

ZBIGNIEW GREGOROWICZ, JERZY CZERNIEC
Katedra Chemii Sanitarnej

ELEKTROLITYCZNE WYDZIELANIE I OZNACZANIE
ŚLADÓW OŁOWIU I MIEDZI
W ŚCIEKACH PRZEMYSŁOWYCH I SOLANKACH

Oznaczanie śladowych ilości metali ciężkich w ściekach przemysłowych odprowadzanych do wód powierzchniowych nabiera w ostatnich latach coraz większego znaczenia ze względu na ich własności trujące. Ilość ścieków stale rośnie, podczas gdy objętość odbiorników zasadniczo nie zmienia się. Sytuacja ta wymaga dokładnych analiz na zawartość zanieczyszczeń trujących, jakimi są między innymi jony ołowiu i miedzi, dla różnego rodzaju drobnoustrojów, aby nie dopuścić do zahamowania procesu samooczyszczania wód powierzchniowych.

W Polsce wody powierzchniowe znajdują się pod ochroną [1], a warunki, jakim powinny odpowiadać ścieki, określa Rozporządzenie Prezesa Rady Ministrów z dnia 8 lutego 1962 r. [2]. Łączna zawartość metali ciężkich (Pb, Hg, Cu, Zn, Ag, Cd, Ni i Cr) w ściekach odprowadzanych do wód powierzchniowych przy rozcieńczeniach w stosunkach 1:6 - 1:20 jako najczęściej spotykanych, nie może przekroczyć 5 mg/l. Przy czym każdy z wymienionych metali nie może przekroczyć stężenia 1 mg/l.

Jednym z zasadniczych problemów przy oznaczaniu metali ciężkich w ściekach jest ich wydzielenie z analizowanych rozтворów.

W pracy niniejszej zastosowano elektrolityczne wydzielenie i zagęszczenie kationów ołowiu i miedzi na katodzie platynowej w środowisku obojętnym.

Dotychczas stosowane metody elektrolitycznego wydzielenia prowadziły do oznaczeń wagowych [3-5], które dla tak niskich stężeń, z jakimi ma się do czynienia w solankach i ściekach przemysłowych, nie nadają się.

Z innych zastosowań praktycznych elektrolizy do wzbogacania w postaci metalicznej warstwy na stałej elektrodzie wymienić można prace Ch. BRAJNINY [6] w analizie polarograficznej. Opisano w niej elektroosadzanie bizmutu, miedzi i kadmu z roztworu 2 n KCl + HCl (pH = 1-3) na grafitowej elektrodzie. Autorka ustaliła liniową zależność między prądem anodowego roztwarzania a stężeniem oznaczanych jonów w roztworze i możliwość analitycznego wykorzystania uzyskiwanych wyników. W przypadku miedzi przy 25-minutowym czasie elektrolizy i po zastosowaniu oscypolarografu osiągnięto czułość 10^{-8} mol/l.

W spektrografii elektrolityczna metoda wydzielenia i zagęszczania metali szlachetnych i półszlachetnych z roztworów o charakterze kwaśnym na katodzie platynowej stosowana była do oznaczeń jakościowych przez A. SCHLEICHERA [7], A. SCHLEICHERA i L. LAURSA [8]. I.M. LOPEZ [9] i I.A. BERESIN [10] wydzielała elektrolitycznie metale z rud i oznaczali je ilościowo. Oryginalne zastosowanie elektrolitycznego wydzielenia śladów miedzi bezpośrednio na spektrograficznej elektrodzie grafitowej opracował M. KOWALCZYK [11].

Proces elektrolitycznego wydzielenia śladowych ilości ołowiu i miedzi na katodzie platynowej wymagał dokładniejszego zbadania. Wydzielaniu się ołowiu na katodzie przeszkadza miedź ze względu na znacznie niższy potencjał redukcji. Niemożliwe jest również stosowanie praw rządzących elektrolizą dla przypadków, gdy cała katoda pokryta zostaje wydzielonym metalem. Fakt ten potwierdziły badania A. COCHE'a [12] i L.B. ROGERSA [13-16], w których autorzy dochodzą do wniosku, że metale w ilościach śladowych nie wystarczających do pokrycia elektrody w trakcie elektrolizy, mają aktywność termodynamiczną zmienną i znacznie mniejszą od aktywności wydzielonego metalu, gdy cała elektroda jest nim pokryta.

Aby uzyskać ilościowe wydzielenie metali, należy dobrać odpowiednio warunki przebiegu elektrolizy wynikające ze wzoru J.J. LINGANE [17].

$$i_t = i_0 \cdot 10^{-Kt}$$

- i_t - natężenie prądu po czasie t ,
 i_0 - początkowe natężenie prądu,
 K - współczynnik określany wzorem:

$$K = \frac{0.43 DP}{Vd}$$

- D - szybkość dyfuzji jonu (zwiększyć można przez mieszanie i podwyższenie temperatury),
 P - powierzchnia elektrody,
 V - objętość elektrolitu,
 d - grubość warstwy dyfuzyjnej wokół elektrody.

We wszystkich przeprowadzonych badaniach stosowano jednokowe mieszanie elektrolitu oraz temperaturę 75–80°C.

W celu ustalenia pozostałych parametrów, a to:

- 1) gęstości prądowej,
- 2) objętości elektrolitu,
- 3) czasu trwania elektrolizy,
- 4) składu chemicznego elektrolitu,

przewodzą elektrolizę w różnych warunkach w syntetycznych roztworach o znanym składzie.

Przebieg procesu elektrolitycznego wydzielania i zagęszczania kontrolowano metodami analitycznymi.

Część doświadczalna

Odczypniki:

Kwas azotowy 2 n

Wodorotlenek amonu 10 n

Ditizon, roztwór 0,005% w CCl_4

Rozpuścić 5 mg oczyszczonego ditizonu w 100 ml CCl_4 .

Ditizon, roztwór 0,001% w CCl_4

Otrzymuje się przez rozcieńczenie roztworu 0,005%.

Cytrynian amonowy, roztwór 40%

Do roztworu 40% cytrynianu dodaje się amoniaku do pH=9 a następnie oczyszcza przez wytrząsanie w rozdzielaczu

z małymi porcjami 0,005% roztworu ditizonu aż warstwa czterochlorkowa przestanie zmieniać swe zabarwienie.

Cyjanek potasowy, roztwór 10%

50% roztwór KCN oczyszcza się jak wyżej. Ditizon, który przejdzie do warstwy wodnej usuwa się przez wytrąsanie z czterochlorkiem węgla. Sklarowany roztwór rozcieńcza się pięciokrotnie wodą.

Chlorowodorek hydroksylaminy, roztwór 30%

Oczyszczanie jak w punkcie dotyczącym KCN.

Bufor chlorkowy, pH = 0,9 (\pm 0,1), według Clarka i Lubsa
46,0 ml 0,2 n HCl i 25,0 ml 0,2 n KCl uzupełnia się wodą do 100 ml.

Bufor amonowy, pH = 9,5

Rozpuścić 6 g NH_4Cl w H_2O , oczyścić roztwór przez ekstrakcję, dodać 15 ml NH_4OH stęż. i dopełnić wodą do 100 ml.

Roztwór alkaliczny do przemywania

2,5 ml KCN roztwór 10% i 2,5 ml buforu amonowego o pH = 9,5 uzupełnić wodą do 100 ml.

Roztwór amoniakalny do przemywania (1:500)

Woda dwukrotnie destylowana w aparaturze kwarcowej, o przewodnictwie wł. $2,5 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, przechowywana w naczyniach polietylenowych.

Aparatura:

Pehametr LBS-61

Platynowa elektroda Winklera

Katoda: siatka Pt o powierzchni 56 cm^2 ; masa 21,59 g.

Anoda: spirala z drugu Pt \varnothing 1 mm; dł. 25 cm.

Elektryczne mieszadło magnetyczne, 420-450 obr/min,
z grzejnikiem 100 w.

Mieszalnik metalowy w koszulce polietylenowej o wymiarach: r = 4 mm, h = 25 mm.

Opornica suwakowa: 2000Ω
 Prostownik selenowy: 24 V, 4 A
 Amperomierz: zakres 0,02–2,0 A
 Woltomierz: zakres 0,2–6,0 V
 Termometr: 100°C
 Fotometr Pulfricha

Badanie najkorzystniejszych warunków elektrolitycznego wydzielania śladów ołowiu i miedzi

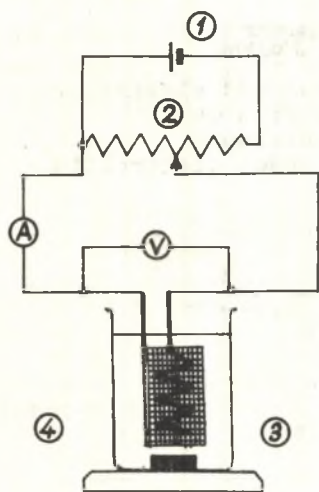
Na wstępie przebadano wpływ natężenia prądu elektrycznego. Najkorzystniejsze okazało się natężenie w zakresie 0,1–0,25 A, co w przeliczeniu na gęstość prądową stanowi zakres 0,0017–0,0045 A/cm². (Powierzchnia elektrody 56 cm²). Przy wymienionej gęstości prądowej oraz 60-minutowym czasie trwania elektrolizy wydzielano się 90% zawartych w elektrolizie kationów ołowiu i miedzi.

W celu określenia wpływu objętości roztworu na ilościowy przebieg elektrolizy posłużono się 20% roztworem wodnym chlorku sodu o znanym składzie ilościowym kationów ołowiu i miedzi. Stężenie ołowiu i miedzi wyznaczono przez bezpośrednią ekstrakcję z nieelektrolizowanych roztworów. Wyniki te posłużyły do wykreślenia krzywych wzorcowych.

Uzyskane krzywe drogą elektrolitycznego zagęszczania zbliżone są do krzywych wzorcowych do objętości 1 l.

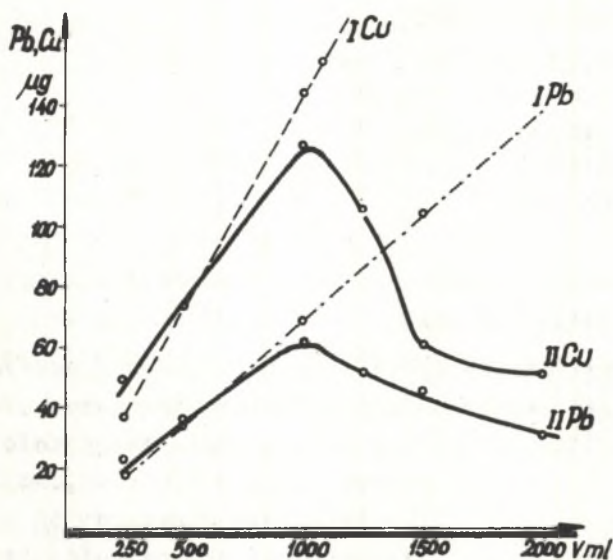
Po przekroczeniu objętości 1 l wydajność elektrolizy gwałtownie spada (rys. 2), powodując olbrzymi wzrost błędów oznaczeń.

Następnie zbadano wpływ wzajemnego stosunku ilościowego oznaczanych jonów na efektywność wydzielania i zagęszczania.

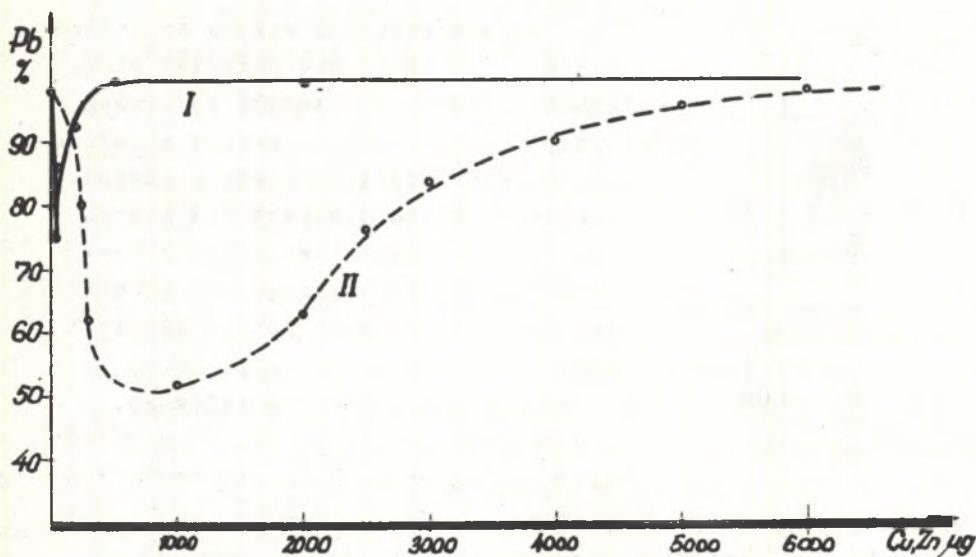


Rys. 1. Schemat zestawu do elektrolizy

1. Prostownik selenowy
2. Opornica 2000Ω
3. Mieszalnik. 4. Mieszadło magnetyczne



Rys. 2. Wpływ objętości elektrolitu na wydajność elektrolizy
 I Pb i I Cu krzywe teoretyczne dla Pb i Cu
 II Pb i II Cu krzywe ilustrujące zależność
 ilościowego przebiegu elektrolizy od objętości elektrolitu



Rys. 3. Wpływ stosunku ilościowego oznaczanych składników na efektywność elektrolitycznego wydzielania
 Krzywa I przedstawia wpływ cynku na wydzielanie się ołowiu
 Krzywa II ilustruje wpływ miedzi na wydzielanie się ołowiu w obecności cynku.

Bardzo niekorzystne zjawisko występuje w przypadku obecności w elektrolicie kationów miedzi. Wpływ miedzi (jak ilustruje krzywa II na rys. 3) w szerokim zakresie jej stężeń uniemożliwia ilościowe wydzielenie ołowiu na katodzie.

Dalsze badania zwrócono w kierunku dobrania takich warunków, aby niekorzystny wpływ miedzi na wydzielanie ołowiu nie występował. Warunki te spełniają następujące środki maskujące:

- a) szczawian dwusodowy,
- b) winian sodowo-potasowy,
- c) cytrynian dwuamonowy.

Ilością wystarczającą na wyeliminowanie wpływu miedzi w każdym z badanych przypadków okazało się około 20 g wymienionych substancji na 1 l roztworu elektrolitu w środowisku obojętnym, na gorąco (temperatura około 75°C). Przeprowadzono obserwację otrzymanych osadów oraz ich zachowanie podczas płukania wodą dwukrotnie destylowaną (co przedstawiono w tabelicy 1).

Tabela 1

Zależność charakteru osadu na katodzie
od rodzaju środka maskującego

| Wprowadz. do elektrolitu 20 g/l | Wzajemny wpływ Cu/Pb | Charakter osadu |
|---------------------------------|----------------------|--|
| szczawian dwusodowy | nie występ. | czarny - bardzo nietrwały; przy płukaniu elektrody straty rzędu 50% |
| winian sodowo-potasowy | " | brunatny - nietrwały; straty w trakcie płukania elektrody rzędu 30% |
| cytrynian dwuamonowy | " | złocisty - lśniący - trwały; straty w trakcie płukania elektrody nie stwierdzono |

Wykonanie oznaczenia

Do zlewki o pojemności 250-1000 ml wprowadza się określoną objętość badanego roztworu, dodaje odpowiednią ilość środka

maskującego (aby stężenie wynosiło około 20 g/l). Roztwór ogrzewa się do 80°C, a następnie wprowadza elektrody platynowe i zamyka obwód elektryczny.

We wszystkich przeprowadzonych badaniach stosowano jednokowe mieszanie elektrolitu oraz temperaturę w zakresie 75–80°C, utrzymaną przy pomocy grzejnika elektrycznego. Po 1 godzinie elektrolizy, elektrody wyjmuje się z roztworu nie wyłączając prądu i nie przerywając mieszania. Elektrody przenosi się do zlewki na 100 ml i wydzielone na katodzie metale roztwarza na gorąco w około 80 ml 2 n kwasu azotowego.

Po ostudzeniu roztwór przenosi się do kolby miarowej na 100 ml; jest to roztwór A.

W celu oznaczenia ołowiu odpowiednią część roztworu A umieszcza się w rozdzielaczu, dodaje 10 n wodorotlenku amonu do osiągnięcia pH = 10 (wobec kropli fenoloftaleiny), 1 ml chlorowodoru hydroksylaminy, 5 ml cytrynianu amonu, 5 ml roztworu cyjanku potasu i ekstrahuje czterochlorkowym roztworem ditizonu.

Ekstrakt umieszcza się w kolbie miarowej na 25 ml, uzupełnia czterochlorkiem węgla, a następnie przemywa roztworem alkalicznym do momentu usunięcia wolnego ditizonu. Po usunięciu ditizonu ekstrakt przemywa się wodą i sączy przez miękki sączek.

Tak przygotowany roztwór fotometruje się przy $\lambda = 520$ nm.

Przy oznaczaniu miedzi do 10–15 ml roztworu A (zawartość Cu do 20 g) dodaje się 25 ml buforu chlorkowego o pH = 0,9 ($\pm 0,1$), a następnie prowadzi ekstrakcję 0,001% roztworem ditizonu w czterochlorku węgla (dokładnie 25 ml). Wolny ditizon usuwa się przez przemywanie roztworem wodorotlenku amonu (1:500), wodą, a następnie sączy przez miękki sączek.

Absorbpcję ditizonianu miedzi prowadzi się przy długości fali $\lambda = 530$ nm.

Dla wyeliminowania ewentualnego wprowadzenia oznaczanych kationów prowadzono doświadczenia porównawcze na zawartość ołowiu i miedzi.

Poniżej podano przykładowo wyniki oznaczeń kationów ołowiu i miedzi w solankach (tablica 2) oraz ściekach przemysłowych (tablica 3).

Tablica 2

Oznaczanie ołowiu i miedzi w solankach
(Ujęte w tablicy wyniki są średnią z trzech pomiarów
z tego samego roztworu

| 20% roztwór wodny | Oznaczano ekstrak. bezp. x) | | Oznaczano po elektrolit. zagęszczeniu | | B ł ą d | |
|-------------------------------|-----------------------------------|------------|---|------------|-------------|-------------|
| | Pb μg/l | Cu μg/l | Pb μg/l | Cu μg/l | dla Pb % | dla Cu % |
| NaCl cz. PN-57/C-80083 | 68 | 105 | 72 | 130 | + 6 | +24 |
| NaCl cz.d.a. PN-57/C-80083 | 42 | 103 | 48 | 115 | +15 | +4,5 |
| NaCl jadalna KPN-54/92002 | 51 | 98 | 52 | 104 | + 2 | + 6 |

x) Do ekstrakcji bez zagęszczania i wydzielania elektrolitycznego brano 50 ml 20% roztworu soli.

Dyskusja wyników i wnioski

Przy porównaniu wyników uzyskanych z oznaczeń wykonanych z próby zmineralizowanej i elektrolitycznego zagęszczenia uzyskane rozbieżności sięgają 10%. Wydzielone i zagęszczone metale oprócz stosowanej metodyki oznaczać można polarograficznie względnie spektrograficznie. Przy czym w tej ostatniej metodyce istnieje możliwość jednoczesnego oznaczenia jakościowego i ilościowego wszystkich występujących w ściekach metali ciężkich.

Jak wynika z tablicy 3, około 90% zawartych w ściekach metali (ołowiu i miedzi) zaadsorbowanych jest na powierzchni oiał stałych. Uniemożliwia to ilościowe wydzielenie i oznaczenie w przypadku bezpośredniej ekstrakcji ścieku przesączonego przez miękki sączek.

Tablica 3

Oznaczanie ołowiu i miedzi w ściekach przemysłowych
(Ujęte w tablicy wyniki są średnią z trzech pomiarów
z tego samego roztworu)

| Rodzaj ścieków | Oznaczono z próby zmineralizowanej | | Oznaczono po elektrolit. wydzieleniu | | | Błąd wzgl. oznacz. z próby zmineralizowanej | | Uwagi |
|--|------------------------------------|---------|--------------------------------------|---------|----------------------|---|----------|-------|
| | Pb mg/l | Cu mg/l | Pb mg/l | Cu mg/l | wobec 20 g/l | dla Pb % | dla Cu % | |
| Zakłady Rowerowe, Czecho-wice | 1,607 | 2,240 | 1,680 | 2,390 | cytrynian dwuamonowy | +4,6 | +7 | |
| | | | 1,680 | 2,330 | winian sod.-potasowy | +2,5 | +4 | |
| | | | 0,275 | 0,330 | " | -83 | -85 | x) |
| Zakład Podzespół Łódzkiej Kłódzkiej, Bielsko | 1,275 | 2,050 | 1,350 | 2,160 | cytrynian dwuamonowy | +6 | +6,8 | |
| | | | 1,310 | 2,120 | winian sod.-potasowy | +2,5 | +3,5 | |
| | | | 0,185 | 0,240 | " | -85,5 | -88 | x) |
| Woda z Kłodzkiej pobrana 14.05. 1966 | 1,355 | 1,025 | 1,450 | 1,080 | cytrynian dwuamonowy | +7 | +5,5 | |
| | | | 1,440 | 1,130 | winian sod.-potasowy | +4 | +10 | |
| | | | 0,057 | 0,160 | " | -96 | -84 | x) |

x) Do elektrolitycznego zagęszczenia ścieki przesączono przez miękki sążdek.

Po wykonaniu około dwustu elektroliz, prawie nie stwierdzono strat elektrody platynowej. Różnica in minus wynosi 0,016%.

W przypadku większej zawartości cynku w ściekach po kilku elektrolizach otrzymuje się wyniki o dużej rozbieżności (25-50%). Powodem jest prawdopodobnie całkowite pokrycie katody stopem, jaki tworzy platyna z cynkiem. Roztworzenie stopu w stężonym kwasie solnym z kilkoma kroplami stężonego kwasu azotowego przywraca elektrodzie pełną sprawność jej działania.

Streszczenie

Opracowano warunki oraz metodę elektrolitycznego wydzielenia i zagęszczenia śladów ołowiu i miedzi ze ścieków przemysłowych i solanek na katodzie platynowej. Wydzielane metale roztwarza się na gorąco w kwasie azotowym, a następnie oznacza fotometrycznie w postaci ditizonianów.

LITERATURA

- [1] Dziennik Urzędowy PRL z dnia 9. 02. 1965 nr 5 poz. 33.
- [2] Dziennik Urzędowy PRL z dnia 16. 03. 1962 nr 17 poz. 75.
- [3] Andrejew A.S., Azreljan O.P.: *Ż. analit. Chim.*, 6, 375 (1951).
- [4] Alimarin I.P., Pietrowa I.N.: *Ż. analit. Chim.*, 8 15 (1953).
- [5] Ryzowa R.P., Kowalenko P.N.: *Izw. Wyż. Uczebn. Zawied. Chim. i Chim. Tiechn.*, 6, 4 (1963).
- [6] Brajnina Ch.: *Ż. analit. Chim.*, 18, 1169 (1963).
- [7] Schleicher A.: *Z. anal. Chem.*, 101, 241 (1935).
- [8] Schleicher A., Laurs L.: *Z. anal. Chem.*, 108, 241 (1937).
- [9] Lopez de Azcona I.M.: *Spectrochim. Acta*, 2, 185 (1944).
- [10] Beresin I.A.: *Zawod. Łab.*, 29, 1083 (1963).
- [11] Kowalczyk M.: *Chem. Anal.*, 10, 395 (1965).
- [12] Coche A.: *J. chim. phys.*, 48, 135 (1951).
- [13] Rogers L.B., Stehney A.F.: *J. Electrochem. Soc.*, 95, 25 (1949).
- [14] Rogers L.B., Krause D.P.: *J. Electrochem. Soc.*, 95, 33 (1949).

- [15] Griessjr J.C., Byrne J.T., Rogers L.B.: J. Electrochem. Soc., 98, 447, 452 (1951).
- [16] Byrne J.T., Rogers L.B.: J. Electrochem. Soc., 98, 457 (1951).
- [17] Lingane J.J.: Anal. Chim. Acta, 2, 591 (1948).

Wpłynęło do redakcji: 30.IX.1966 r.

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЛЕДОВ СВИНЦА И МЕДИ С ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД И СОЛЯНЫХ РАССОЛОВ

Р е з ю м е

Разработано методом электролитического выделения и сгущения следов свинца и меди с промышленных сточных вод и соляных рассолов на катоде из платины.

Выделенные на катоде металлы поддаются кислой варке, (в азотной кислоте, в горячем состоянии), а потом определяются фотометрически в виде соединений дитизона.

ELECTROLITIC PRECIPITATION AND DETERMINATION OF LEAD AND COOPER TRACE AMOUNTS IN INDUSTRIAL WASTE WATERS AND BRINES

S u m m a r y

A method of electrolytic precipitation and concentration of lead and copper traces from the industrial waste-waters and brines on the platinum cathode has been worked out.

The praecipitated metals were being dissolved in the hot nitric acid and then determined photometrically in the shape of ditisonians.