ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 1968
Seria: INŻYNIERIA SANITARNA z. 12 Nr kol. 212

ZBIGNIEW GREGOROWICZ, TERESA SUWIŃSKA
JERZY CZERNIEC
Katedra Chemii Sanitarnej

BADANIA PROCESU OTRZYMYWANIA I OCZYSZCZANIA WODY STOSOWANEJ W ANALIZIE ŚLADÓW

Wodę o wysokiej czystości otrzymuje się przez destylację w aparaturze kwarcowej. Duży wpływ na jakość wody oczyszczonej ma sposób i czas przechowywania. Coraz bardziej rozpowszechnioną metodą otrzymywania wody o minimalnych zanieczyszczeniach jest wstępna jej destylacja a następnie dalsze oczyszczanie na kolumnach jonitowych. Najlepsze rezultaty otrzymano przy stosowaniu kolumn wypełnionych mieszaniną odpowiedniego kationitu i anionitu [1].

WASILEWSKAJA [2] stosuje anionit i kationit zmieszane w stosunku 1,25 objętości KY-2 do 1 objętości EDE, przy czym średnica ziaren jonitów wynosi 0,5 mm. Kilogram takiej mieszaniny może służyć do oczyszczania 1000 l destylowanej wody. Przewodnictwo tak oczyszczonej wody wynosiło 0,0385-0,0682 $\mu S.cm^{-1}$.

PIELETJUSZKIN [3] stosuje jonity KY-1 i EDE-10, które przed zmieszaniem przesiewa i używa frakcję ziarna o średnicy większej niż 0,5 mm. Przed użyciem każdy z jonitów w ilości 600 g zalewa wodą destylowaną na przeciąg jednej doby. Następnie kationit przemywa 5-7% roztw. HCl, anionit -5-7% roztw. amoniaku lub NaOH. W dalszej kolejności jonity przemywa wodą destylowaną do neutralnej reakcji i miesza w stosunku 1:1. Kolumnę o wysokości 1 m wypełnia się otrzymaną mieszaniną. Przy szybkości filtracji 5-10 l/godz. na takiej kolumnie można otrzymać około 200 l wody oczyszczonej, o przewodnictwie 0,068 $\mu S.cm^{-1}$. Przepuszczając przez kolumnę ponad 500 l wody destylowanej wzrasta przewodnictwo około dwukrotnie.

Analiza tak oczyszczonej wody wykazała:

suchą pozostałość		0,1 mg/l
Al, Fe, Ca, Cu, Ni	<	1 μg/l
B	<	0,1 μg/l

GREBIENIUK [4] i GNUSIN opracowali aparaturę do otrzymywania wody wysokiej czystości z automatyczną regulacją przepływu. Stosowali jonity KY-2 i AB-17 w stosunku 1:1,4. Wodę destylowaną o przewodnictwie 2 $\mu S.cm^{-1}$ przepuszczali przez kolumnę, otrzymując wodę o przewodnictwie 0,045 $\mu S.cm^{-1}$. Takie przewodnictwo uzyskali przez odpowiednią regulację szybkości przepływu.

W Zakładzie Analitycznym Instytutu Fizyki Stosowanej w Dreźnie [5] do celów specjalnych przygotowuje się wodę potrójnie i poczwórnie destylowaną z destylatorki kwarcowej. Wydajność tej destylacji wynosi 10 kropel na minutę. Taką wodę oczyszczają w dalszym ciągu na mieszaninie kationitu i anionitu (1:1) uzyskując wodę o przewodnictwie 0,25 $\mu S.cm^{-1}$.

Pomiary przewodnictwa wody wysokiej czystości są podstawą określenia jej jakości. W celu określenia śladowych zanieczyszczeń należy próbki wody poddać analizie ilościowej. Woda wysokiej czystości może zawierać mikroślady Fe, Mn, Pb, Ni, Ag, Cu, Sb, Zn oraz Sn.

BIELIAJEW [6] ślady powyższych metali oznaczał spektrograficznie, stosując ekstrakcję jako metodę zagęszczania: 250 ml wody o pH 5,5-6 traktował 2% zakwaszonym roztworem NaDDTK i 7 ml chloroformu. Ekstrahował chloroformem 3 do 4-krotnie. Połączone ekstrakty odparowywał a następnie suchą pozostałość oznaczał spektrograficznie. Tą metodą oznaczał ślady metali w następujących ilościach: Fe - $1,0.10^{-7}$%, Mn, Ag - $6,0.10^{-9}$%, Pb, Sn - $6,0.10^{-8}$%, Ni, Sb - 2.10^{-7}% oraz Cu - 5.10^{-8}%.

NICHOLAS [7] analizował wodę dwukrotnie destylowaną z aparatury kwarcowej. Oznaczył w niej 0,5 μg Cu/1 l, 0,04 μg Zn/1 l oraz 0,02 μg Fe/1 l.

Jak zaznaczono na wstępie duży wpływ na jakość wody ma rodzaj naczyń, w których jest przechowywana oraz czas przechowywania. WASILEWSKAJA [8] ze współpracownikami badała wpływ

naczyń z teflonu, polietylenu, szkła i kwarcu na jakość przechowywanej w nich wody dejonizowanej oraz kwasów: azotowego i solnego wysokiej czystości.

Jedenastu metali: Bi, W, Ga, In, Au, Ag, Sn, Sb, Tl, Ta, Zn - nie stwierdzono w wodzie wysokiej czystości, nawet po 60 dniach jej przechowywania w naczyniach wyżej wymienionych. Analiza wody bezpośrednio oczyszczonej wykazała obecność Ca, Mg, Ti, Cu w granicach 10^{-10}-10^{-7}%. Po 30 dniach przechowywania w pojemnikach polietylenowych zawartość Ca, Mg, Ti i Cu wzrastała około dziesięciokrotnie a równocześnie pojawiły się w niej ślady Al, Fe, Cr i Mn. Przy dalszym przechowywaniu do 60 dni zawartość wszystkich zanieczyszczeń w wodzie za wyjątkiem Cr i Cu nie zmieniała się, natomiast ilość tych dwóch wzrastała jeszcze o jeden rząd. W związku z powyższym autorzy ci do celów specjalnych polecają stosować wodę wysokiej czystości świeżo przygotowaną.

W związku z prowadzonymi w Katedrze Chemii Sanitarnej badaniami, dotyczącymi oznaczeń śladów metali ciężkich w wodach oraz analiz substancji wysokiej czystości, koniecznym było określenie niektórych zanieczyszczeń występujących w wodzie dejonizowanej i redestylowanej, używanej do prac doświadczalnych.

Część doświadczalna

Aparatura:

Konduktometr Radelkis typ OK-102

Elektroda platynowa, nie pokryta czernią platynową

Stała elektrody K = 0,35 $\pm$ 0,01

Odczynniki:

Wofatyt KPS - kationit - regeneracja 10% roztworem kwasu solnego

SBW - anionit - regeneracja 4% roztorem wodorotlenku sodowego.

W celu określenia stopnia zanieczyszczenia wodę destylowaną redestylowaną i dejonizowaną poddano badaniom, oznaczając jej

przewodnictwo właściwe oraz suchą pozostałość. Wyniki ilustruje tablica 1.

Przewodnictwo właściwe dla 20°C wyznaczano posługując się termometrem oraz opracowaną tabelą przeliczeń (tablica 2), pozwalającą na pominięcie kłopotliwego termostatyzowania.

Tablica 1

Przewodnictwo właściwe oraz sucha pozostałość w poszczególnych stadiach oczyszczania wody[x)]

Rodzaj wody	Przewodn. właściwe w temp. 20°C $\mu S \times cm^{-1}$	Sucha pozostałość $\mu g/l$
Woda destylowana – destylatorka metalowa	7,6	0,65
Woda redestylowana – w aparaturze kwarcowej	1,1	0,25
Woda dejonizowana – otrzymana z wody destylow.	0,8	0,15
Woda dejonizowana – otrzymana z wody redestyl.	0,7	0,10

x) Przedstawione w tablicy 1 wyniki są średnią z kilkunastu oznaczeń.

Najbardziej zalecanym w literaturze postępowaniem otrzymywania wody wysokiej czystości jest stosowanie złoża mieszanego, np. wofatytu MBW składającego się z mieszaniny (1:1) kationitu KPS i anionitu SBW – umożliwiającego otrzymywanie wody o przewodnictwie 0,05 $\mu S.cm^{-1}$.

Wymiennik ze złożem mieszanym posiada specjalną konstrukcję (rys. 3) z wziernikami umożliwiającymi obserwację złoża. Złoże mieszane do regeneracji rozdziela się na dwie warstwy przez przepuszczenie wody surowej od dołu wymiennika z określoną szybkością. Przy rozdzielaniu wyzyskuje się różnicę ciężarów właściwych obu wymieniaczy jonowych oraz ewentualne różnice wielkości ziaren.

Regenerację przeprowadza się równocześnie przez podawanie roztworu wodorotlenku sodowego z góry poprzez anionit i usu-

Tablica 2

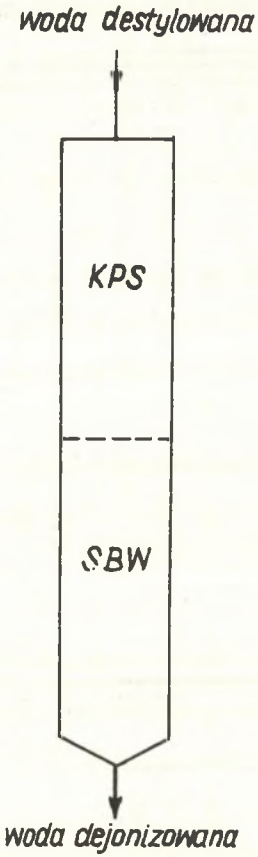
Mnożniki (f_{t20^oC}) do przeliczania przewodnictwa właściwego wody z różnych temperatur na 20°C

°C	.0	.1	.2	.3	.4	.5	.6	.7	.8	.9
2	1.540	.536	.532	.528	.524	.520	.516	.512	.508	.504
3	1.500	.496	.492	.488	.484	.480	.476	.476	.468	.464
4	1.460	.456	.453	.450	.446	.442	.439	.436	.432	.428
5	1.425	.422	.418	.414	.411	.408	.404	.400	.397	.394
6	1.390	.386	.383	.380	.376	.372	.369.	.366	.362	.358
7	1.355	.352	.348	.344	.341	.338	.334	.330	.327	.324
8	1.320	.316	.313	.310	.306	.302	.299	.296	.292	.288
9	1.285	.282	.279	.276	.273	.270	.267	.264	.261	.258
10	1.255	.252	.249	.246	.243	.240	.237	.234	.231	.228
11	1.225	.222	.219	.216	.213	.210	.207	.204	.201	.198
12	1.195	.192	.189	.186	.183	.180	.177	.174	.171	.168
13	1.165	.162	.160	.158	.155	.152	.150.	.148	.145	.142
14	1.140	.138	.135	.133	.130	.128	.125	.122.	.120	.118
15	1.115	.112	.110	.108	.105	.102	.100	.098	.095	.093
16	1.090	.088	.085	.082	.080	.078	.075	.072	.070	.068
17	1.065	.062	.060	.058	.055	.052	.050	.048	.045	.042
18	1.040	.038	.036	.034	.032	.030	.028	.026	.024	.022
19	1.020	.018	.016	.014	.012	.010	.008	.006	.004	.002
20	1.000	.998	.996	.994	.992	.990	.988.	986	.984	.982
21	0,980	.978	.976	.974	.972	.970	.968	.966	.964	.962
22	0.960	.958	.956	.954	.952	.950	.948	.946	.944	.942
23	0.940	.938	.936	.934	.932	.930	.928	.926	.924	.922
24	0.920	.918	.916	.914	.912	.910	.908	.906	.904	.902
25	0.900	.898	.896	.894	.892	.890	.888	.886	.884	.882
26	0.880									

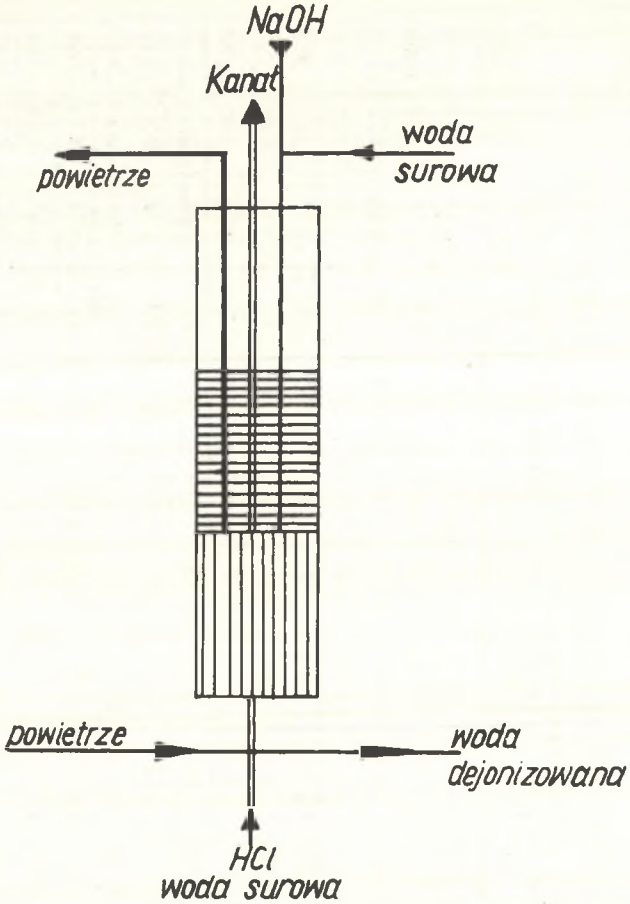
$\varkappa = K \cdot \lambda \cdot 10^6 \cdot f_{t20^oC} = \ldots\ldots\ldots \mu S \cdot cm^{-1}$

K – stała elektrody

λ – zmierzone przewodnictwo



Rys. 1. Wymiennik jonitowy



Rys. 3. Wymiennik ze złożem mieszanym

wanie przez kolektor. Równocześnie z dołu podaje się roztwór kwasu solnego, który po przejściu przez warstwę kationitu usuwany jest przez ten sam kolektor umieszczony na granicy warstw obu jonitów. Następnie tą samą drogą myje się obie warstwy wymieniaczy a po odmyciu miesza się je przy pomocy sprężonego powietrza. Zmieszane złoże jest gotowe do użytku.

Trudności z rozdziałem i regeneracją złoża mieszanego spowodowały zastosowanie kolumny jonitowej zawierającej oddzielnie kationit i anionit.

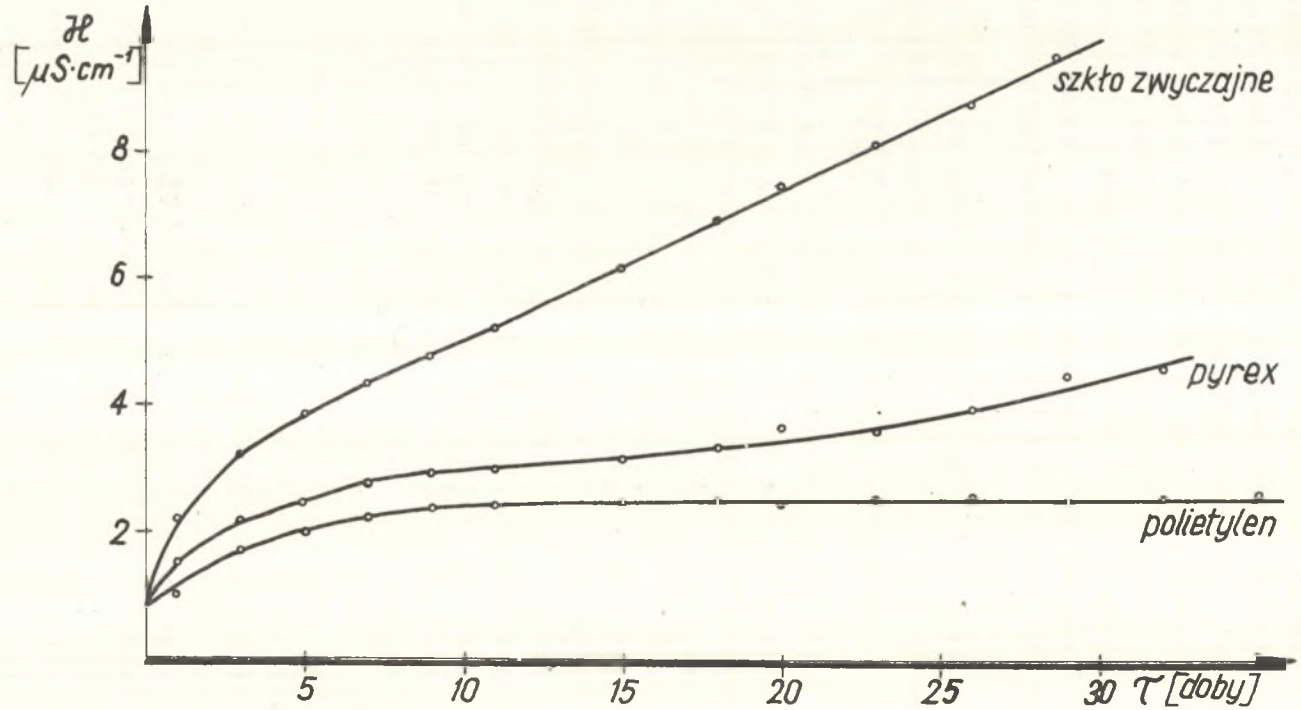
Wodę dejonizowaną otrzymywano przepuszczając wodę destylowaną względnie redestylowaną przez szklaną kolumnę (rys. 1) o długości 1,2 m, wypełnioną wofatytami: kationitem KPS i anionitem SBW.

Dużą trudność przy sporządzaniu kolumny jonitowej powodują zanieczyszczenia mechaniczne oraz typu jonowego, znajdujące się w handlowych wymieniaczach użytych w pracy. Zanieczyszczenia mechaniczne usuwa się w trakcie przesiewania jonitów (w celu otrzymania ziarna o 0,5-1,0 mm) oraz płukania wodą przed napełnieniem kolumny.

Zanieczyszczenia typu jonowego usuwa się w trakcie kilkakrotnej regeneracji, którą prowadzi się do zaniku zabarwienia jonitu, wskazującego na obecność jonów żelaza lub związków organicznych. Następną czynnością jest usunięcie z jonitów kwasu i ługu, aż do zaniku odczynu reakcji kwaśnego lub zasadowego. Objętość wody destylowanej potrzebna do odmycia jednego złoża mieści się w granicach 50-60 l. Oczyszczone w opisany powyżej sposób jonity zastosowano do otrzymywania wody dejonizowanej.

Wobec licznych danych literaturowych wykluczających możliwość stosowania naczyń szklanych w analizie śladów do magazynowania wody dejonizowanej oraz wzorców, zbadano jaki wpływ ma materiał naczynia na przewodnictwo wody, uwzględniając czas jej przechowywania. Uzyskane wyniki przedstawia rys. 2.

Przed wykonaniem doświadczenia naczynie dokładnie myto płucząc 5-krotnie wodą destylowaną, 3-krotnie 0,1% roztworem wersenianu dwusodowego, 5-krotnie wodą dejonizowaną.



Rys. 2. Zależność przewodnictwa właściwego (w temp. 20°C) wody dejonizowanej od czasu i rodzaju naczyń, w których je przechowywano

Tematem dalszych badań było wyznaczenie zawartości jonów żelaza, cynku i miedzi w poszczególnych stadiach procesu oczyszczania wody. Oznaczenia prowadzono z zastosowaniem ekstrakcji z próbki zagęszczonej przez odparowanie w naczyniu kwarcowym.

Jony cynku oznaczano metodą kolorymetryczną za pomocą ditizonu [9]; jony miedzi metodą kolorymetryczną z dwuetylodwutiokarbaminianem sodowym [10]. Jony żelaza oznaczano metodą kolorymetryczną za pomocą ferronu [11].

Tablica 3

Zawartość jonów metali w poszczególnych fazach oczyszczania wody[x)]

Rodzaj wody	Zn µg/l	Cu µg/l	Fe µg/l
Woda destylowana – destylatorka metalowa	28	10	25
Woda redestylowana – w aparaturze kwarcowej	15	6	11
Woda dejonizowana – otrzymana z wody destylowanej	12	6	10
Woda dejonizowana – otrzymana z wody redestylowanej	10	5	8

x) Przedstawione w tablicy 3 wyniki są średnią z kilkunastu oznaczeń.

Wnioski

Przy prowadzeniu oznaczeń metali ciężkich w zakresie 10^{-5}% wystarcza oczyszczanie wody destylowanej na kolumnie jonitowej bez jej uprzedniej redestylacji z aparatury kwarcowej. Stwierdzono również, że nie jest konieczne stosowanie do otrzymywania wody dejonizowanej złoża mieszanego. Bardziej celowym wydaje się dwu lub trzykrotne przepuszczenie wody destylowanej przez kolumnę jonitową. Uzyskana ze złoża mieszanego woda dejonizowana o przewodnictwie właściwym 0,05 $\mu S.cm^{-1}$ podwyższa swoje przewodnictwo do około 2 $\mu S.cm^{-1}$ w trakcie przelewania

a nawet otwierania naczynia, w którym się znajduje - na skutek nasycania się CO_2 z powietrza.

Oznaczenia konduktometryczne okazały się bardzo szybkie i skuteczne przy określaniu jakości wody używanej w analizie śladów, jak również do określania czystości naczyń.

Pojemniki polietylenowe stosowane do przechowywania roztworów i wody w analizie śladów zdecydowanie przewyższają naczynia szklane, nie zmieniając przewodnictwa wody dejonizowanej. Porównanie zastosowania naczyń szklanych i polietylenowych ze względu na przechodzenie metali ciężkich do roztworów jak również powstanie suchej pozostałości nie wniosło istotnych różnic.

Podane w tablicy 3 wartości oznaczeń metali ciężkich zmieniają się w zależności od szybkości destylacji, redestylacji wody, względnie szybkości przepływu przez kolumnę jonitową.

Streszczenie: W pracy podano najnowsze dane literaturowe dotyczące sposobów otrzymywania wody o wysokim stopniu czystości. Opisano otrzymywanie wody dejonizowanej za pomocą wofatytów KPS - kationitu i SBW - anionitu.

Uwzględniając poszczególne stadia otrzymywania wody o wysokim stopniu czystości, przeprowadzono pomiary przewodnictwa dla poszczególnych etapów oraz oznaczono ilościowo jony cynku miedzi i żelaza oraz suchą pozostałość. Podano również zależność zmian przewodnictwa wody od czasu jej przechowywania w naczyniach polietylenowych.

LITERATURA

[1] Metody analiza wieszczestw wysokoj czistoty, Moskwa 1965.

[2] WASILEWSKAJA D.S., ROZANOWA N.A.: Zaw. Łab., 28, 549 (1962).

[3] PIELETJUSZKIN A.A., ŻUKOWA Ł.K.: Zaw. Łab., 28, 549 (1962).

[4] GREBIENIUK W.D., GNUSIN N.P.: Zaw. Łab., 32, 1290 (1966).

[5] SKALSKA S., KUŹMA Z.: Nowe kierunki w atomowej analizie spektralnej (Materiały Sympozjum organizowanego przez Sekcję Spektroskopii Atomowej Podkomisji Analizy Spektralnej (PAN), Warszawa 1965.

[6] BIELAJEW W.P., KATNACZENKO W.R.: Zaw. Łab., 28, 685 (1962).
[7] NICHOLAS D.I.D.: Analyst, 77, 629 (1952).
[8] WASILEWSKAJA D.S., MURAWIENKO B.P., KONDRASZINA A.I.: Ż. anal. chim., 20, 540 (1965).
[9] HERMANOWICZ W., DOŻAŃSKA W.: Fizyczno-chemiczne badanie ścieków miejskich i osadów ściekowych, Warszawa 1967.
[10] NOLL C.A., BETZ I.D.: Anal. Chem., 24, 1894 (1952).
[11] MARCZENKO Z.: Odczynniki organiczne w analizie nieorganicznej, Warszawa 1959.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ И ОЧИЩАНИЯ ВОДЫ ПРИМЕНЯЕМОЙ ДЛЯ АНАЛИЗА СЛЕДОВ

Р е з ю м е

В работе подано самые новые литературные данные, касающиеся способов получения воды особой чистоты. Описано получение деионизированной воды при помощи вафатитов КПС - катионита и СБВ - анионита. Принимая во внимание отдельные этапы получения особо чистой воды, произведено измерения электропроводимости для отдельных этапов, а также обозначено количественно ионы цинка, меди, железа и сухой остаток. Также подано зависимость изменений электропроводимости воды от времени хранения её в полиэтиленовых сосудах.

INVESTIGATION OF PRODUCTIONS AND PURIFICATION OF WATER USED IN TRACE ANALYSE

S u m m a r y

On the basis of references the neuest methods of water production of high degree purity, were given. Next there were descibed the methods of water deionization with Wofatit KPS as kation exchanger and SBW - as anion exchanger.

During the individual steps of pure water production, were done the conductometric measurements and quantitative determinations of zinc, cupric and ferric ions and also of dry residue. The relationship between the change in conductivity and retention time of water in polietheylen jars were given.