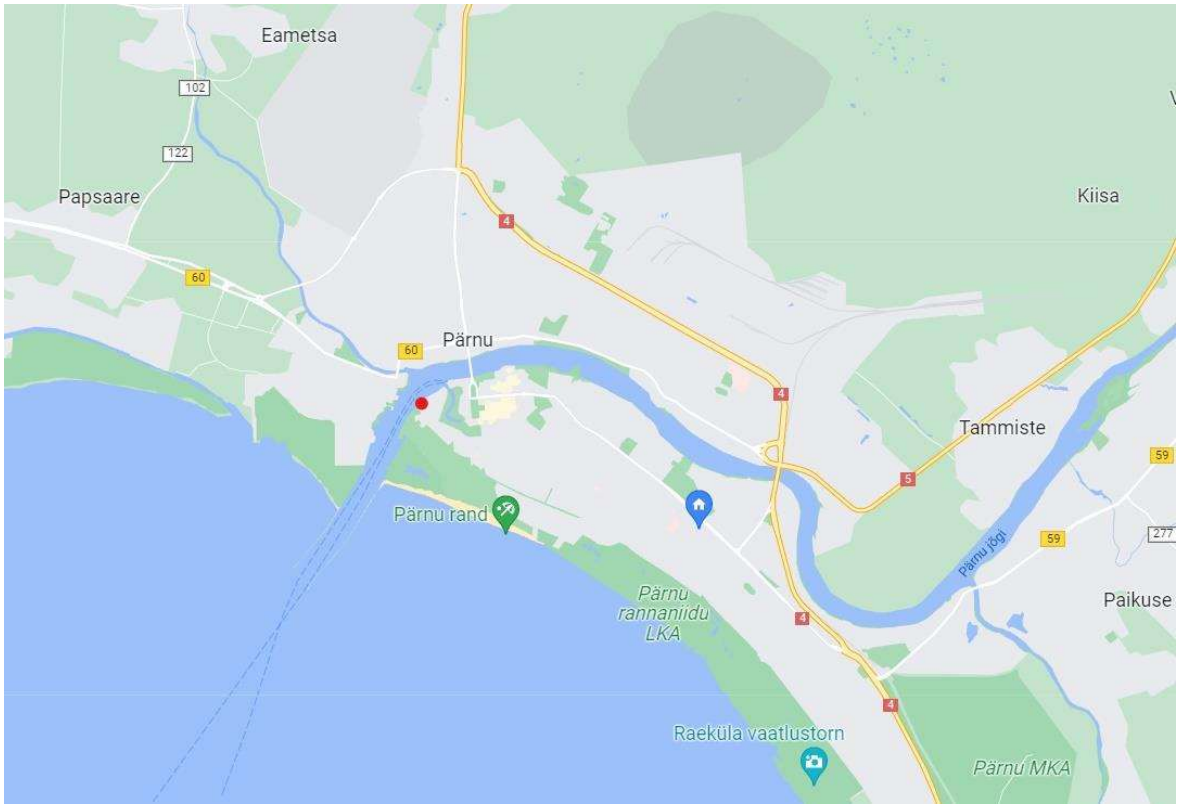
Antud bakalaureusetöö üheks eesmärgiks on raua spektrofotomeetriline määramine looduslikes vetes. Eesmärgiks on määrata nii üldraua, kahevalentse ($Fe^{2+}$) kui ka kolmevalentse ($Fe^{3+}$) raua sisaldused Pirita ja Pärnu jões kasutades kahte erinevat spektrofotomeetrilist analüüsimeetodit. Tavaliselt määratakse vetes ainult üldraua sisaldus. Katseteks valiti joogivete analüüsil põhimeetodina kasutatav o-fenantroliini meetod ning ajalooliselt vanem kaaliumtiotsüanaadi meetod, et välja selgitada kahe erineva määramismeetodi usaldusväärsus. Jõevees esineva raua kontsentratsioone jälgiti pidevalt 7 nädala jooksul, eesmärgiks uurida selle muutusi ning võimalike seoseid keskkonna tingimuste muutustega kevadperioodil.

# 3. Eksperimentaalne osa

## 3.1 Veeproovide võtukohad ja analüüsitud proovid

Veeproovid võeti Pärnust ning Harjumaalt. Uuritavateks kohtadeks valiti Pärnu jõgi ning Pirita jõgi. Pärnu jõe veeproovid võeti 2022. aasta järgmistel kuupäevadel: 11. märts, 19. märts, 25. märts, 3. aprill, 10. aprill ning 17.aprill. Pirita jõe veeproovid võeti: 6. märts, 13. märts, 20. märts, 27. märts, 3. aprill, 10. aprill ning 17. aprill. Proovid võeti iga kord samast kohast käsitsi. Veevõtukohad on ära näidatud joonisel 2 ja joonisel 3 (vt joonis 2 ja 3). Proovid säilitati plastpudelis +4°C juures ning analüüsiti 2-3 päeva jooksul.

Pärnu jõgi on Eesti pikkuselt teine jõgi, selle pikkuseks on 144 km. Pärnu jõgi saab alguse Roosna-Alliku järvest ning suubub Pärnu lahe keskossa. Pärnu jõgi ja tema lisajõed on valdavalt rabatoitelised. Peamised probleemid pinnaveekvaliteediga tulenevad orgaanilisest reostusest, heitvee ebapiisavast töötlemisest (põhiliselt Pärnu jõe ülemjooksul) ning kõige enam raskesti tuvastatavast hajureostusest (Terviseamet, 2009). Jõe põhjale on iseloomulik peenliiv ning üksnes paiguti esinevad kivised alad kuni 1,5 m sügavuseni (*Ibid.*).




**Joonis 2.** Pärnu jõgi ning proovivõtu asukoht (märgitud punasega).

Pirita jõgi on Põhja-Eestis paiknev jõgi, mille pikkuseks on 109 km. Jõgi algab Pususoos ja suubub Pirital Tallinna lahte. Pirita jõgi kuulub üldseisundi alusel üsna halba klassi. Selle põhjuseks on kõrge ammooniumlämmastiku ja fosfori sisaldus, mis viitavad reovete mõjule. Valgalal olevates reoveepuhastites puhastatakse küll 97% reoveest, kuid sellegipoolest puudub keemiline puhastus, mis tingib liigse fosforikoguse sattumise keskkonda, millega loodus enam ise ei suuda toime tulla.

Pirita valgala on Tallinna valgasustuse olulise mõju all: väikeasulad ja intensiivne põllumajandus koos kaasneva hajureostusega mõjutab oluliselt pinnavee kvaliteeti (Nuum & Kangur, 2006).

**Joonis 3.** Pirita jõgi ning proovivõtu asukoht (märgitud punasega).

## 3.2 Kasutatud kemikaalid ja seadmed

### 3.2.1 o-fenantroliini meetod

Kaliibrimiskõvera koostamiseks valmistati erinevate lahjendustega $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$. Selleks kaaluti 0,1567g $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ning lahustati 1 liitris destilleeritud vees.

11,17 mg $Fe^{2+}$/l sisaldavast lahusest valmistati 10ml gradueeritud katseklaasi antud kontsentratsioonidega standardlahused:

| $C_{Fe}$, mg/l | 0,11 | 0,22 | 0,34 | 0,45 | 0,56 | 1,12 | 2,23 | 5,59 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|

Kasutatud kemikaalid:

1) Standardlahus: $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (ammooniumraud(II)sulfaat heksahüdraat, Merck, CAS: 7783-85-9, puhtus: puhas analüüsi jaoks) lahustatuna dest. vees;
2) 0,28% 1,10 – fenantroliini lahus: 0,7g $C_{12}H_8N_2$ (CHEMAPOL, puhtus: чистый) lahustati 250 ml dest. vees;
3) ammooniumetanaadi puhverlahus: 40g $CH_3COONH_4$ (ammooniumetanaat, Fluka, puhtus ≥ 99,0%) + 50 ml 96% $CH_3COOH$ (etaanhape, Lach-Ner, puhtus: P.A) lahustatuna dest. vees;
4) kaaliumpersulfaat: $K_2S_2O_8$ (Merck, CAS: 7727-21-1, puhtus: puhas analüüsi jaoks);
5) 10% hüdroksüülamiinkloriidi lahus: $HONH_2 \cdot HCl$ (hüdroksüülamiinkloriid, Fluka, puhtus ≥ 99,0%) lahustatuna dest. vees.

### 3.2.2 Kaaliumtiotsüanaadi meetod

Kaliibrimiskõvera koostamiseks valmistati erinevate lahjendustega $FeCl_3 \cdot 6H_2O$. Selleks kaaluti 0,4870g $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ning lahustati 1 liitris destilleeritud vees.

10,07 mg Fe/l sisaldavast lahusest valmistati 10ml gradueeritud katseklaasi antud kontsentratsioonidega standardlahused:

| $C_{Fe}, mg/l$ | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,4 | 0,5 | 0,6 | 0,7 | 0,8 | 0,9 | 1,0 | 2,0 | 3,0 | 4,0 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|

Kasutatud kemikaalid:

1) HCl (35-38% soolhape, CAS: 7647-01-0 , puhtus: P. A.);
2) perkloorhape: $HClO_4$ (perkloorhape, Реахим, puhtus: хч) tehtud 1:3 lahjendus dest. veega;
3) $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (raud(III)-kloriidheksahüdraat, Scharlau, CAS: 10025-77-1, puhtus: eriti puhas).

## 3.2.3 Spektrofotomeetria aparatuur

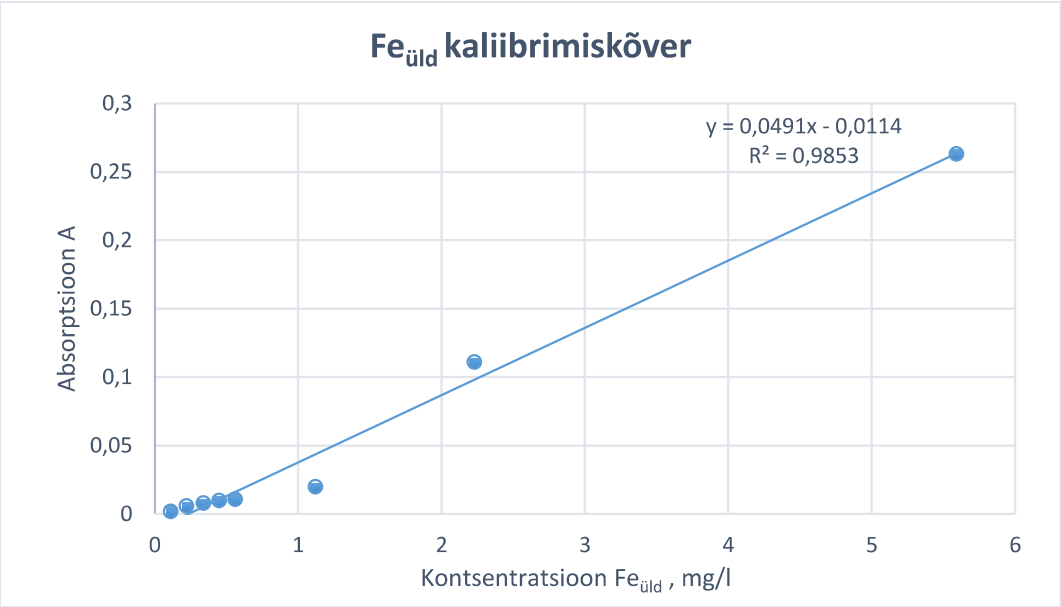
Veeproovide optilise tiheduse mõõtmiseks kasutati UV-Vis spektrofotomeetrit Shimadzu UV-1280. Seade võimaldab mõõta absorptsiooni lainepikkuste vahemikus 190 – 1100 nm. Spektrofotomeeter kasutab kahekiirelist optikat ning monokromaatoriks on holograafiline difraktsioonivõre.

Soovi korral on võimalik seadme abil välja printida saadud aine spekter ning absorptsiooni väärtused valitud lainepikkusel. Suurema mäluruumi vajadusel on andmed võimalik kopeerida ka USB-mälupulgale.

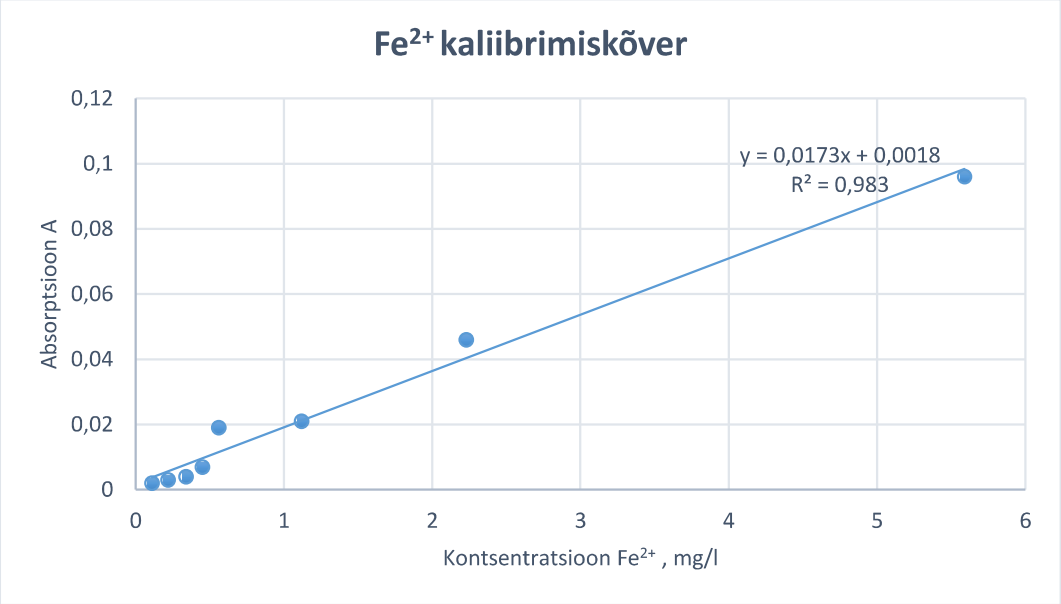
## 3.3 Analüüsi käik

Kaliibrimiskõverate koostamine:
**Meetod I** ehk o-fenantroliini meetod: Eelnevalt valmistatud standardlahusest (sisaldas 11,17 mg Fe/l) valmistati 50 ml mõõtekolvidesse standardlahused kontsentratsioonidega: 0 (nullproov); 0,11; 0,22; 0,34; 0,45; 0,56; 1,12; 2,23 ning 5,59 mg Fe/l. 10 ml gradueeritud katseklaasidesse lisati 9 ml standardlahust, millele pipeteeriti peale 1 ml komplekslahust. Komplekslahus koosnes 0,28% o-fenantroliini lahusest, 10% hüdroksüülamiini lahusest, 1M väävelhappest ning ammoniumetanaadi puhverlahusest. Pärast proovide kokkusegamist oodati kümme minutit ning seejärel mõõdeti lahuste optilised tihedused lainepikkusel 510 nm.

Meetod nägi ette ka eraldi kaliibrimiskõverat $Fe^{2+}$ määramiseks. Kasutati eelnevalt valmistatud standardlahuseid. Komplekslahus koosnes $Fe^{2+}$ puhul aga 0,28% o-fenantroliini lahusest, 1M väävelhappest ning ammooniumetanaadi puhverlahusest, puudus 10% hüdroksüülamiinkloriidi lahus. 10 ml gradueeritud katseklaasidesse lisati samuti 9 ml standardlahust, millele pipeteeriti peale 1 ml komplekslahust. Optilised tihedused mõõdeti sarnaselt eelnevale, lainepikkusel 510 nm ning kümme minutit pärast lahuste kokkusegamist. Tulemused on kujutatud kaliibrimiskõveratel (vt joonis 4, joonis 5).

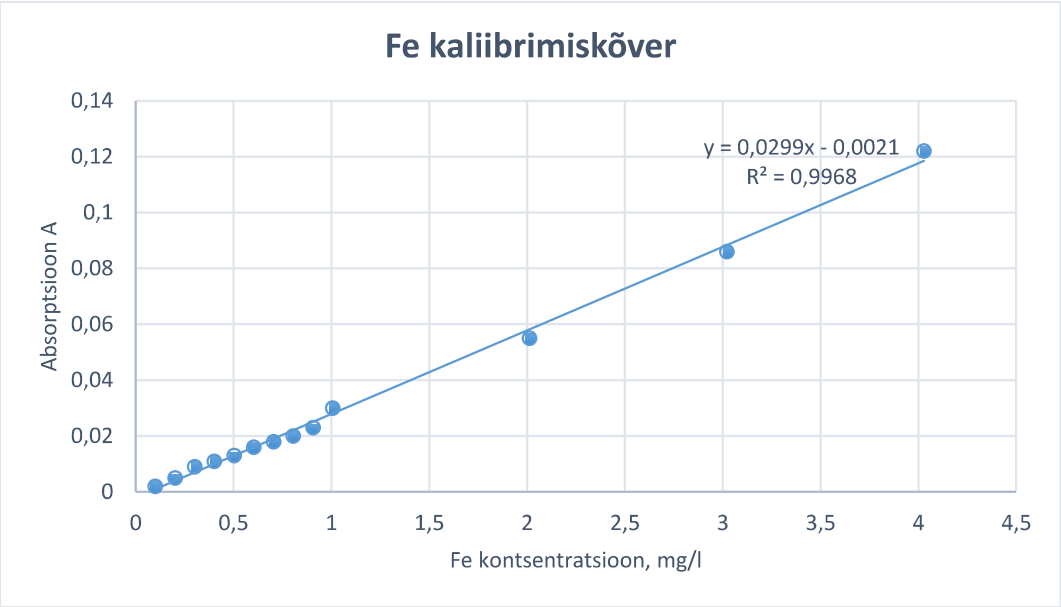



**Joonis 4.** Kaliibrimiskõver üldraua määramiseks o-fenantroliini meetodi puhul.




**Joonis 5.** Kaliibrimiskõver raud(II) määramiseks o-fenantroliini meetodi puhul.

**Meetod II** ehk kaaliumtiotsüanaadi meetod: Eelnevalt valmistatud standardlahusest (sisaldas 10,07 mg Fe/l) valmistati 10 ml gradueeritud katseklaasidesse standardlahused kontsentratsioonidega: 0 (nullproov); 0,1 ; 0,2 ; 0,3 ; 0,4 ; 0,5 ; 0,6 ; 0,7 ; 0,8 ; 0,9 ; 1,0 ; 2,0 ; 3,0 ning 4,0 mg Fe/l. Standardlahustele lisati 0,4 ml 20% perkloorhapet ($HClO_4$) ning samapalju 1,5M kaaliumtiotsüanaati (KSCN). Proovid segati ning lahuste optilised tihedused mõõdeti kümne minuti möödudes lainepikkusel 490 nm. Tulemused on kantud kaliibrimiskõverale (vt joonis 6).



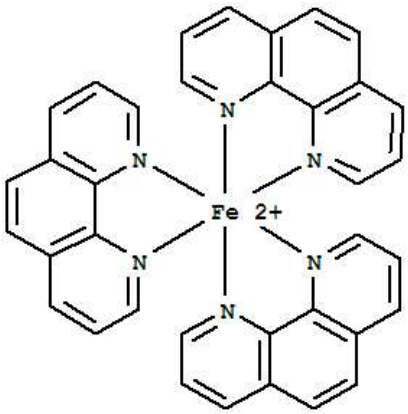

**Joonis 6.** Kaliibrimiskõver raua määramiseks kaaliumtiotsüanaadi meetodi puhul

### 3.3.1 o-fenantroliini meetod

1,10-fenantroliini meetodi tööpõhimõte: meetod hõlmab $Fe^{2+}$ ja 1,10-fenantroliini ($C_{12}H_8N_2$) vahelist reaktsiooni, mille käigus tekib punakas-oranž $[Fe(C_{12}H_8N_2)_3]^{2+}$ kompleks:

$$Fe^{2+} + 3\ C_{12}H_8N_2 \leftrightarrow [Fe(C_{12}H_8N_2)_3]^{2+}$$

Värvi intensiivsus sõltub raua kontsentratsioonist – mida suurem on raua sisaldus, seda intensiivsema värvi proov võtab. Kompleks, mida nimetatakse ka ferroiiniks, neelab valgust lainepikkusel 510 nm. Ferroiini kompleks on kujutatud joonisel 7 (vt joonis 7).




**Joonis 7.** Ferroiini struktuur (okchem.com).

Vees leiduv raud esineb valdavalt $Fe^{3+}$ kujul. Kuna 1,10-fenantroliin reageerib ainult $Fe^{2+}$-ga, tuleb $Fe^{3+}$ redutseerida $Fe^{2+}$-ks. Selleks lisatakse komplekslahusesse hüdroksüülamiini (Studylib, 2017):

$$4\ Fe^{3+} + 2\ NH_2OH{*}HCl \rightarrow 4\ Fe^{2+} + N_2O + 4\ H^+ + H_2O$$

1,10- fenantroliini meetodi töö käik: Üldraua määramiseks lisati 50 ml filtreeritud jõeveeproovidele (3 paralleelproovi) 0,4 g $K_2S_2O_8$, et lagundada lahustunud orgaaniline aine. Veeproovid filtreeriti läbi paberfiltri (Filtrak, punane pael). Proove aurutati ~30 minutit, kontsentreerides lahust 2 korda. 25 ml kontsentreeritud lahustest võeti 9 ml, millele lisati 1 ml komplekslahust (komplekslahus koosnes 0,28% o-fenantroliini lahusest, 10% hüdroksüülamiini lahusest, 1M väävelhappest ning ammoniumetanaadi puhverlahusest). Lahus segati ning 10 minuti pärast mõõdeti UV-Vis spektrofotomeetriga proovide absorptsioonid lainepikkusel 510 nm. Baasjooneks võeti destilleeritud vesi. Ühe prooviga tehti kolm paralleelkatset ning arvutati välja saadud kontsentratsioonide aritmeetiline keskmine. Tulemused on kantud tabelisse 1 ja 3 (tabel 1, 3).

Raud(II) määramisel erines komplekslahus. $Fe^{2+}$ määramisel kasutatav komplekslahus ei sisaldanud hüdroksüülamiinkloriidi lahust. Ülejäänud töö käik oli identne üldraua määramisele.

### 3.3.2 Kaaliumtiotsüanaadi meetod

Kaaliumtiotsüanaadi meetodi tööpõhimõte: meetod põhineb $Fe^{3+}$ ioonide reaktsioonil tiotsüanaat ioonidega, mis moodustavad reageerides punase raud(II) tiotsüanaatokompleksi. Töös kasutatud meetodit on kirjeldanud M.Zimmermann (Zimmermann, 1961).

$Fe^{3+} + SCN^- \rightarrow [FeSCN]^{2+}$

Kaaliumtiotsüanaadi meetodi töö käik: Üldraua määramiseks lisati 25 ml filtreeritud jõeveeproovidele 5 ml kontsentreeritud soolhapet ning 0,5 ml kontsentreeritud lämmastikhapet. Proove aurutati 30 minutit, keedeti kokku umbes 3-4 ml-ni ning lahjendati tagasi 25 ml-ni. Lisati 1 ml 20% perkloorhapet ja 1 ml 1,5M kaaliumtiotsüanaadi lahust. Proovid segati ning absorptsioonid mõõdeti 10 minuti pärast lainepikkusel 490 nm. Baasjooneks võeti destilleeritud vesi (25 ml), millele olid lisatud reaktiivid: 1 ml 20% perkloorhape ning 1 ml 1,5M kaaliumtiotsüanaadi lahus. Igast veest tehti kolm paralleelkatset ning arvutati välja saadud kontsentratsioonide aritmeetiline keskmine.

Raud(III) määramiseks võeti 25 ml filtreeritud jõeveeproovi, millele lisati 1 ml 20% perkloorhapet ning 1 ml 1,5M kaaliumtiotsüanaadi lahust. Proovid segati, 10 minuti möödudes mõõdeti absorptsioonide väärtused 490 nm juures. Baasjooneks võeti filtreeritud jõeveeproov. Tulemused on kantud tabelitesse 4 ja 5 (vt tabel 4, 5).

## 3.4 Tulemuste töötlemine

Spektrofotomeetria katseandmete põhjal, mis saadi eri meetodite korral lainepikkustel (510 nm, 490 nm), arvutati välja o-fenantroliini ja kaaliumtiotsüanaadi meetodi kaliibrimiskõveratel olevate võrrandite abil raua kontsentratsioonid (vt joonis 4-6). Seejärel arvutati paralleelkatsete aritmeetilised keskmised vastavalt võrrandile:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^{n} x_i}{n}, \quad (3)$$

kus $x_i$ on üksiktulemuste väärtus raua kontsentratsioonile (mg/l) ja n – mõõtmiste arv. Leiti ka veeproovide absorptsioonide aritmeetiline keskmine $\bar{A}$ sama valemi alusel, kus $x_i$ – ks võeti üksiktulemusena mõõdetud absorptsiooni väärtus.

Selleks, et hinnata üksiktulemuste täpsust ehk paralleelproovi hälvet aritmeetilisest keskmisest, arvutati välja standardhälve S valemiga:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i - \bar{x})^2}{n-1}}, \quad (4)$$

kus n–1 on vabadusastmete arv. S mõõtühikuks on antud juhul mg/l (sama, mille standardhälvet arvutatakse ehk raua kontsentratsiooniühik).

# 4. Tulemused ja arutelu

## 4.1 Raua ja raua ioonide sisaldus jõgedes o-fenantroliini meetodil

o-fenantroliini meetodil määrati raua kontsentratsioonid mõõtes uuritavate proovide neelduvused lainepikkuste vahemikus 400 – 600 nm, kus spektri neelduvusmaksimum asus lainepikkusel 510 nm. Standardlahuste mõõtetulemuste põhjal on saadud kalibreerimisgraafikud (vt joonis 4, joonis 5). Läbi katsepunktide pandi regressioonisirge. Sirge võrrandi järgi, kus $R^2$ = 0,9853 on arvutatud üldraua ($Fe_{üld}$) kontsentratsioonid (mg/l).

y = 0,0491x - 0,0114 , kus x= C($Fe_{üld}$) → C($Fe_{üld}$) = $\frac{y+0,0114}{0,0491}$

Sirge võrrandi järgi, kus $R^2$ = 0,983 on arvutatud $Fe^{2+}$ kontsentratsioonid (mg/l).

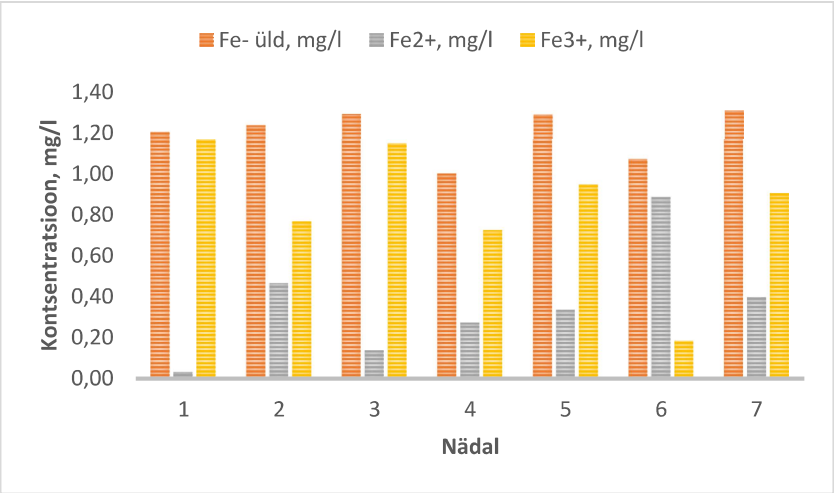
y = 0,0173x + 0,0018 , kus x= C($Fe^{2+}$) → C($Fe^{2+}$) = $\frac{y+0,0018}{0,0173}$

Kuna antud meetodil on veeproove aurutatud kokku kaks korda väiksema mahuni, siis on tulemused 2-ga läbi jagatud. Arvutuste abil saadud $Fe_{üld}$, $Fe^{2+}$ ning $Fe^{3+}$ kontsentratsioonid ning standardhälbed (± S) on lisatud tabelitesse 1 ja 3 (vt tabel 1, 3).

**Tabel 1.** Raua ja raua ioonide sisaldused Pirita jões o-fenantroliini meetodil.

| Proovivõtu kuupäev | Veetase cm | Vee temp. °C | Õhutemp. °C | $Fe_{üld}$ , mg/l | $Fe^{2+}$ , mg/l | $Fe^{3+}$ , mg/l |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 06.03.2022 | 137 | 1,4 | 2,5 | 1,20 ± 0,05 | 0,38 ± 0,03 | 0,82 ± 0,05 |
| 13.03.2022 | 126 | 1,8 | 5,7 | 1,24 ± 0,06 | 0,47 ± 0,06 | 0,77 ± 0,06 |
| 20.03.2022 | 124 | 3,8 | 8 | 1,29 ± 0,06 | 0,14 ± 0,06 | 1,15 ± 0,06 |
| 27.03.2022 | 153 | 2,5 | 0,1 | 1,00 ± 0,06 | 0,28 ± 0,09 | 0,73 ± 0,06 |
| 03.04.2022 | 139 | 2,9 | 3,6 | 1,29 ± 0,13 | 0,34 ± 0,02 | 0,95 ± 0,13 |
| 10.04.2022 | 162 | 3,5 | 4,8 | 1,07 ± 0,06 | 0,89 ± 0,02 | 0,19 ± 0,06 |
| 17.04.2022 | 163 | 6,3 | 6,2 | 1,31 ± 0,02 | 0,40 ± 0,02 | 0,91 ± 0,02 |

Pirita jõe raua sisalduste muutused o-fenantroliini meetodi puhul on kujutatud joonisel 8 (vt joonis 8). Raua kontsentratsioonide muutusi Pirita jões jälgiti 7 nädala jooksul ning jooniselt on näha, et üldraua kontsentratsioonid on üldjuhul püsinud üsna sarnased.



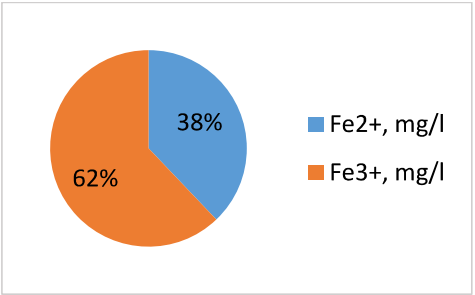

**Joonis 8**. Pirita jõe veeproovide raua ja raua ioonide kontsentratsioonide muutumine ajas (o-fenantroliini meetod)

Vaadeldes Fe(II) ja Fe(III) sisaldusi vetes, on märgata, et enamus rauast esineb $Fe^{3+}$ kujul, välja arvatud 10.04.2022 võetud veeproov, kus enamus esines $Fe^{2+}$ kujul (83%). $Fe^{2+}$ ja $Fe^{3+}$ protsentuaalsed sisaldused vetes on lisatud tabelisse 2 (vt tabel 2) ning kujutatud graafikutel (vt Lisa 1).

**Tabel 2.** $Fe^{2+}$ ja $Fe^{3+}$ protsentuaalsed sisaldused Pirita jõe veeproovides o-fenantroliini meetodil.

| **Proovivõtu kuupäev** | **$Fe^{2+}$ sisaldus (%)** | **$Fe^{3+}$ sisaldus (%)** |
|---|---|---|
| 06.03.2022 | 32 % | 68 % |
| 13.03.2022 | 38 % | 62 % |
| 20.03.2022 | 11 % | 89 % |
| 27.03.2022 | 27 % | 73 % |
| 03.04.2022 | 26 % | 74 % |
| 10.04.2022 | 83 % | 17 % |
| 17.04.2022 | 31 % | 69 % |

Näiteks 13.03.2022 esines Pirita jõevees raud 62% $Fe^{3+}$-na ning 38% oli $Fe^{2+}$ (vt joonis 9).




**Joonis 9.** Raud(II) ja raud(III) protsentuaalne sisaldus Pirita jõevees 13.märtsil 2022 aastal.

Töö käigus on jälgitud raua kontsentratsioonide seost keskkonnatingimustega. Järgnevalt on analüüsitud raua kontsentratsioonide muutuste võimalikku seost veetaseme, vee- ning õhutemperatuuridega. Esmalt võrreldi kontsentratsioonide seost veetaseme muutustega. Võib

järeldada, et mida kõrgem on veetase, seda rohkem on jõevees $Fe^{2+}$ ning vähem $Fe^{3+}$. Kui vaadata kontsentratsioonide muutuste seost veetemperatuuriga, saab öelda, et temperatuuri tõustes suureneb ka $Fe^{2+}$ kontsentratsiooni, samal ajal $Fe^{3+}$ kontsentratsioon väheneb. Õhutemperatuur mõjutas eelkõige üldraua kontsentratsiooni: õhutemperatuuri tõustes $Fe_{üld}$ sisaldus vetes kasvas (vt Lisa 3). Kõik veetasemete, vee- ning õhutemperatuuride andmed on saadud Keskkonnaagentuuri internetileheküljelt (Keskkonnaagentuur).

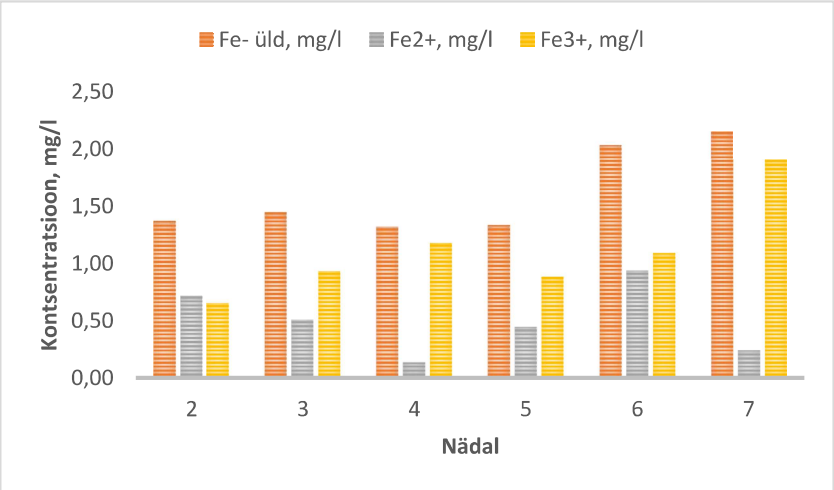
Pirita jões esinev raud on enamasti oksüdatsiooniastmega 3+. Jälgides vee hüdroloogilisi omadusi jõuti järeldustele, et:

1) Fe(II) sisaldus sõltub veetasemest. Veetaseme suurenedes tõuseb Fe(II) sisaldus, kuna suure tõenäosusega võtab suur veehulk valgalalt kaasa lahustunud Fe(II).
2) Fe(III) sisaldus väheneb veetaseme tõustes.
3) Üldraua sisaldus sõltub õhutemperatuurist. Õhutemperatuuri tõustes suureneb üldraua sisaldus Pirita jões.

Pärnu jõest võeti proove 11.03.2022-17.04.2022. Tulemustes on märgata sarnasust Pirita jõe raua kontsentratsioonidega. Vees domineeris peamiselt $Fe^{3+}$ (vt Lisa 2). $Fe^{3+}$ sisaldus veeproovides suurenes 6 nädalaga oluliselt: 11.03.2022 oli $Fe^{3+}$ sisaldus proovides 0,66 ± 0,07 mg/l ning kuu aja möödudes oli kontsentratsioon juba 1,91 ± 0,02 mg/l. Raua ja raua ioonide kontsentratsioonide muutust ajas on kujutatud ka joonisel 10 (vt joonis 10).

**Tabel 3.** Raua ja raua ioonide sisaldus Pärnu jões o-fenantroliini meetodil.

| Proovivõtu kuupäev | Veetase cm | Vee temp. °C | Õhutemp. °C | $Fe_{üld}$ , mg/l | $Fe^{2+}$ , mg/l | $Fe^{3+}$ , mg/l |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 11.03.2022 | 125 | 0,6 | 3,3 | 1,37 ± 0,07 | 0,71 ± 0,02 | 0,66 ± 0,07 |
| 19.03.2022 | 126 | 2,4 | 3,8 | 1,45 ± 0,07 | 0,51 ± 0,10 | 0,94 ± 0,07 |
| 25.03.2022 | 157 | 2,6 | 6,7 | 1,32 ± 0,08 | 0,14 ± 0,08 | 1,18 ± 0,08 |
| 03.04.2022 | 119 | 1,3 | 7,1 | 1,33 ± 0,01 | 0,45 ± 0,06 | 0,89 ± 0,01 |
| 10.04.2022 | 191 | 2,9 | 7,9 | 2,03 ± 0,15 | 0,94 ± 0,04 | 1,09 ± 0,15 |
| 17.04.2022 | 130 | 5,1 | 8 | 2,15 ± 0,02 | 0,25 ± 0,06 | 1,91 ± 0,02 |




**Joonis 10.** Pärnu jõe veeproovide raua ja raua ioonide kontsentratsioonide muutumine ajas (o-fenantroliini meetod)

Pärnu jõevees esinev raud on samuti suures osas oksüdatsiooniastmega 3+. Jälgides vee hüdroloogilisi omadusi jõuti järeldustele, et vee temperatuuri tõustes suureneb üldraua ja raud(III) sisaldus jõevees. Raud(II) sisaldus väheneb temperatuuri tõustes. Veetaseme muutused raua kontsentratsioone Pärnu jõe puhul eriti ei mõjutanud, st. korrelatsioon nende vahel oli väga väike (vt Lisa 5).

## 4.2 Raua ja tema ioonide sisaldus jõgedes kaaliumtiotsünataadi meetodil

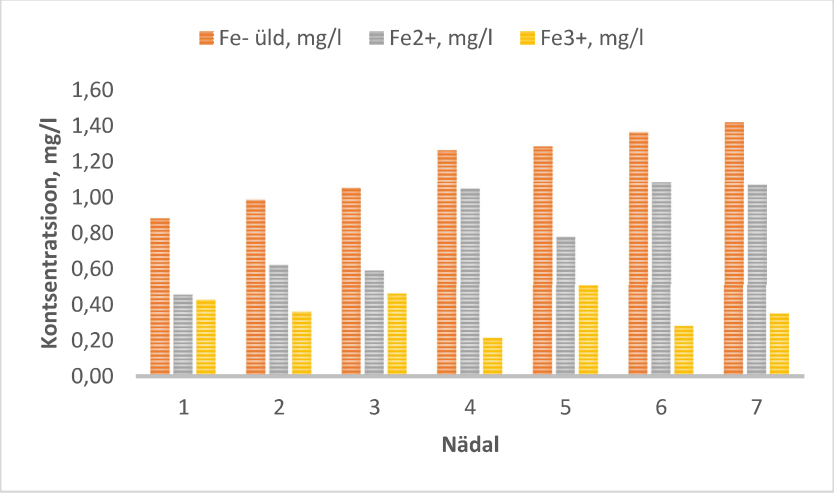
Kaaliumtiotsüanaadi meetodil määrati raua kontsentratsioonid mõõtes uuritavate proovide neelduvusi lainepikkuste vahemikus 400–600 nm, kus spektri neelduvusmaksimum asus lainepikkusel 490 nm.

Arvutuste abil saadud $Fe_{üld}$, $Fe^{2+}$ ning $Fe^{3+}$ kontsentratsioonid ning standardhälbed (± S) kaaliumtiotsüanaadi meetodi puhul on lisatud tabelitesse 4 ja 5 (vt tabel 4, 5).

**Tabel 4.** Raua ja tema vormide sisaldus Pirita jões kaaliumtiotsüanaadi meetodil

| Proovivõtu kuupäev | Veetase cm | Vee temp.°C | Õhutemp. °C | $Fe_{üld}$ , mg/l | $Fe^{2+}$, mg/l | $Fe^{3+}$ , mg/l |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 06.03.2022 | 137 | 1,4 | 2,5 | 0,88 ± 0,05 | 0,46 ± 0,05 | 0,43 ± 0,04 |
| 13.03.2022 | 126 | 1,8 | 5,7 | 0,98 ± 0,05 | 0,62 ± 0,05 | 0,36 ± 0,02 |
| 20.03.2022 | 124 | 3,8 | 8 | 1,05 ± 0,14 | 0,59 ± 0,14 | 0,46 ± 0,02 |
| 27.03.2022 | 153 | 2,5 | 0,1 | 1,26 ± 0,13 | 1,05 ± 0,13 | 0,22 ± 0,04 |
| 03.04.2022 | 139 | 2,9 | 3,6 | 1,29 ± 0,05 | 0,78 ± 0,05 | 0,51 ± 0,12 |
| 10.04.2022 | 162 | 3,5 | 4,8 | 1,36 ± 0,02 | 1,08 ± 0,02 | 0,28 ± 0,02 |
| 17.04.2022 | 163 | 6,3 | 6,2 | 1,42 ± 0,04 | 1,07 ± 0,04 | 0,35 ± 0,05 |

Pirita jõe raua sisalduste muutused kaaliumtiotsüanaadi meetodi puhul on kujutatud joonisel 11 (vt joonis 11). 7 nädala jooksul on üldraua sisaldused Pirita jões peaaegu kahekordistunud, võrreldes esimeste nädalatega on jõevees suurenenud ka raud(II) kontsentratsioon.



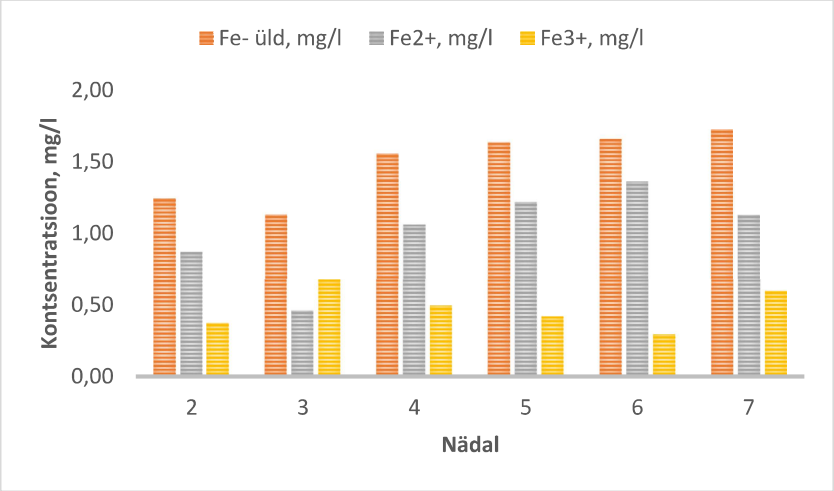

**Joonis 11**. Pirita jõe veeproovide raua ja raua ioonide kontsentratsioonide muutumine ajas kaaliumtiotsüanaadi meetodil.

Kaaliumtiotsüanaadi meetodi puhul tuli välja, et üldraud ning raud(II) sõltuvad veetaseme tõusust. Samuti suurenesid üldraua ja raud(II) väärtused õhutemperatuuri tõusul. Raud(III) sisaldus vähenes suurveega, korrelatsioonikoefitsent on ligikaudu sama o-fenantroliini meetodiga (vt Lisa 4). Antud meetodi puhul on enamus rauast $Fe^{2+}$ kujul.

Pärnu jõe veeproovides on märgata sarnasust Pirita jõe raua kontsentratsioonidega. Vees domineeris peamiselt $Fe^{2+}$, mille sisaldus jões suurenes peamiselt veetaseme ja õhutemperatuuri tõustes (vt Lisa 6). Raua ja raua ioonide kontsentratsioonide muutust ajas on kujutatud ka joonisel 12 (vt joonis 12).

**Tabel 5.** Raua ja tema ioonide sisaldus Pärnu jões kaaliumtiotsüanaadi meetodil.

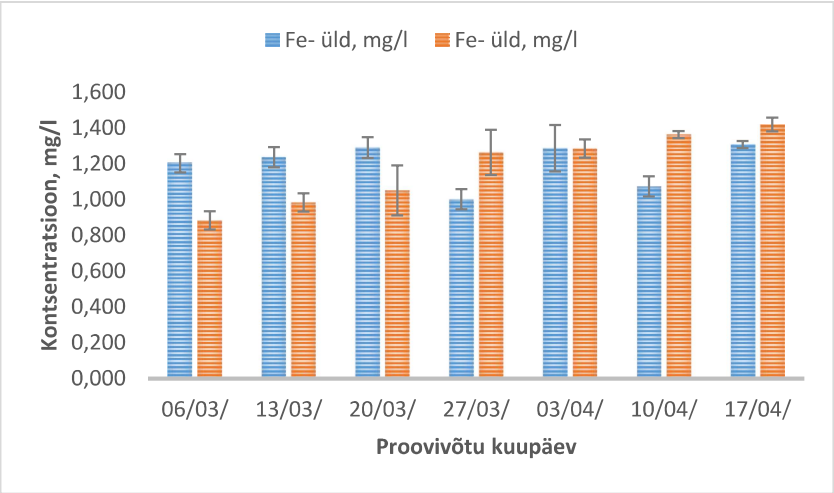
| Proovivõtu kuupäev | Veetase, cm | Veetemp., °C | Õhutemp., °C | $Fe_{üld}$ , mg/l | $Fe^{2+}$, mg/l | $Fe^{3+}$, mg/l |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **11.03.2022** | 125 | 0,6 | 3,3 | 1,24 ± 0,07 | 0,87 ± 0,07 | 0,37 ± 0,03 |
| **19.03.2022** | 126 | 2,4 | 3,8 | 1,13 ± 0,02 | 0,46 ± 0,02 | 0,67 ± 0,03 |
| **25.03.2022** | 157 | 2,6 | 6,7 | 1,55 ± 0,07 | 1,06 ± 0,07 | 0,49 ± 0,02 |
| **03.04.2022** | 119 | 1,3 | 7,1 | 1,63 ± 0,05 | 1,22 ± 0,05 | 0,42 ± 0,10 |
| **10.04.2022** | 191 | 2,9 | 7,9 | 1,65 ± 0,05 | 1,36 ± 0,05 | 0,29 ± 0,02 |
| **17.04.2022** | 130 | 5,1 | 8 | 1,72 ± 0,05 | 1,13 ± 0,05 | 0,59 ± 0,02 |




**Joonis 12.** Pärnu jõe veeproovide raua ja raua ioonide kontsentratsioonide muutumine ajas kaaliumtiotsüanaadi meetodil.

## 4.3 Hinnang kasutatud meetoditele ja võrdlus

Vaadates kahel erineval meetodil saadud raua ja raua ioonide kontsentratsioone on näha, et üldraua mõõtmistulemused on suhteliselt hästi kokkulangevad. Joonisel 13 on kujutatud o-fenantroliini ja kaaliumtiotsüanaadi meetodite erinevust Pirita jões üldraua määramisel, kus sinine värv tähistab o-fenantroliini meetodit ning oranž värv kaaliumtiotsüanaadi meetodit (vt joonis 13). Standardhälve andmetel tuginedes saab siiski kokkulangevaks lugeda vaid 3.aprilli analüüside tulemused. o-fenantroliini ja kaaliumtiotsüanaadi meetodi tulemused üldraua määramisel erinesid üksteisest maksimaalselt 0,43 mg/l võrra.




**Joonis 13.** o-fenantroliini ja kaaliumtiotsüanaadi meetodite erinevus Pirita jões üldraua määramisel.

Küll aga saadi kahe meetodi vahel olulised erinevused just Fe(II) ja Fe(III) kontsentratsioonide määramisel. o-fenantroliini meetodil on oluliselt ülekaalus $Fe^{3+}$, kaaliumtiotsüanaadi meetodi korral $Fe^{2+}$ (vt tabel 6 & 7). Põhjuseks võib välja tuua, et o-fenantroliini meetodi puhul on lisatud vähem hapet, st. reaktsioonikeskkond ei ole piisavalt happeline. Kaaliumtiotsüanaadi meetodi puhul on tegemist väga tugevalt happelise keskkonnaga, värvusreaktsiooni teostamisel on lahuses perkloorhape, mis on väga tugev hape ning oksüdeerija.

**Tabel 6.** o-fenantroliini (lüh. FEN) ja kaaliumtiotsüanaadimeetodil (KSCN) saadud raua sisaldused Pirita jões.

| | | FEN | KSCN | FEN | KSCN | FEN | KSCN |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Proovi nr** | **Proovivõtu kuupäev** | **$Fe_{üld}$ , mg/l** | **$Fe_{üld}$ , mg/l** | **$Fe^{2+}$ , mg/l** | **$Fe^{2+}$ , mg/l** | **$Fe^{3+}$ , mg/l** | **$Fe^{3+}$ , mg/l** |
| P1 | 06.03.2022 | 1,20 ± 0,05 | 0,88 ± 0,05 | 0,38 ± 0,03 | 0,46 ± 0,05 | 0,82 ± 0,05 | 0,43 ± 0,04 |
| P2 | 13.03.2022 | 1,24 ± 0,06 | 0,98 ± 0,05 | 0,47 ± 0,06 | 0,62 ± 0,05 | 0,77 ± 0,06 | 0,36 ± 0,02 |
| P3 | 20.03.2022 | 1,29 ± 0,06 | 1,05 ± 0,14 | 0,14 ± 0,06 | 0,59 ± 0,14 | 1,15 ± 0,06 | 0,46 ± 0,02 |
| P4 | 27.03.2022 | 1,00 ± 0,06 | 1,26 ± 0,13 | 0,28 ± 0,09 | 1,05 ± 0,13 | 0,73 ± 0,06 | 0,22 ± 0,04 |
| P5 | 03.04.2022 | 1,29 ± 0,13 | 1,29 ± 0,05 | 0,34 ± 0,02 | 0,78 ± 0,05 | 0,95 ± 0,13 | 0,51 ± 0,12 |
| P6 | 10.04.2022 | 1,07 ± 0,06 | 1,36 ± 0,02 | 0,89 ± 0,02 | 1,08 ± 0,02 | 0,19 ± 0,06 | 0,28 ± 0,02 |
| P7 | 17.04.2022 | 1,31 ± 0,02 | 1,42 ± 0,04 | 0,40 ± 0,02 | 1,07 ± 0,04 | 0,91 ± 0,02 | 0,35 ± 0,05 |

**Tabel 7.** o-fenantroliini (FEN) ja kaaliumtiotsüanaadimeetodil (KSCN) saadud raua sisaldused Pärnu jões.

| | | FEN | KSCN | FEN | KSCN | FEN | KSCN |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Proovi nr** | **Proovivõtu kuupäev** | **$Fe_{üld}$ , mg/l** | **$Fe_{üld}$ , mg/l** | **$Fe^{2+}$ , mg/l** | **$Fe^{2+}$ , mg/l** | **$Fe^{3+}$ , mg/l** | **$Fe^{3+}$ , mg/l** |
| PÄ2 | 11.03.2022 | 1,37 ± 0,07 | 1,24 ± 0,07 | 0,71 ± 0,02 | 0,87 ± 0,07 | 0,66 ± 0,07 | 0,37 ± 0,03 |
| PÄ3 | 19.03.2022 | 1,45 ± 0,07 | 1,13 ± 0,02 | 0,51 ± 0,10 | 0,46 ± 0,02 | 0,94 ± 0,07 | 0,67 ± 0,03 |
| PÄ4 | 25.03.2022 | 1,32 ± 0,08 | 1,55 ± 0,07 | 0,14 ± 0,08 | 1,06 ± 0,07 | 1,18 ± 0,08 | 0,49 ± 0,02 |
| PÄ5 | 03.04.2022 | 1,33 ± 0,01 | 1,63 ± 0,05 | 0,45 ± 0,06 | 1,22 ± 0,05 | 0,89 ± 0,01 | 0,42 ± 0,10 |
| PÄ6 | 10.04.2022 | 2,03 ± 0,15 | 1,65 ± 0,05 | 0,94 ± 0,04 | 1,36 ± 0,05 | 1,09 ± 0,15 | 0,29 ± 0,02 |
| PÄ7 | 17.04.2022 | 2,15 ± 0,02 | 1,72 ± 0,05 | 0,25 ± 0,06 | 1,13 ± 0,05 | 1,91 ± 0,02 | 0,59 ± 0,02 |

Enamasti on laborites kasutusel o-fenantroliini meetod, kuid antud uurimistöö raames oli kaaliumtiotsüanaadi meetod siiski usaldusväärsem. o-fenantroliini meetod sobib ilmselt juba puhastatud vete analüüsimiseks. Kuna jõevees peaks üldjuhul raud esinema raud(II) kujul, siis on tiotsüanaadi meetodiga saadud tulemused loogilised. Selleks, et välja selgitada, kas see ka tegelikult nii on, tuleks välja valida kolmas analüüsimeetod ning kontrollida tulemuste tõesust.

Üldjuhul sisaldavad jõeveed ligikaudu 0,5–1 mg/l rauda (Lennetech, n.d.). Nii Pirita kui ka Pärnu jõevee puhul ei ole varasemaid andmeid nendes sisalduva raua, ega ka raua ioonide kohta. Seetõttu ei saa saadud tulemusi varasemate tulemustega võrrelda.

# Annotatsioon

Raud on väga levinud metall, mis mängib olulist rolli keskkonna- ja tööstuskeemias ning ka inimese füsioloogias. Samuti osaleb see paljudes bioloogilistes ja biogeokeemilistes protsessides, mis määravad metalli esinemise erinevates oksüdatsiooniastmetes. Seetõttu on raua kontsentratsiooni määramiseks muutunud tähtsaks erinevate analüüsitehnikate väljatöötamine ja optimeerimine.

Käes olevas töös uuriti raua ja raua ioonide kontsentratsioone kahes eri päritoluga vees: Pirita ja Pärnu jõevees. Töös selgitati välja raua ja tema ioonide kontsentratsiooni hindamiseks parim spektrofotomeetriline meetod kahe analüüsimeetodi hulgast: o-fenantroliini meetod ja kaaliumtiotsüanaadi meetod. Antud bakalaureusetöö üheks eesmärgiks oli leida usaldusväärseim analüüsimeetod raua ja tema ioonide kontsentratsiooni määramiseks. Laborites on enamasti kasutusel o-fenantroliini meetod, kuid antud uurimistöö raames oli kaaliumtiotsüanaadi meetod usaldusväärsem. Kuna jõevees peaks üldjuhul raud esinema raud(II) kujul, siis on tiotsüanaadi meetodiga saadud tulemused igati loogilised. Edasiseks uurimistööks tuleks kindlasti välja valida kolmas analüüsimeetod ning kontrollida, kas kaaliumtiotsüanaadi meetodil saadud tulemused on tõesti usaldusväärsemad.

Teiseks eesmärgiks oli uurida raua kontsentratsioonide muutusi vetes ning võimalike seoseid keskkonna tingimuste muutustega kevadperioodil. Jõeveeproove võeti 7 nädalat järjest (raua kontsentratsioone Pärnu jões jälgiti 6 nädalat) ning antud perioodil jälgiti ka keskkonna tingimuste mõju raua sisaldustele antud vetes. Katsed tõestasid, et raua sisaldused vetes on sõltuvuses hooajalistest hüdroloogilistest sündmustest.

# Abstract

## Spectrophotometric methods for the determination of iron in Pirita and Pärnu river water in relation to environmental conditions

Iron is a very common metal that plays an important role in environmental and industrial chemistry as well as in human physiology. It is also involved in many biological and biogeochemical processes that determine the presence of metal at various oxidation states. Therefore, the development and optimization of different analytical techniques to determine iron concentration has become important.

In the present work, the concentrations of iron and its ions in two waters of different origins were studied: Pirita and Pärnu river water. The best spectrophotometric method for the evaluation of iron and its ion concentrations between the two analytical methods o-phenanthroline and potassium thiocyanate were identified. One of the aims of this bachelor's thesis was to find a more reliable analytical method for determining the concentration of iron and its ions. The o-phenanthroline method is mostly used in laboratories, but the potassium thiocyanate method was more reliable in this study. Since iron should generally be present in the water in the form of iron (II), the results obtained by the thiocyanate method are completely logical. A third method of analysis should definitely be selected for further research and it should be checked whether the results obtained with the potassium thiocyanate method are indeed more reliable.

The second aim was to study the changes in iron concentrations in the waters and the possible connections with the changes in environmental conditions in the spring. River water samples were taken for 7 weeks in a row (iron concentrations in the Pärnu River were monitored for 6 weeks) and the effect of environmental conditions on iron concentrations in these waters was also monitored during this period. Experiments have shown that iron levels in water are dependent on seasonal hydrological events.

# Kasutatud kirjandus


Anna, D. H. (2011). *The Occupational Environment: Its Evaluation, Control, and Management, Third Edition* (Third Edition) [E-book]. AIHA. Kättesaadav: https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt00BX1XDO/occupational-environment/spectrophotometric-methods [Kasutatud 11 aprill 2022]

Annem, S. (2017). *Determination of Iron Content in Water*. OPUS Open Portal to University Scholarship. Kättesaadav: https://opus.govst.edu/capstones/348/?utm_source=opus.govst.edu%2Fcapstones%2F348&utm_medium=PDF&utm_campaign=PDFCoverPages [Kasutatud 25 aprill 2022]

Duce, R. A., & Tindale, N. W. (1991). Atmospheric transport of iron and its deposition in the ocean. *Limnology and Oceanography*, *36*(8), 1715–1726. DOI: 10.4319/lo.1991.36.8.1715

Ekström, S. M., Regnell, O., Reader, H. E., Nilsson, P. A., Löfgren, S., & Kritzberg, E. S. (2016). Increasing concentrations of iron in surface waters as a consequence of reducing conditions in the catchment area. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, *121*(2), 479–493. DOI: 10.1002/2015jg003141

Forsström, K. (2011, April 27). *Veden raudan määritys spektrofotometrisellä menetelmällä*. Kättesaadav: https://www.theseus.fi/bitstream/handle/10024/28054/rautavedessa_theseus.pdf;jsessionid=9DFC87F968FE06C84B72AFE03FFC804F?sequence=1 [Kasutatud 3 mai 2022]

Harris, D. C. (2010). *Quantitative Chemical Analysis* (8th ed.). Freeman, W. H. & Company.

Heikkinen, K., Saari, M., Heino, J., Ronkanen, A. K., Kortelainen, P., Joensuu, S., Vilmi, A., Karjalainen, S. M., Hellsten, S., Visuri, M., & Marttila, H. (2022). Iron in boreal river catchments: Biogeochemical, ecological and management implications. *Science of The Total Environment*, *805*, 2–6. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.150256

Hiiob, M. (2005). *Raud kesk-devoni põhjaveekompleksis ning selle ärastus Võrumaa veepuhastussüsteemide näitel*.

Hunger, S., & Benning, L. G. (2007). Greigite: a true intermediate on the polysulfide pathway to pyrite. *Geochemical Transactions*, *8*(1). DOI: 10.1186/1467-4866-8-1

Kamble, R. K., Thakare, M. G., & Ingle, A. B. (2013). Iron in the environment. *Indian Journal of Environmental Protection*, 4–7. Kättesaadav: https://www.researchgate.net/publication/287311836_Iron_in_the_environment/references

Kappler, A., Bryce, C., Mansor, M., Lueder, U., Byrne, J. M., & Swanner, E. D. (2021). An evolving view on biogeochemical cycling of iron. *Nature Reviews Microbiology*, *19*(6), 360–374. DOI: 10.1038/s41579-020-00502-7

Keskkonnaagentuur. (n.d.). *Tabel |*. Kättesaadav: https://www.ilmateenistus.ee/siseveed/vaatlusandmed/tabel/

Lennetech. (n.d.). *Iron (Fe) and water*. Kättesaadav: https://www.lenntech.com/periodic/water/iron/iron-and-water.htm

Libretexts. (2022, January 3). *2.1.5: Spectrophotometry*. Chemistry LibreTexts. Kättesaadav: https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Kinetics/02%3A_Reaction_Rates/2.01%3A_Experimental_Determination_of_Kinetics/2.1.05%3A_Spectrophotometry [Kasutatud 11 aprill 2022]

Lohmayer, R., Kappler, A., Lösekann-Behrens, T., & Planer-Friedrich, B. (2014). Sulfur Species as Redox Partners and Electron Shuttles for Ferrihydrite Reduction by Sulfurospirillum deleyianum. *Applied and Environmental Microbiology*, *80*(10), 3141–3149. DOI: 10.1128/aem.04220-13

Nuum, T., & Kangur, M. (2006). *Lõhe Eesti jõgedes*. Kättesaadav: https://www.digar.ee/arhiiv/nlib-digar:3959 [Kasutatud 27 aprill 2022]

okchem.com. *ferroin, ferroin Suppliers and Manufacturers at Okchem.com*. Kättesaadav: https://www.okchem.com/showname/ferroin.html [Kasutatud 6 mai 2022]

Rabajczyk, A., & Namieśnik, J. (2014). Speciation of Iron in the Aquatic Environment. *Water Environment Research*, *86*(8), 741–758. DOI: 10.2175/106143014x13975035525906

Raja, P. M. V., & Barron, A. R. (2021, March 21). *4.4: UV-Visible Spectroscopy*. Chemistry LibreTexts. Kättesaadav: https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Physical_Methods_in_Chemistry_and_Nano_Science_(Barron)/04%3A_Chemical_Speciation/4.04%3A_UV-Visible_Spectroscopy [Kasutatud 4 aprill 2022]

Rankin, W. J. (2011). *Minerals, Metals and Sustainability - Meeting Future Material Needs - 5.3.3.1 Composition of the Crust: Abundant and Scarce Elements.* Kättesaadav: https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt011A42U2/minerals-metals-sustainability/composition-crust-abundant [Kasutatud 2 aprill 2022]

Studylib. (2017, February 12). *SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF Fe IN DRINKING*. Studylib.Net. Kättesaadav: https://studylib.net/doc/6801791/spectrophotometric-determination-of-fe-in-drinking [Kasutatud 6 mai 2022]

Tashiro, Y., Yoh, M., Shiraiwa, T., Onishi, T., Shesterkin, V., & Kim, V. (2020). Seasonal Variations of Dissolved Iron Concentration in Active Layer and Rivers in Permafrost Areas, Russian Far East. *Water*, *12*(9), 2579. DOI: 10.3390/w12092579

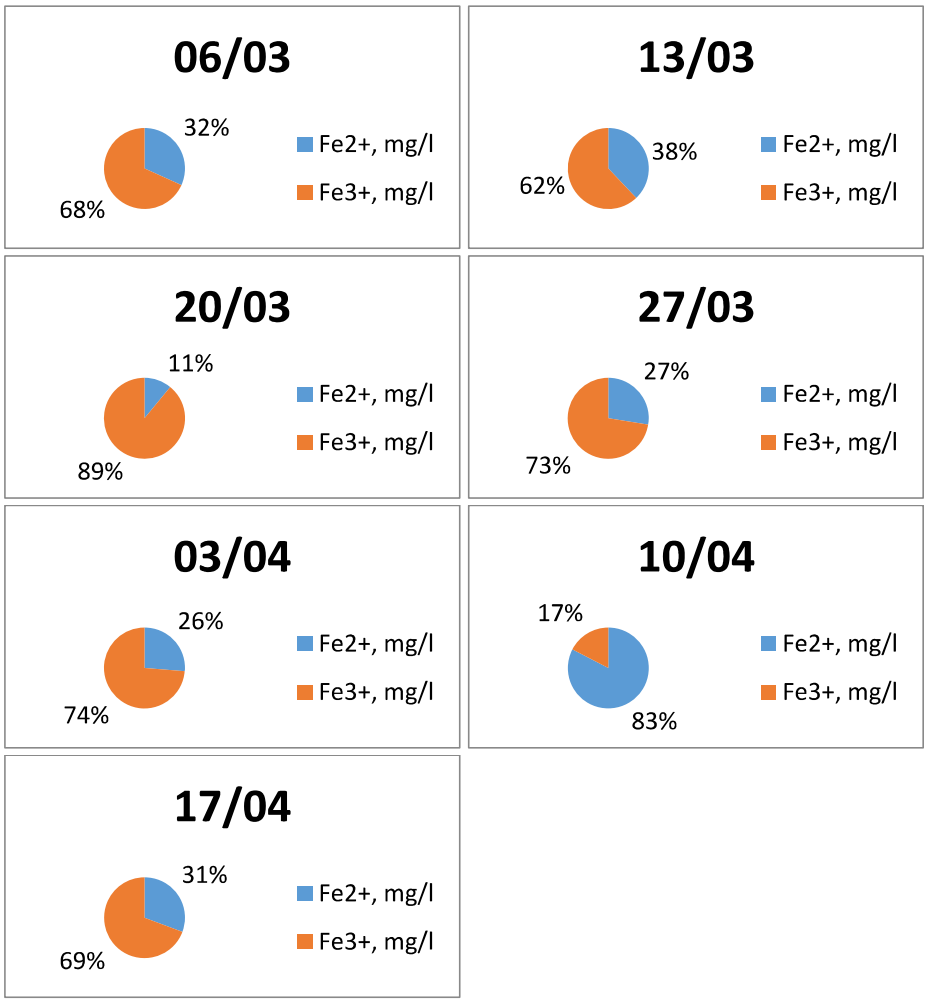
Terviseamet. (2009, August). *PÄRNU KESKRANNA SUPLUSVEE PROFIIL*. Kättesaadav: https://www.terviseamet.ee/sites/default/files/Keskkonnatervis/Suplusvesi/suplsuveeprofiilid_2020/parnu_keskranna_suplusvee_profiil_.pdf [Kasutatud 27 aprill 2022]

U.S. Geological Survey. (1962). *Chemistry of Iron in Natural Water*. Washington, U.S. Govt. Print. Off. Kättesaadav: https://pubs.usgs.gov/wsp/1459a/report.pdf

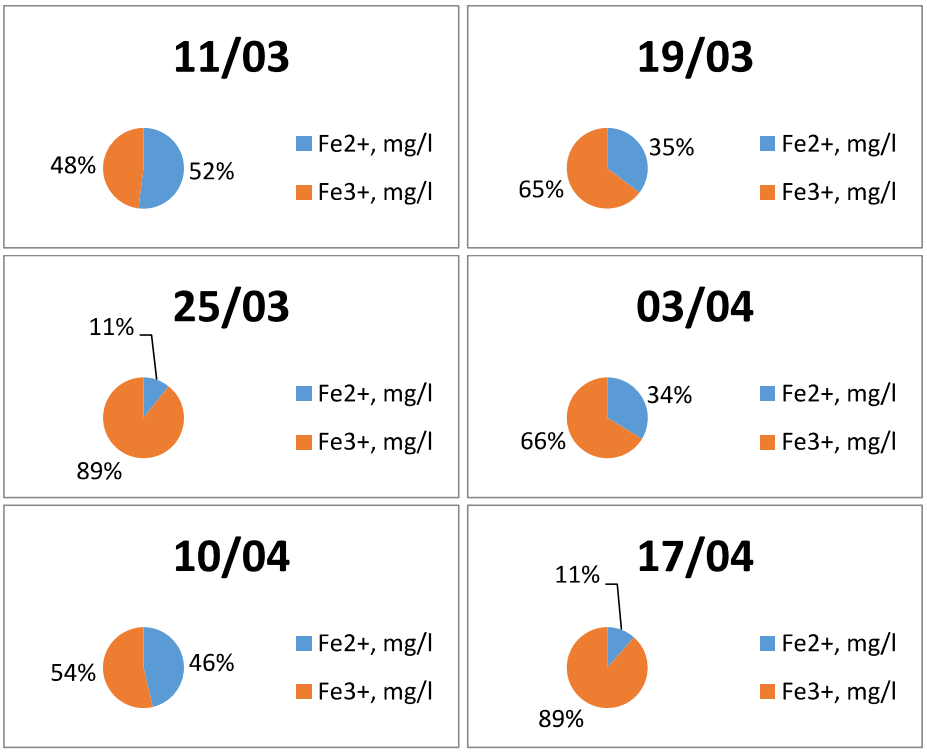
Zimmermann, M. (1961). *Photometrische Metall- und Wasseranalysen*. Wissenscharftliche Verlagsgesellsehaft M.B.H.

## LISAD

**Lisa 1. Raud(II) ja raud(III) protsentuaalsed sisaldused Pirita jões o-fenantroliini meetodil.**

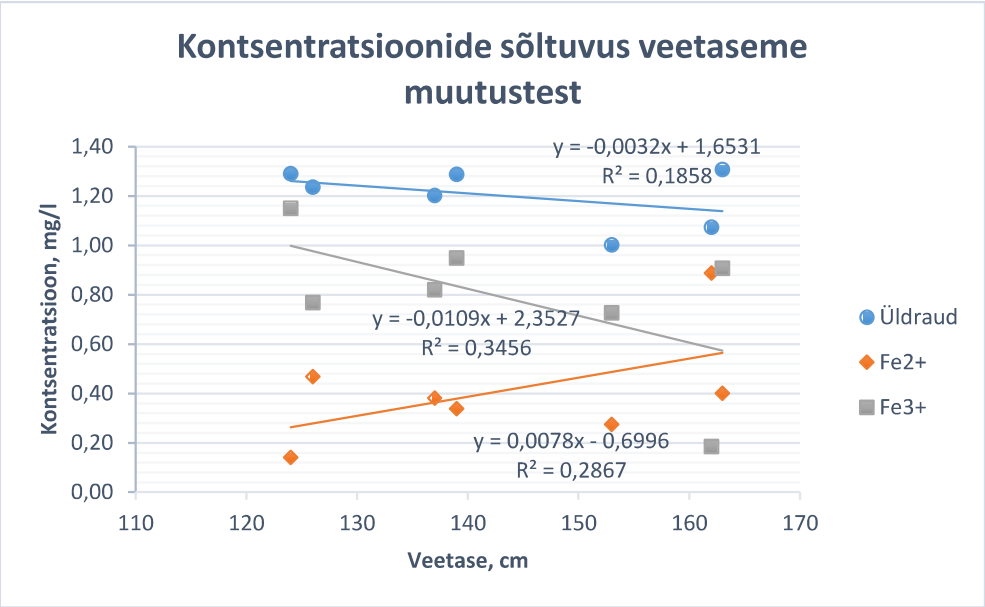


**Lisa 2. Raud(II) ja raud(III) protsentuaalsed sisaldused Pärnu jões o-fenantroliini meetodil.**

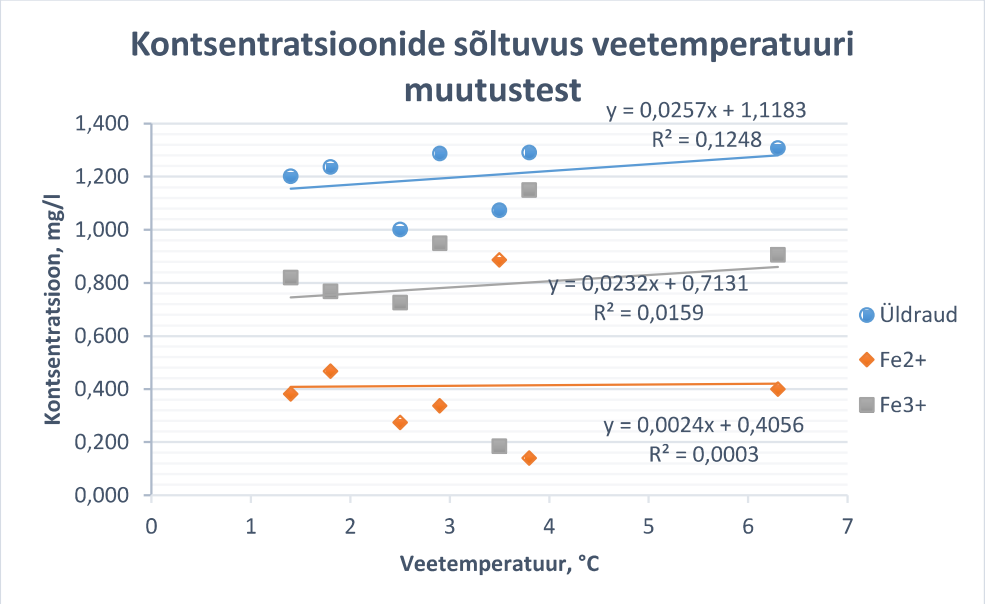


**Lisa 3. Pirita jõe veeproovide raua sisalduste seos vee hüdroloogiliste näitajatega o-fenantroliini meetodil.**

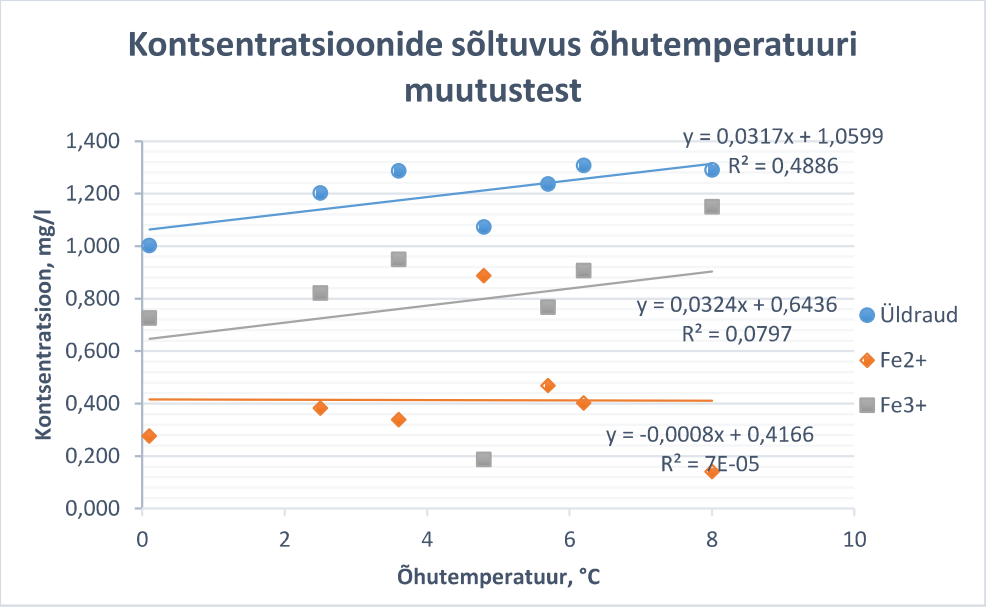
a) Kontsentratsiooni sõltuvus veetaseme muutustest




b) Kontsentratsioonide sõltuvus veetemperatuuri muutustest

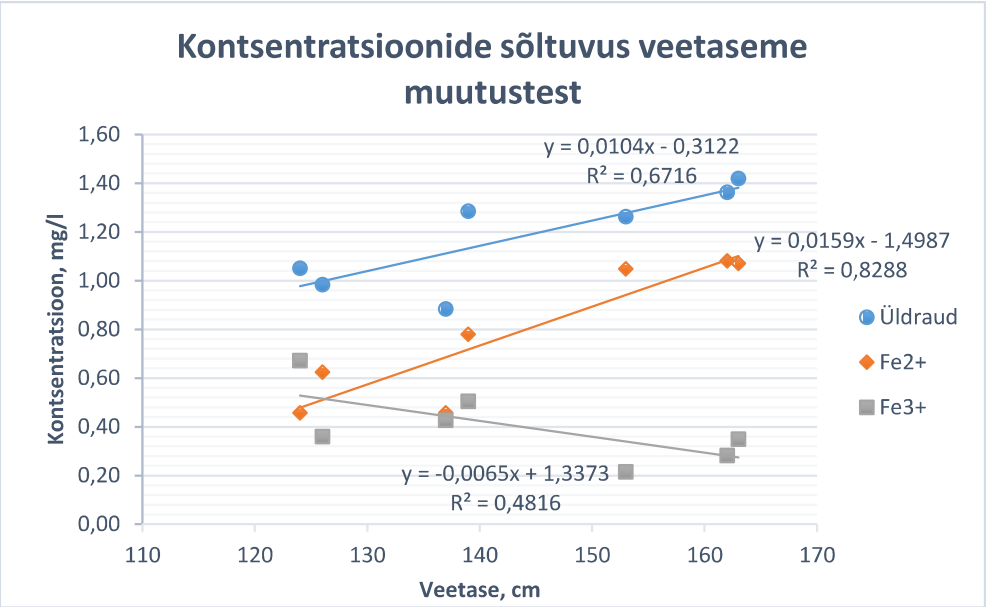


c) Kontsentratsioonide sõltuvus õhutemperatuuri muutustest

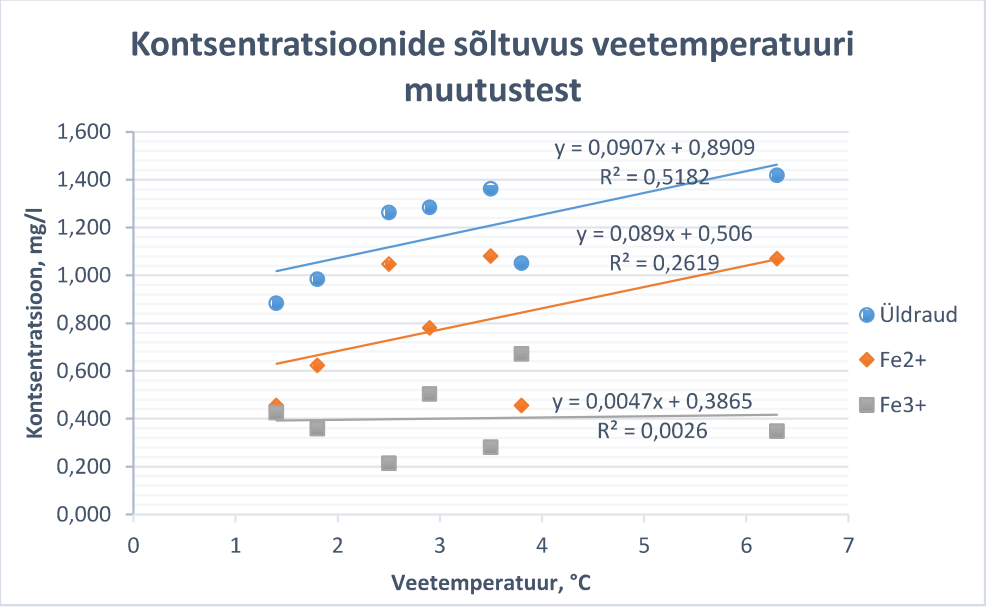


**Lisa 4. Pirita jõe veeproovide raua sisalduste seos vee hüdroloogiliste näitajatega kaaliumtiotsüanaadi meetodil.**

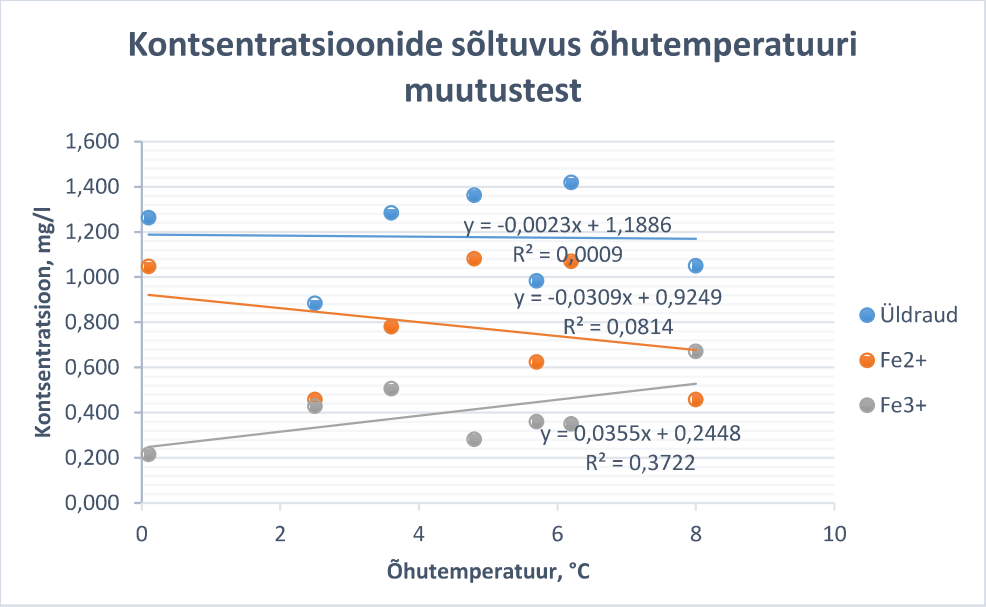
a) Kontsentratsiooni sõltuvus veetaseme muutustest




b) Kontsentratsioonide sõltuvus veetemperatuuri muutustest

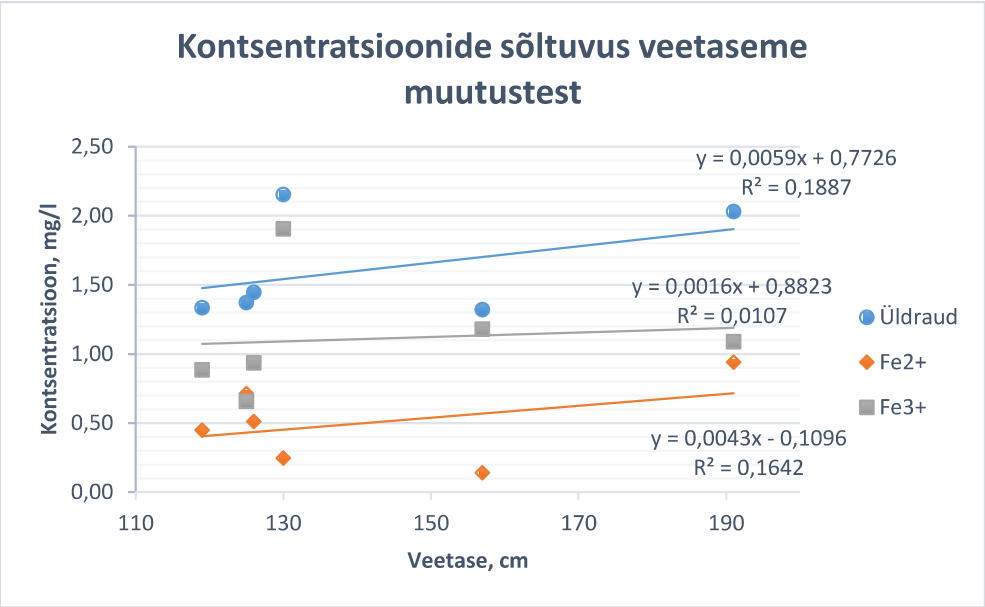


c) Kontsentratsioonide sõltuvus õhutemperatuuri muutustest

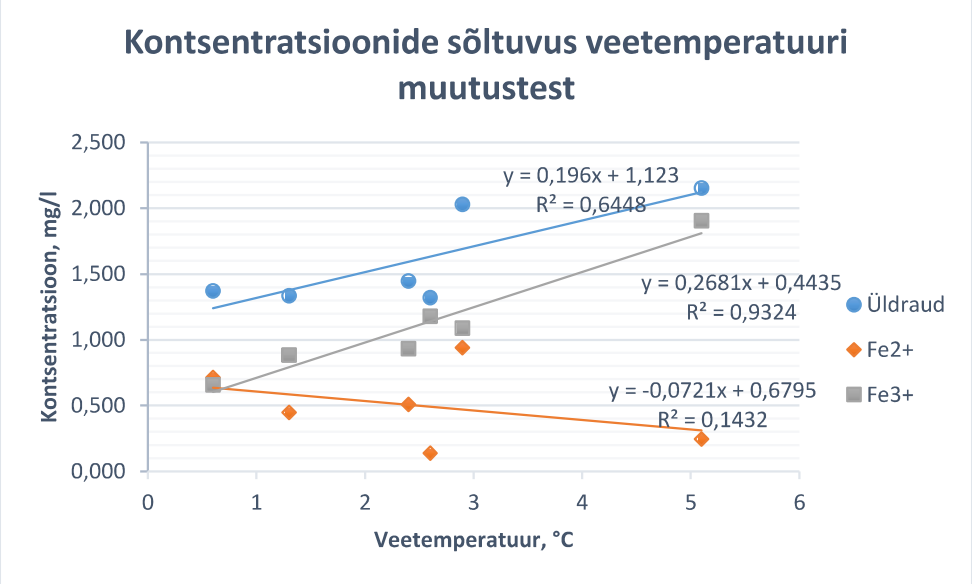


**Lisa 5. Pärnu jõe veeproovide raua sisalduste seos vee hüdroloogiliste näitajatega o-fenantroliini meetodil.**

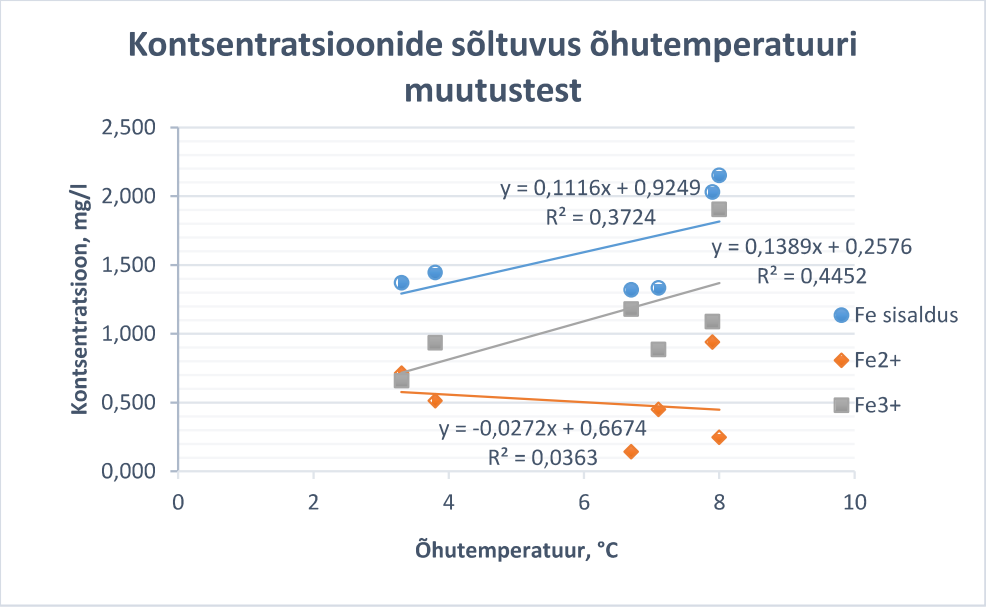
a) Kontsentratsiooni sõltuvus veetaseme muutustest




b) Kontsentratsioonide sõltuvus veetemperatuuri muutustest

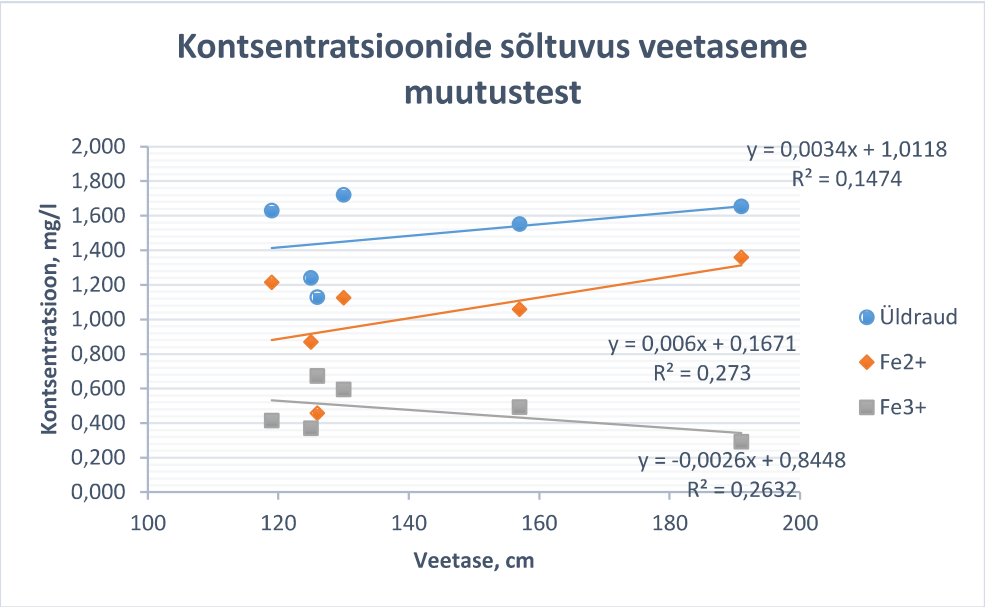


c) Kontsentratsioonide sõltuvus õhutemperatuuri muutustest

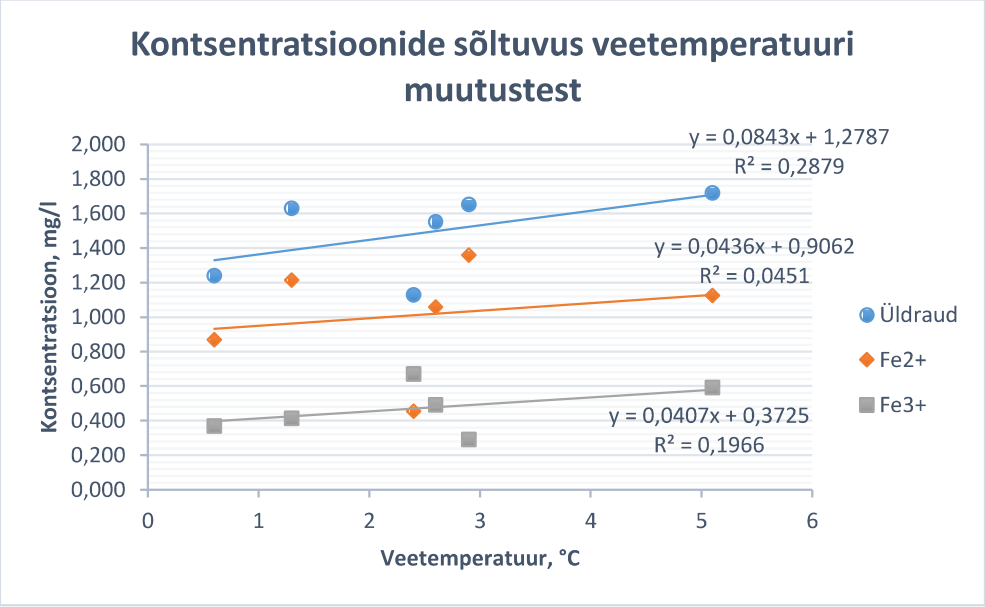


**Lisa 6. Pärnu jõe veeproovide raua sisalduste seos vee hüdroloogiliste näitajatega kaaliumtiotsüanaadi meetodil.**

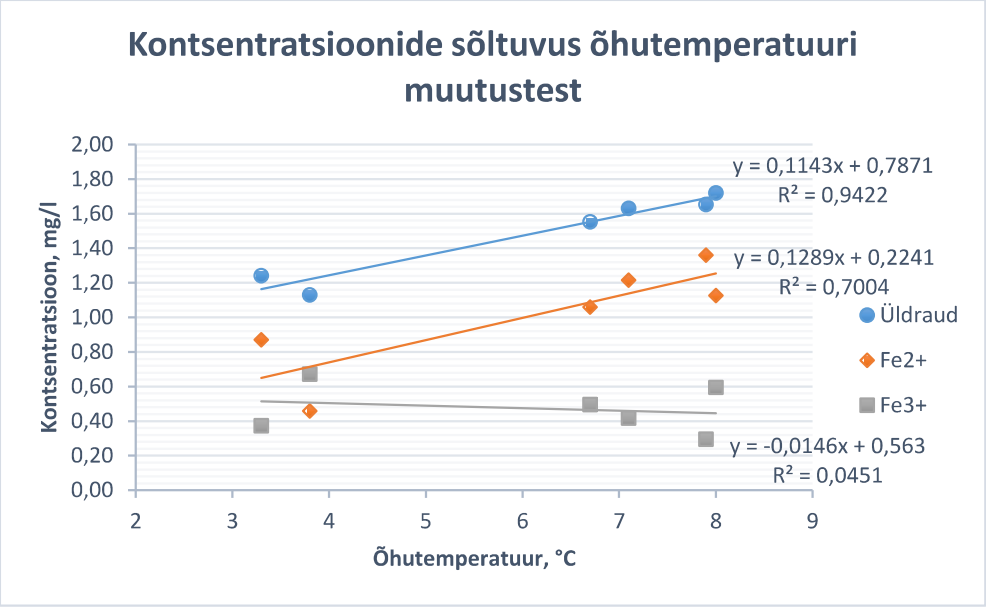
a) Kontsentratsiooni sõltuvus veetaseme muutustest




b) Kontsentratsioonide sõltuvus veetemperatuuri muutustest



c) Kontsentratsioonide sõltuvus õhutemperatuuri muutustest



**Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks**[1]

Mina Kristiina Korõtnikova

1. Annan Tallinna Tehnikaülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose „Spektrofotomeetrilised meetodid raua määramiseks Pirita ja Pärnu jõgede vetest ning seos keskkonnatingimustega“ , mille juhendaja on Viia Lepane

1.1 reprodutseerimiseks lõputöö säilitamise ja elektroonse avaldamise eesmärgil, sh Tallinna Tehnikaülikooli raamatukogu digikogusse lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

1.2 üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tallinna Tehnikaülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas Tallinna Tehnikaülikooli raamatukogu digikogu kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

2. Olen teadlik, et käesoleva lihtlitsentsi punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

3. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest ning muudest õigusaktidest tulenevaid õigusi.

---

31.05.2022

[1] *Lihtlitsents ei kehti juurdepääsupiirangu kehtivuse ajal vastavalt üliõpilase taotlusele lõputööle juurdepääsupiirangu kehtestamiseks, mis on allkirjastatud teaduskonna dekaani poolt, välja arvatud ülikooli õigus lõputööd reprodutseerida üksnes säilitamise eesmärgil. Kui lõputöö on loonud kaks või enam isikut oma ühise loomingulise tegevusega ning lõputöö kaas- või ühisautor(id) ei ole andnud lõputööd kaitsvale üliõpilasele kindlaksmääratud tähtajaks nõusolekut lõputöö reprodutseerimiseks ja avalikustamiseks vastavalt lihtlitsentsi punktidele 1.1. jq 1.2, siis lihtlitsents nimetatud tähtaja jooksul ei kehti.*