

Jerzy Czerniec, Zbigniew Gregorowicz
Barbara Niźnik

UWAGI O FORMACH WYSTĘPOWANIA JONÓW METALI CIĘŻKICH W ZANIECZYSZCZONYCH WODACH POWIERZCHNIOWYCH

Streszczenie. W pracy na podstawie danych literaturowych oraz przeprowadzonych doświadczeń podano główne formy w jakich występować mogą jony metali ciężkich w wodach powierzchniowych zanieczyszczonych mułem węglowym i ściekami przemysłowymi. Uzyskane wyniki oparte są na oznaczeniach jonów ołowiu i miedzi, które wykonano techniką ekstrakcyjno-miareczkową z zastosowaniem dwutyłodwutliokarbaminianu sodowego.

Występowanie jonów metali ciężkich w wodach powierzchniowych jest przedmiotem licznych badań z uwagi na szkodliwy wpływ tych zanieczyszczeń na naturalne środowisko człowieka.

Zawartość jonów metali ciężkich występujących w wodach naturalnych zaliczona może być do śladów. Tłumaczy się to zbliżonym do obojętnego stężeniem jonów wodorowych w wodach powierzchniowych, przy którym jony metali ciężkich wytrącają się w postaci wodorotlenków lub soli zasadowych.

Stwierdzono również, że jony metali ciężkich występują w formie związków kompleksowych z niektórymi związkami organicznymi gleb, zawartymi w wodach [1]. Najczęściej są to kwasy humusowe oraz kwas winowy, jabłkowy i cytrynowy. Wiadomo, że jony metali ciężkich tworzą z wymienionymi kwasami kompleksy, których własności fizykochemiczne są dobrze zbadane. Niektóre z nich np. połączenia jonów miedzi z kwasami humusowymi były tematem prac DROZDOWEJ i współpracowników [2].

Związki kompleksowe metali ciężkich ze względu na formę ich występowania w wodach powierzchniowych BROADBENT [3] podzielił bardzo ogólnie na trzy grupy:

- 1) koloidy i pseudokoloidy, wliczając układy organizmów żywych,
- 2) jony proste i kompleksowe, posiadające ładunek dodatni,
- 3) jony kompleksowe, posiadające ładunek ujemny i kompleksy nie posiadające ładunku elektrycznego.

Oprócz wymienionych trzech form występowania metali ciężkich w wodach powierzchniowych możliwe są jeszcze inne, bardziej zróżnicowane. Zróżnicowanie to zależy od wartości pH i temperatury wody.

Istotną sprawą wiążącą się z formami występowania jonów metali ciężkich w wodach są jeszcze substancje zawieszane w roztworze.

Substancje te pochodzenia nieorganicznego, organicznego lub żywe organizmy mogą zawierać jony metali ciężkich w swoim składzie albo adsorbować je.

Usunięcie zawiesin, względnie wykonanie analizy po ich opadnięciu może uprościć proces analityczny, lecz jednocześnie ograniczyć znacznie otrzymanych wyników.

W związku z powyższym przeprowadzono doświadczenia mające na celu ustalenie udziału procentowego ogólnych form w jakich występować mogą jony metali ciężkich w wodach powierzchniowych zanieczyszczonych ściekami przemysłowymi i zawiesiną mułu węglowego. Za przedmiot doświadczeń przyjęto wodę z rzeki Kłodnicy, której znaczenie użytkowe polega obecnie na odbieraniu ścieków z licznych zakładów przemysłowych oraz na zasilaniu w wodę Kanału Gliwickiego. W zlewni rzeki Kłodnicy znajduje się ponad sto zakładów przemysłowych, odprowadzających ścieki o bardzo różnorodnym składzie, przy czym na szczególną uwagę zasługują zawarte w nich znaczne ilości olejów, smoły i miazgi węglowej. Spośród występujących w analizowanych próbkach jonów metali ciężkich wybrano jony ołowiu i miedzi z uwagi na odpowiedni zakres stężeń dla stosowanej techniki analitycznej. Do oznaczania jonów ołowiu i miedzi użyto dwuetylodwutiokarbaminianu sodowego, stosując technikę ekstrakcyjnomiareczkową [4, 5].

1. Cześć doświadczalna

Odczynniki i roztwory:

Dwuetylodwutiokarbaminian sodowy (DDTK-Na) 0,1 N roztwór wodny, zakwaszony 0,01% roztworem NaOH do pH = 8,5 - 9.

Bufor octanowy pH = 5 (126 g octanu sodowego i 26 g lodowatego kwasu octanowego, dopełnia się wodą destylowaną do 1 l).

Chlorek rtęciowy 0,1 N, 0,02 N i 0,001 N roztwór wodny

Wersanian dwusodowy, 10% roztwór wodny

Fenoloftaleina, 1% roztwór w alkoholu etylowym

Kwas winowy, 10% roztwór wodny

Cyjanek potasowy, 20% roztwór wodny

Siarozan miedziowy 0,01 N roztwór wodny

Wodorotlenek sodowy, 10% roztwór wodny

Chloroform cz.d.a.

Kwas azotowy cz.d.a., 6.wł. 1,42

Kwas siarkowy cz.d.a., 6.wł. 1,84

Kwas nadchlorowy cz.d.a., 60-70%

Początkowe doświadczenia dotyczyły określenia zawartości jonów ołowiu i miedzi w pozostałości po prażeniu w 450°C. W tym celu suchą pozostałość poddawano procesowi mineralizacji, a następnie analizowano na zawartość

wymienionych jonów. Wyniki doświadczeń jako średnie z trzech pomiarów ilustruje tablica 1.

Tablica 1

Zawartość jonów ołowiu i miedzi w stosunku do pozostałości po prażeniu

Próbka	Pozostałość po prażeniu do 450°C mg/l	Zawartość		% w stosunku do pozostałości po prażeniu	
		Pb mg/l	Cu mg/l	Pb %	Cu %
I	1084,5	0,095	0,125	0,005	0,006
II	2758,0	0,168	0,560	0,006	0,020
III	2930,5	0,108	0,585	0,004	0,020
IV	1986,6	0,091	0,246	0,005	0,013

Dalsze badania obejmowały analizę prób mineralizowanych bezpośrednio i sączonych przed mineralizacją przez miękkie sączki. Tablica 2 ilustruje uzyskane wyniki, które wskazują na brak celowości wykonywania oznaczeń jonów metali ciężkich z prób sączonych. Należy oczekiwać, że podobne efekty można uzyskać analizując próbę po odstaniu i opadnięciu zawieszin.

Tablica 2

Wyniki oznaczeń ołowiu i miedzi

z prób sączonych przez miękkie sączki przed spaleniem i niesączonych (Ujęte w tablicy wyniki są średnimi z trzech pomiarów)

Próbka	Oznaczono z próby bezpośrednio smineralizowanej		Oznaczono z roztworu po przesączeniu przez miękkie sączki		Błąd względem całkowitej zawartości oznaczonych jonów	
	Pb mg/l	Cu mg/l	Pb mg/l	Cu mg/l	dla Pb %	dla Cu %
I	1,607	2,240	0,270	0,320	-83,19	-85,71
II	1,275	2,050	0,178	0,235	-86,04	-88,51
III	1,355	1,025	0,052	0,162	-88,04	-84,20

Sumę kationów występujących we wszystkich możliwych formach w badanym roztworze określono analizując próbę zmineralizowaną (tablica 3, rubryka A).

W celu określenia udziału procentowego kationów ołowiu i miedzi w roztworze po odsączeniu zawiesziny, pobraną próbkę wody sączono przez miękkie sączki i wykonywano analizę nie przeprowadzając spalania (tablica 3, rubryka B).

Następnie, aby oznaczyć kationy zaadsorbowane na ciałach stałych oraz będące w związkach rozpuszczalnych w kwasie azotowym do próbki wprowadzo-

no stężony kwas azotowy w ilości koniecznej do uzyskania roztworu 2N. Po odsączeniu zawiesin wykonano analizę próbki nie spalanej, określając zawartość kationów będących w roztworze po odsączeniu zawiesiny, zdesorbowanych oraz będących w związkach rozpuszczalnych w 2N kwasie azotowym (tablica 3, rubryka C). Postępowanie to umożliwiło określenie zawartości kationów wchodzących w skład związków nierozpuszczalnych w warunkach prowadzonych doświadczeń. Kationy te oznaczyć można jedynie po przeprowadzeniu procesu spalania (tablica 3, rubryka D).

Tablica 3

Zawartość jonów ołowiu i miedzi w wodzie rzeki Kłodnicy
z uwzględnieniem form ich występowania

Próbka	A		B		C		D	
	mg/l	mg/l	% od A	mg/l	% od A	mg/l	% od A	
		Kationy w roztworze po odsączeniu zawiesiny		Kationy zaadsorbowane na ciałach stałych oraz będące w związkach rozpuszczalnych w 2 N HNO ₃		Kationy wchodzące w skład związków nierozpuszczalnych w warunkach prowadzonych doświadczeń		
I	2,345	0,260	11,1	1,540	65,7	0,545	23,2	
II	0,338	0,030	8,7	0,236	70,1	0,072	21,2	
III	1,925	0,238	12,4	1,345	69,8	0,342	17,8	
IV	1,315	0,196	14,9	0,862	65,6	0,257	19,5	
V	2,285	0,212	9,3	1,692	74	0,381	16,7	

2. Uwagi i wnioski

Przeprowadzone doświadczenia pozwalają sądzić, że w wodzie jony metali ciężkich występują w trzech bardzo ogólnych formach:

1. Kationy obecne w wodzie po odsączeniu zawiesin,
2. Kationy zaadsorbowane na ciałach stałych oraz będące w związkach trudno rozpuszczalnych.
3. Kationy wchodzące w skład związków organicznych i nieorganicznych, nie rozpuszczalnych w warunkach prowadzonych doświadczeń. Kationy te można oznaczyć jedynie po przeprowadzeniu spalania próbki.

Procentowy udział jonów metali ciężkich w poszczególnych formach przedstawia się w badanych wodach następująco:

1. Kationy obecne w wodzie po odsączeniu zawiesin stanowią do 15%.
2. Udział kationów zaadsorbowanych na ciałach stałych oraz będących w związkach trudno rozpuszczalnych wynosi 65-75%,

3. Pozostałe 15-25% stanowią kationy, wchodzące w skład związków ulegających rozkładowi w wyniku procesu mineralizacji.

W analizowanych próbkach wody jony ołowiu i miedzi stanowią w stosunku do pozostałości po prażeniu od 0,011 do 0,025%. Przy czym udziały procentowe w stosunku do pozostałości po prażeniu wynoszą odpowiednio (tablica 1):

0,005 - 0,02% dla miedzi

0,004 - 0,006% dla ołowiu.

W trakcie wykonywania analiz, których wyniki przedstawiono w tablicach 2 i 3, stwierdzono brak celowości oznaczania jonów metali ciężkich z prób spalanych po odstaniu i opadnięciu zawieszin, względnie z prób sączonych przez miękkie sączki.

LITERATURA

- [1] ALEKESANDROWA I.W.: Poczwowiedenie, 11, 85 (1960).
- [2] DROZDOWA T.W., EMILIANOWA M.N.: D.A.N. SSSR, 2, 651 (1960).
- [3] BROADBENT E.E., OTT I.B.: Soil Sciens, 6, 1 (1957).
- [4] CZERNIEC J., GREGOROWICZ Z.: Chem. Anal., 13, 91 (1968).
- [5] WICKBOLD R.: Z. anal. Chem., 152, 338 (1956); 153, 21, (1956).

ПРИМЕЧАНИЯ О ФОРМАХ ПОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ

Р е з ю м е

На основании литературных источников, а также проведенных опытов приведены общие формы в каких встречаются поны тяжелых металлов в поверхностных водах, загрязненных угольным шламом и промышленными стоками. Полученные выводы основываются на определениях понов свинца и меди, которые сделаны экстракционно-питровальным методом с применением диэтил-дитиокарбамата натрия.

THE REMARKS ON THE FORMS OF HEAVY METALS IONS OCCURENCE
IN POLLUTED SUPERFICIAL WATERS

S u m m a r y

The general forms of heavy metals ions occurrence in superficial waters polluted by coal slurry and industrial wastes were presented on the ground of the chemical literature review and our experiments. The experimental data were obtained through the lead and copper ions determination by the extraction-titration technic using sodium diethyldithiocarbamate.