ROCZNIKI PZH
1963, T. XIV, Nr 5

WIERA DOŻAŃSKA

BADANIA NAD OZNACZANIEM KADMU W ŚCIEKACH

Zakład Higieny Komunalnej PZH

Przeprowadzono badania porównawcze nad kolorymetrycznymi metodami oznaczania kadmu w ściekach. Po wprowadzeniu odpowiednich modyfikacji jako najlepszą zaproponowano metodę ditizonowo-cyjankową.

I. WSTĘP

W ostatnich latach notowany jest znaczny wzrost produkcji kadmu w związku z coraz szerszym stosowaniem jego w różnych gałęziach przemysłu.

Kadm może występować w szeregu ściekach przemysłowych, pochodzących np. z zakładów chemicznych, metalurgicznych, wzbogacania rud, galwanizerni, produkcji akumulatorów, ogniw Westona, barwników, środków owadobójczych, mas plastycznych i in.

Związki kadmu, ze względu na ich toksyczność, dostając się ze ściekami do naturalnych wód powierzchniowych, mogą stanowić pewne zagrożenie dla zdrowia ludności. Poglądy na toksyczność kadmu dla ludzi są dość rozbieżne i rozwiązanie tego zagadnienia wymaga dalszych badań toksykologicznych i fizjologicznych (1, 2).

Dopuszczalna ilość kadmu w wodzie do picia wg europejskich norm Światowej Organizacji Zdrowia z 1961 r. (3) wynosi 0,05 mg/l Cd. Amerykańskie normy, ogłoszone nieco później, stawiają bardziej ostre wymagania, dopuszczając tylko 0,01 mg/l Cd (4).

Poza toksycznym działaniem na organizm ludzki związki kadmu mogą również wywierać ujemny wpływ na pracę oczyszczalni biologicznych oraz zbiorniki wód powierzchniowych. Poglądy na toksyczność kadmu w tym aspekcie nie są również jednoznaczne. Wg niektórych autorów (5) za limitujący wskaźnik szkodliwości kadmu należałoby przyjąć jego działanie na ogólny sanitarny stan odbiornika, głównie na procesy samooczyszczania. W mniejszym stopniu zaznacza się wpływ kadmu na właściwości organoleptyczne wody. Dopiero wzrost jego stężenia do koncentracji progowej ok. 25 mg/l nadaje wodzie smak metaliczny (5). Ilości kadmu rzędu od 1—2 mg/l mogą wywoływać zmętnienie wody wskutek wytrącania się w środowisku obojętnym lub alkalicznym węglanów lub wodorotlenków. W przeciwieństwie do cech organoleptycznych już stosunkowo niewielkie ilości kadmu ok. 0,1 mg/l wpływają ujemnie na przebieg procesów biochemicznych (BZT), a zwłaszcza fazę nitrifikacji (5). W świetle powyższych danych dopuszczalne przez przepisy radzieckie stężenie kadmu w wodach powierzchniowych nie może przekraczać 0,01 mg/l Cd (6). Nie sanowi ono bowiem zagrożenia

pod względem sanitarno-toksykologicznym, a tym bardziej drganoleptycznym.

Prawodawstwo polskie jest bardziej tolerancyjne. Wg podstawowych norm jakości dla wód powierzchniowych dopuszczalna ilość kadmu nie może przekraczać 0,2 mg/l Cd, zaś w oczyszczonych ściekach — odprowadzanych do wód płynących przy rozcieńczeniu 1 : 6 do 1 : 20 — 1 mg/l Cd. Ze względu na konieczność kontroli zawartości kadmu w ściekach, przy ustalaniu dopuszczalnych jego stężeń, opracowanie szybkiej i dokładnej metody oznaczania kadmu posiada ważne znaczenie zarówno z punktu widzenia sanitarno-toksykologicznego, jak i technologicznego.

II. METODY OZNACZANIA KADMU W ŚCIEKACH

Celem pracy było porównawcze przebadanie metod oznaczania małych ilości kadmu oraz adaptacja i modyfikacja metody wybranej do oznaczania kadmu w ściekach.

Ze względu na zakres badań uwzględniono przede wszystkim metody kolorymetryczne. Piśmiennictwo światowe podaje szereg odmian powyższych metod, stosowanych przy badaniu różnego typu materiałów. Z metod najczęściej stosowanych należy wymienić: ditizonową oraz różne jej modyfikacje (dwuetylodwutiokarbaminianową, pirydynowo-rodankową, merkaptobenzotiazolową (7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15), dwu- ß -naftylotiokarbazonową (15), 8-hydroksychinolinową (16) i in.

Po krytycznej wstępnej ocenie wymienionych metod oraz w oparciu o istniejącą bazę odczynnikowo-aparaturową za najbardziej odpowiednie uznano: metodę ditizonowo-cyjankową Saltzmana (7) oraz ditizonową, zalecaną przez „Standard Methods..." (8).

W wyniku ostatecznych badań najlepszą okazała się metoda ditizonowo-cyjankowa w modyfikacji podanej w niniejszej pracy.

UTRWALANIE ORAZ PRZYGOTOWYWANIE PRÓBEK DO BADANIA

Ze względu na wysoką czułość metody oraz możliwość adsorpcji jonów kadmu, butelki do pobierania próbek muszą być bardzo czyste. Najlepsze są polietylenowe; szklane — muszą być wymyte dodatkowo kwasem azotowym (1 + 1) i wypłukane wodą wodociągową i destylowaną.

Badania należy wykonać możliwie szybko lub próbkę utrwalić. W tym celu trzeba ją początkowo lekko zakwasić kwasem azotowym (1+1), po czym dodać jego nadmiar w ilości 5 ml/l ścieków. Ścieki należy spalać w celu rozłożenia związków organicznych, które mogą wiązać kadm w postaci nie reagującej z ditizonem. Mineralizację próbki wykonuje się w kolbie Kjeldahla najczęściej przy użyciu stężonego HNO_3 i H_2SO_4 w ilości po 5 ml każdy. Gdy spalanie zachodzi trudno stosuje się HNO_3 i $HClO_4$, zachowując wszelkie środki ostrożności. Szczegółowe wytyczne postępowania podane są w pracy Dożańskiej W. i Czarnodolowej H. (17).

Po całkowitej mineralizacji ścieków należy rozłożyć kwas nitrozylosiarkowy i tlenki azotu za pomocą dwukrotnego wygotowania próbki z wodą redestylowaną, stosując za każdym razem po 50 ml, po czym rozcieńczyć pozostałość za pomocą 20 ml wody redestylowanej.

W przypadku obecności większej ilości srebra trzeba je strącić kwasem solnym oraz odsączyć AgCl i inne nierozpuszczalne substancje, np. SiO_2, $PbSO_4$ przez porowaty tygiel szklany G-4. Przesącz i wodę po płukaniu kolby i tygla zebrać w kolbie miarowej o pojemności 50 — 100 ml, zależnie od przewidywanej zawartości kadmu i dopełnić wodą do kreski.

1. METODA DITIZONOWO-CYJANKOWA

a. Dyskusja ogólna. Najczęściej stosowanym odczynnikiem do wykrywania kadmu jest ditizon. Reakcje ditizonu (skrót — H_2Dz) z metalami nie odznaczają się dużą specyficznnością, jednak przez dobór odpowiednich warunków mogą stać się wysoce specyficznymi. Zasadniczą rolę poza pH odgrywają tu substancje kompleksujące oraz wartościowość jonów (12, 15). Ditizon tworzy z kadmem ditizonian pierworzędowy — ketoditizonian o wzorze sumarycznym $Cd/C_{13}H_{11}N_4S/_2$ wg reakcji:

$$Cd^{2+}/_W + 2H_2Dz/_O \rightleftarrows Cd/HDz/_2/_O + 2H^+/_W$$

$Cd/HDz/_2$ rozpuszcza się w solwentach organicznych z różowoczerwonym zabarwieniem, w wodzie jest nierozpuszczalny. Rozpuszczalność $Cd/HDz/_2$ w $CHCl_3$ jest znacznie większa niż w CCl_4, jednak wobec CC_4 lepiej zachodzi oddzielanie cynku. $Cd/HDz/_2$ może się tworzyć w roztworach słabo kwaśnych do silnie alkalicznych w granicach pH od ok. 4—14. W niższym zakresie pH do ok. 8 reakcja jest mało selektywna. W miarę wzrostu pH zwiększa się jej selektywność i stabilność $Cd/HDz/_2$. Przy dużej zasadowości (1n NaOH lub 2n) nadmiar H_2Dz przechodzi do fazy wodnej (żółte zabarwienie), co prowadzi do oznaczania Cd metodą jednobarwną. Kadm nie tworzy w zasadzie kadmianów $HCdO_2^-$ lub CdO_2^{2-} i duże stężenie NaOH w obecności cytrynianu lub winianu nie wpływa ujemnie na ekstrakcję $Cd/HDz/_2$ (15). Umożliwia to oddzielanie Cd od metali amfoterycznych np. Zn i Pb. Większość innych metali nieamfoterycznych towarzyszy kadmowi. Można je oddzielić w środowisku słabo kwaśnym lub przez skompleksowanie. Przy pH 3 następuje szybka dysocjacja $Cd(HDz)_2$, jon kadmowy przechodzi od fazy wodnej i może być oddzielony od odpornych na działanie kwasów ditizonianów Ag, Hg, Pb, Au, Cu, Co, Ni (10).

Przy wyborze metody ditizonowo-cyjankowej wzięto pod uwagę wpływ wyżej omówionych czynników na jej specyficzność i stabilność $Cd/HDz/_2$. Jako substancje kompleksotwórcze stosowano cyjanki i winian sodowo-potasowy, jako środek oddzielający — kwas winowy.

b. Zasada oznaczania polega na ekstrakcji kadmu za pomocą roztworu $H_2Dz/CHCl_3$ w środowisku silnie alkalicznym — cyjankowym (7—8% NaOH i 0,2% KCN), reekstrakcji za pomocą kwasu winowego oraz ponownej ekstrakcji z roztworu alkalicznego (7—8% NaOH i 0,01% KCN). Intensywność różowoczerwonego zabarwienia $Cd/HDz/_2$ określa się wizualnie przez porównanie ze skalą wzorców.

Pierwszy ekstrakt poza kadmem może zawierać ditizoniany Hg i Tl oraz w nieznacznym stopniu Pb i Zn. Kwas winowy pozwala oddzielić kadm od Hg i Zn (ich ditizoniany nie ulegają rozkładowi). Podczas drugiej ekstrakcji przeszkadza tylko tal, do usuwania którego trzeba stosować specjalną metodę (7). Występuje on jednak bardzo rzadko w ściekach.

Ilość Cd w badanej próbce powinna być zawarta w granicach od 1 do 10 µg.

c. Wpływ różnych czynników. Ze względu na skomplikowany skład ścieków i czynniki przeszkadzające należało ustalić sposoby ich eliminacji oraz określić dopuszczalne stężenie szeregu składników, nie wywierające jeszcze ujemnego wpływu na przebieg reakcji.

Cyjanki. Podstawowe znaczenie w tej metodzie posiadają cyjanki jako czynnik kompleksotwórczy. Duże stężenie cyjanków wpływa hamująco na ekstrakcję kadmu. Niewielkie natomiast ilości, odpowiednio dobrane w niniejszej pracy (50 mg KCN w próbce) zapobiegają ekstrakcji większości innych kationów, podczas gdy Cd w obecności nadmiaru ditizonu zostaje bez trudności całkowicie wyekstrahowany.

Winian sodowo-potasowy dodaje się jako środek kompleksujący przed ekstrakcją, by zapobiec wytrącaniu się wodorotlenków metali, np. $Cd/OH/_2$ w środowisku silnie alkalicznym. Potrzebne ilości winianu w zależności od stężenia i rodzaju różnych kationów zostały określone i podane w tabeli. I. Większa ilość odczynnika musi być stosowana, by zapobiec wytrącaniu się Mg.

Hydroksylaminy chlorowodorek stosuje się w celu wyeliminowania działania czynników utleniających, pod wpływem których ditizon przechodzi głównie w dwufenylotiokarbodwuazon. Jako przykład można przytoczyć Mn^{2+}, który w środowisku silnie alkalicznym przechodzi w związki o wyższej wartościowości i może powodować indukowane utlenianie ditizonu oraz niecałkowitą ekstrakcję Cd.

Solwenty organiczne. Z przeprowadzonych badań wynika, że znacznie korzystniejsze jest stosowanie w tej metodzie do ekstrakcji $CHCl_3$ niż $CCl_4.CHCl_3$ ch. cz. nie wymaga dodatkowego specjalnego oczyszczania jak CCl_4, posiada większy współczynnik ekstrakcji i rozpuszczalność w nim $Cd/HDz/_2$ oraz stabilność zabarwienia są znacznie większe niż w CCl_4.

Obce jony. Przy oznaczaniu Cd wobec innych kationów wykorzystuje się w zasadzie różną trwałość ditizonianów. W pracy niniejszej określono dopuszczalne ilości różnych jonów w ściekach. Badaniami objęto: Ag, Al, Bi, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mg, Mn, Ni, Pb, PO_4, Sn, Zn. Otrzymane wyniki ilustruje tabela I. Każdy wynik stanowi średnią kilku oznaczeń.

Jak widać z tabeli, granice tolerancji dla poszczególnych kationów w próbie oraz w odpowiednim przeliczeniu na litr, są wysokie. Wyjątek stanowi rtęć, maksymalna zawartość której nie może przekraczać 100 µg. Gdy stężenia obcych kationów są wyższe od dopuszczalnych należy użyć do badania mniejszej ilości ścieków. W przypadku nadmiernych ilości Hg, Cu, Ag można zastosować wstępną ekstrakcję przy pH 2.

Warunki prawidłowej ekstrakcji kadmu. Należy zwrócić uwagę, by czas kontaktu między $CHCl_3$ rozpuszczonym w fazie wodnej a stężonym ługiem był zredukowany do minimum, gdyż powoduje to niecałkowitą ekstrakcję $Cd/HDz/_2$, zwłaszcza w ostatniej fazie. By temu zapobiec należy dodawać $NH_2OH.HCl$ przed ekstrakcją, stosować zimne odczynniki oraz zmienić kolejność ich dodawania, wprowadzając do drugiego rozdzielacza ług na końcu. Postępowanie powyższe pozwala na całkowite odzyskanie kadmu oraz zapewnia stabilność $Cd(HDz)_2$.

Tabela I

Wpływ różnych kationów na oznaczanie kadmu

L.p.	Dodano Cd μ g	Wykryto Cd μ g	Obce kationy mg	Ilość 25% $NaKC_4H_4O_6$ ml	L.p.	Dodano Cd μ g	Wykryto Cd μ g	Obce kationy mg	Ilość 25% $NaKC_4H_4O_6$ ml
1	5	5	Al — 20	1	21	5	Inne zabarwienie	Hg — 0,5	1
2	5	5	Ag — 10	1	22	5	0	Mg — 10	2
3	5	5	Ag — 20	2	23	5	< 1	Mg — 10	3
4	5	5	Bi — 10	2	24	5	5	Mg — 10	4
5	5	5	Bi — 20	2	25	5	5	Mg — 20	8
6	5	5	Ca — 100	2	26	5	5	Mg — 50	20
7	5	5	Co — 5	1	27	5	5	Mn — 10	1
8	5	0	Co — 10	1	28	5	> 5	Mn — 20	2
9	5	5	Cr (III) — 10	1			inny odcień		
10	5	5	Cr (III) — 20	1	29	5	5	Ni — 10	1
11	5	5	Cr (VI) — 10	1	30	5	0	Ni — 20	1
12	5	5	Cr (VI) — 20	1	31	5	5	Pb — 5	1
13	5	5	Cu — 5	1	32	5	5	Pb — 10	2
14	5	5	Cu — 10	1	33	5	5	Pb — 20	4
15	5	0	Cu — 20	1	34	5	5	PO_4 — 50	1
16	5	5	Fe — 5	1	35	5	5	PO_4 — 100	1
17	5	5	Fe — 10	1	36	5	5	Sn — 10	1
18	5	5	Fe — 20	1	37	5	5	Sn — 20	1
19	5	5	Hg — 0,1	1	38	5	5	Zn — 10	1
20	5	4,5	Hg — 0,2	1	39	5	5	Zn — 20	1

Uwaga: Do badań stosowano próbki 25 ml.

d. Szkło. 1. Rozdzielacze gruszkowe o poj. 125 ml. Korki rozdzielaczy należy nasmarować przed ekstrakcją, aby uniknąć korozyjnego działania ługu. 2. Cylindry miarowe z korkiem doszlifowanym o poj. 25 ml. Naczynia muszą być umyte kwasem azotowym 1+1 i wypłukane wodą wodociągową i destylowaną.

e. Odczynniki powinny posiadać najwyższy stopień czystości. Do przygotowania roztworów, wzorców i rozcieńczeń należy używać wody redestylowanej z aparatu pyreksowego.

1. Podstawowy roztwór kadmu. Rozpuścić 0,100 g czystego metalicznego kadmu (uprzednio oczyszczonego z tlenków) w 20 ml 1+1 HNO_3. Wygotować dwukrotnie, stosując każdorazowo po 50 ml wody redestylowanej by usunąć tlenki azotu. Przenieść roztwór ilościowo do litrowej kolby miarowej, rozcieńczyć do kreski. Przechowywać w butelce z polietylenu, 1 ml = 0,1 mg Cd. Roztwór może być przygotowany również przez rozpuszczenie Cd w HCl lub z $CdCl_2.2^1/_2H_2O$.

2. Wzorcowy roboczy roztwór kadmu. Odpipetować 10 ml podstawowego roztworu do kolby miarowej na 1000 ml i rozcieńczyć do kreski, 1 ml = 1 µg Cd. Przygotowywać roztwór świeży w dniu wykonania oznaczenia.

3. Chloroform wolny od substancji utleniających. Należy wykonać orientacyjną próbę na jego przydatność. W tym celu do cylindra z korkiem doszlifowanym dodać 10 ml $CHCl_3$ i niewielką ilość ditizonu. Gdy po upływie 24 godz. zielone zabarwienie H_2Dz nie ulegnie zmianie, $CHCl_3$ nadaje się do badań. Jakość $CHCl_3$ ma duży wpływ na powtarzalność wyników. Sposoby oczyszczania $CHCl_3$ podają *Mullin* i *Riley* (18).

4. Ekstrakcyjny roztwór ditizonu. Rozpuścić 80 mg oczyszczonego H_2Dz w 1 litrze $CHCl_3$. Przechowywać w ciemnej butelce w lodówce.

5. Wzorcowy roztwór ditizonu. Rozcieńczyć 100 ml ekstrakcyjnego roztworu za pomocą $CHCl_3$ do objętości 1 litra. Przechowywać jak wyżej.

6. Sodowo-potasowy winian. Rozpuścić 25 g $NaKC_4H_4O_6.4H_2O$ w wodzie redestylowanej i dopełnić do 100 ml. Przechowywać w butelce z polietylenu, w lodówce.

7. Wodorotlenek sodowy 40% — cyjanek potasowy 1%. Rozpuścić 400 g NaOH i 10 g KCN w wodzie redestylowanej i dopełnić do litra. Przechowywać w butelce z polietylenu lub wyparafinowanej szklanej w lodówce. Roztwór jest trwały od 1—2 miesięcy.

8. Wodorotlenek sodowy 40% — cyjanek potasowy 0,05%. Rozpuścić 400 g NaOH i 0,5 g KCN w wodzie redestylowanej i dopełnić do litra. Przechowywanie i trwałość jak w p. 7.

9. Hydroksylaminy chlorowodorek. Rozpuścić 20 g $NH_2OH.HCl$ w wodzie redestylowanej i dopełnić do 100 ml.

10. Kwas winowy. Rozpuścic 20 g $C_4H_6O_6$ w wodzie redystylowanej i dopełnić do 1 litra. Przechowywać w lodówce.

11. Sodu wodorotlenek. Rozpuścić 20 g NaOH w wodzie redestylowanej i dopełnić do 100 ml. Przechowywać w butelce z polietylenu lub wyparafinowanej szklanej.

12. Błękit tymolowy — 0,1% wodny roztwór.

f. Przygotowanie skali wzorców. Ustalono, że najlepszą skalę wzorców można otrzymać dla zakresu stężeń: 0,0 — 1,0 — 3,0 — 5,0 — 7,0 — 10,0 µg Cd w próbce. W celu jej przygotowania odmierzyć

do serii rozdzielaczy 0 — 1 — 3 — 5 — 7 i 10 ml wzorcowego roztworu kadmu, dopełnić do objętości 25 ml wodą redestylowaną i dalej postępować jak przy wykonaniu oznaczenia. Wzorce przygotować w cylindrach miarowych na 25 ml. Zamknięte korkami i przechowywane w ciemności zachowują trwałość w ciągu kilku dni. Można również określić zabarwienie spektrofotometryczne lub za pomocą fotometru z zielonym filtrem, mierząc absorpcję przy długości fali 518 mμ i odczytując stężenie kadmu z przygotowanej krzywej wzorcowej po uwzględnieniu poprawki na wartość ślepej próby.

g. Wykonanie oznaczenia. W toku analizy trzeba uwzględnić podane wyżej uwagi, dotyczące eliminacji czynników przeszkadzających.

Należy pracować z zimnymi roztworami $NaKC_4H_4O_6$, NaOH + KCN, $C_4H_6O_6$, $H_2Dz/CHCl_3$ oraz niezwłocznie i dokładnie oddzielać warstwy cieczy po ekstrakcji.

Odpipetować odpowiednią część zmineralizowanej próbki ścieków (o zawartości Cd od 1—10 μg) do rozdzielacza. W przypadku silnie kwaśnego roztworu skorygować pH wobec kilku kropli błękitu tymolowego za pomocą 20% NaOH (zmiana zabarwienia z czerwonego na żółte) i uzupełnić objętość wodą redestylowaną do 25 ml. Następnie dodać kolejno, mieszając za każdym razem: 1 ml $NaKC_4H_4O_6$, 5 ml 40% NaOH — 1% KCN, 1 ml $NH_2OH.HCl$. Wytrząsać z 15 ml ekstrakcyjnego roztworu $H_2Dz/CHCl_3$ w ciągu 1 minuty i natychmiast po rozwarstwieniu spuścić warstwę chloroformową do drugiego rozdzielacza, zawierającego 25 ml zimnego kwasu winowego. Powtórzyć operację w pierwszym rozdzielaczu z 10 ml $H_2Dz/CHCl_3$ i również przenieść $CHCl_3$ do drugiego rozdzielacza. Warstwa wodna po drugiej ekstrakcji powinna być w zasadzie zabarwiona na oranżowo, co świadczy o nadmiarze ditizonu. Połączone ekstrakty chloroformowe wytrząsać z kwasem winowym w ciągu 2 minut, by rozłożyć $Cd/HDz/_2$ i przeprowadzić Cd do fazy wodnej, odrzucić $CHCl_3$. Przemyć kwas winowy 5 ml $CHCl_3$ i po rozwarstwieniu usunąć $CHCl_3$. Dodać 0,25 ml $NH_2OH.HCl$, 15 ml wzorcowego roztworu $H_2Dz/CHCl_3$, 5 ml 40% NaOH — 0,05% KCN, wytrząsać 1 minutę i natychmiast po rozdzieleniu faz przenieść różową warstwę $CHCl_3$ do cylindra miarowego na 25 ml. (Gdy ekstrakt chloroformowy zawiera krople roztworu wodnego — przesączyć go przez zwitek waty bawełnianej uprzednio zwilżonej $CHCl_3$, umieszczonej w nóżce lejka). Powtórzyć ekstrakcję z 5 ml wzorcowego $H_2Dz/CHCl_3$, przelać do cylindra, dopełnić objętość chloroformem do 25 ml, wymieszać.

Określić zawartość kadmu wizualnie przez porównanie intensywności zabarwienia badanej próbki ze skalą wzorców, obserwując cylindry w przekroju poprzecznym na białym tle. Wykonać w identyczny sposób ślepą próbę i jeśli trzeba — uwzględnić poprawkę. Wyniki podać w mg Cd na litr ścieków badanych, uwzględniając odpowiedni współczynnik rozcieńczenia. Zawartość kadmu można również określić spektrofotometrycznie lub fotometrycznie w sposób podany już wyżej.

W świetle wykonanych badań należy zaznaczyć, że zaproponwana w pracy modyfikacja metody ditizonowej do oznaczania kadmu w ściekach jest szybka, czuła, specyficzna i odtwarzalna. Zapewnia ona znaczną stabilność zabarwienia $Cd/HDz/_2$ oraz wysoką tolerancję względem obcych kationów (tab. I). Metodę tę można zalecić do prowadzenia rutynowych badań.

2. METODA DITIZONOWA (8)

Metoda ta posiada zastosowanie do oznaczania Cd w zakresie stężeń od 2,5—20 µg w próbce. Zasada oznaczania przedstawia się następująco: z próbki ścieków, po rozłożeniu związków organicznych, strąca się srebro (gdy obecne są większe jego ilości) w postaci AgCl, odsącza się osad i usuwa przy pH 2 na drodze ekstrakcji za pomocą $H_2Dz/CHCl_3$ miedź, rtęć i pozostałe srebro. Roztwór doprowadza się do pH ok. 9, kompleksuje się za pomocą dwumetyloglioksymu Ni i Co oraz usuwa się Ni, ekstrahując jego kompleks za pomocą $H_2Dz/CHCl_3$; Co nie reaguje z H_2Dz. Następnie ciecz alkalizuje się silnie ługiem sodowym i ekstrahuje Cd za pomocą H_2Dz/CCl_4 w postaci różowoczerwonego kompleksu $Cd/HDz/_2$. Cynk, wyekstrahowany częściowo z kadmem, usuwa się przez przemycie warstwy chloroformowej 0,5 n NaOH. Zawartość kadmu oznacza się wizualnie przez porównanie ze skalą wzorców, spektrofotometrycznie lub fotometrycznie z przygotowanej krzywej wzorcowej. Po dokładnym przebadaniu powyższej metody nasuwają się następujące uwagi: metoda ta jest kłopotliwa i długa oraz wymaga uciążliwego, specjalnego oczyszczania odczynników. Zabarwienie wzorców oraz próbek badanych jest nietrwałe i zależy w dużym stopniu od czystości CCl_4, wpływu światła itp. Przemywanie końcowego ekstraktu kadmu wodą destylowaną może wywoływać powstawanie emulsji i rozkad różowoczerwonego zabarwienia kompleksu kadmu, zwłaszcza przy niższych jego stężeniach. Ponadto granica tolerancji względem jonów obcych jest niższa w tej metodzie niż w ditizonowo-cyjanowej. Biorąc ogólnie metoda ta ustępuje w znacznym stopniu ditizonowo-cyjankowej.

III. WNIOSKI

1. Przeprowadzono badania porównawcze nad kolorymetrycznymi metodami oznaczania kadmu w ściekach, proponując jako najlepszą — metodę ditizonowo-cyjankową. Metoda ta jest selektywna, czuła, odtwarzalna i nadaje się do prowadzenia rutynowych badań.
2. Ustalono sposoby eliminacji czynników przeszkadzających.
3. Podano metodę wizualnego oznaczania kadmu.
4. Określono dopuszczalne zawartości szeregu kationów.
5. Podwyższono granicę tolerancji dla niektórych z nich, regulując odpowiednio ilości czynnika kompleksującego.

В. Дожаньска

ИССЛЕДОВАНИЯ НАД ОПРЕДЕЛЕНИЕМ КАДМИЯ В СТОЧНЫХ ВОДАХ

Содержание

Проделаны были сравнительные исследования над колориметрическими методами определения кадмия в сточных водах.

После введения соответствующих модификаций — как самый лучший предлагают дитизон — цианидовый метод.

Представлено способы удаления мешающих факторов. Констатировано допустимые концентрации для целого ряда элементов; повышено допустимую границу для некоторых из них.

W. Dożańska

STUDIES ON COLORIMETRIC DETERMINATION OF CADMIUM IN SEWAGE

Summary

Comparative studies on colorimetric methods of cadmium determination in sewage were performed. It was shown that for that purpose, the dithizone — cyanide method is the best one, when some modifications were introduced.

The way of elimination of interferring factors was established as well as the maximal noninterferring concentration of kations are given. The range of tolerance of cations content was enhanced by the regulation of the level of complexing agent.

PIŚMIENNICTWO

1. *Welsh G., Thomas J.:* JAWWA 52, 289, 1960. — 2. *Szymczyk F.:* Analiza toksykologiczna, Warszawa 1959. — 3. European standards for drinking water: World Health Organisation, Genewa 1961. — 4. Drinking Water Standards: JAWWA, 53, 935, 1961. — 5. *Czerkinskij S.* — pod redakcją: Sanitarnaja ochrana wodojomow ot zagriaznienja promyszlennymi stocznymi wodami, Moskwa 1960. — 6. Prawiła ochrany powierchnostnych wod ot zagriaznienja stocznymi wodami: Gigiena i Sanitarija, 27, 113, 1962. — 7. *Saltzman B.:* Analytical Chemistry, 25, 493, 1953. — 8. Standard methods for the examination of water and waste water, New York 1960. — 9. *Butts P., Gahler A., Mellon M.:* Sewage and Ind. Wastes 22, 1543, 1950. 10. *Iwantscheff G.:* Die Dithizon und seine Anwendung in der Mikro — und — Spurenanalyse, Weinheim 1958.

11. *Klein L.:* River Pollution I, Chemical Analysis, London 1959. — 12. *Marczenko Z.:* Odczynniki organiczne w analizie nieorganicznej, Warszawa 1959. — 13. Methods of chemical analysis as applied to sewage and sewage effluents, London 1956. — 14. Reccomendet methods for the analysis of trade effluents, Analyst, 82, 764, 1957. — 15. *Sandell E.:* Colorimetric determination of traces of metals, New York 1959. — 16. *Silverman L., Trego K.:* Analyst, 77, 143, 1952. — 17. *Dożańska W., Czarnodolowa H.:* Roczniki PZH 11, 127, 1960. — 18. *Mullin J., Riley J.:* Analyst, 80, 316, 1955.