

W. DOZAŃSKA, H. CZARNODOŁOWA

BADANIA NAD OZNACZANIEM OŁOWIU W ŚCIEKACH

Z Zakładu Higieny Komunalnej PZH w Warszawie

1. WYSTĘPOWANIE OŁOWIU W ŚCIEKACH I JEGO ZNACZENIE

Związki ołowiu stosunkowo często występują w ściekach miejskich oraz licznych przemysłowych (1). Najczęstszym źródłem ołowiu są ścieki przemysłu hutniczo-kopalnianego (np. z hut metali kolorowych), zakładów wzbogacania rudy, fabryk akumulatorów, barwników mineralnych, zakładów poligraficznych, wytwórni materiałów wybuchowych, fabryk naczyń cynowych, przemysłu gumowego, naftowego itd. Ponadto ołów może przechodzić do ścieków wskutek korozji rur i zbiorników pokrytych farbami, zawierającymi jego związki. Zawartość ołowiu w ściekach jest bardzo różna i może się wahać od części mg do kilku, a nawet kilkudziesięciu mg/l Pb jak np. w wodach kopalnianych. Ołów jest trucizną politropową, wywołującą zmiany w systemie nerwowym, krwi, kościach itd. (2, 3). Ołów zawarty w ściekach, wywiera również ujemny wpływ na pracę biologicznych urządzeń oczyszczających oraz zbiorniki wód powierzchniowych, hamując w nich procesy samooczyszczania (4). Ujemne działanie na dynamikę biochemicznych procesów utleniania zaznacza się już przy zawartości ołowiu od 0,3—0,5 mg/l (5).

Kopalniane wody ściekowe, używane do nawadniania łąk, mogą wywołać zatrucie bydła wskutek nagromadzenia się ołowiu na trawie. Biorąc pod uwagę własności toksyczne ołowiu należy przestrzegać, żeby stężenie jego przy odprowadzaniu ścieków do zbiorników wodnych nie przekraczało 0,1 mg/l Pb (5).

Ze względu na silne toksyczne własności ołowiu oraz wielostronne ujemne jego działanie bardzo ważne jest z punktu widzenia sanitarno-higienicznego i toksykologicznego dokładne oznaczenie nawet niewielkich jego ilości w ściekach. Metody proponowane dotychczas nie rozwiązują w sposób zadowalający powyższego problemu, toteż celem obecnej pracy było przestudiowanie i porównawcze przebadanie metod podawanych w piśmiennictwie, krytyczna ich ocena oraz modyfikacji w kierunku uzyskania dokładnych i odtwarzalnych wyników. Ponieważ zawartość ołowiu w ściekach może wahać się w dużych granicach, należało opracować metody dla oznaczania mniejszych i większych jego ilości.

2. METODA KOLORYMETRYCZNA DITIZONOWA DWUBARWNA

Po przeanalizowaniu różnych metod oznaczania ołowiu: ditizonowej (6—24), siarczkowej (25), pośredniej dwufenylokarbazydowej (18), dwutyłodwutylokarbaminianowej (26), w której do ekstrakcji ołowiu stosuje

się mieszaninę toluenu i pentanolu, oddzielania Pb na drodze elektrolitycznej, chromatograficznej (11, 12) lub za pomocą metody współstrącania $PbSO_4$ z $BaSO_4$ i $CaSO_4$ itd., za najlepszą do oznaczania niewielkich ilości ołowiu w ściekach (od 0,0025 do 0,05 mg Pb w próbce przy ostatecznym kolorymetrycznym oznaczaniu metodą wizualną) — została

L p.	Jon	Związek	Wartości pH														Barwa
			0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	
0	HDz^-	H_2Dz															zielona pomar.-żółta
1	Ag^+	$AgHDz$ Ag_2Dz															żółto-żółta fiolet.-czerw.
2	Hg^{2+}	$Hg(HDz)_2$ $HgDz$															pomar.-żółta fioletowa
3	Pd^{2+}	$Pd(HDz)_2$ $PdDz$															zielona brunat.-fiolet
4	Pt^{2+}	$Pt(HDz)_2$ $PtDz$															brunat.-żółta brunatna
5	Au^{3+}	$Au(HDz)_3$ Au_2Dz_3															żółto-żółta czerw.-brun
6	Po^{2+}	$Po(HDz)_2$															
7	Cu^{2+}	$Cu(HDz)_2$ $CuDz$															czerw.-fiolet. żółto-brąz.
8	Bi^{3+}	$Bi(HDz)_3$															czerw.-pomar.
9	In^{3+}	$In(HDz)_3$															malinowa
10	Sn^{2+}	$Sn(HDz)_2$															czerwona
11	Zn^{2+}	$Zn(HDz)_2$															purpurowa
12	Cd^{2+}	$Cd(HDz)_2$															różowa
13	Co^{2+}	$Co(HDz)_2$ $CoDz$															czerw.-fiolet. żółto-brąz.
14	Ni^{2+}	$Ni(HDz)_2$															brąz.-fiolet.
15	Pb^{2+}	$Pb(HDz)_2$															karminowa
16	Fe^{2+}	$Fe(HDz)_2$															fiolet.-czerw.
17	Mn^{2+}	$Mn(HDz)_2$															brunatna
18	Tl^+	$TlHDz$															malinowa

↑ 100% ekstrakcja ditizonianu pierwszorzędowego

↑ 100% ekstrakcja ditizonianu drugorzędowego

↑ 100% ekstrakcja H_2Dz jako HDz w roztworze wodnym

↓ Drugorzędowy ditizonian nierozpuszczalny w CCl_4 . Zabarwienie zawiesiny w wodzie

Ryc. 1. Schematyczny przegląd ditizonianów różnych metali ekstrahowanych CCl_4 w różnym zakresie pH (wg Iwantscheffa)

uznana przez nas metoda ditizonowa dwubarwna. Do oznaczania natomiast większych ilości ołowiu, ze wszystkich przebadanych metod miareczkowych i wagowych, najlepszą okazała się klasyczna metoda siarczanowa, omówiona w dalszym ciągu pracy.

Metoda ditizonowa stosowana obecnie na szeroką skalę, została opisana w pierwotnej swej wersji przez *Fischera* i *Leopoldi* (27). Od tego czasu ulegała ona różnorodnym modyfikacjom. Ze stosowanych najczęściej modyfikacji należy wymienić: metodę jednobarwną (wyłączne oznaczanie zabarwienia ditizonianu, po uprzednim usunięciu nadmiaru ditizonu, ewentualnie zabarwienia równoważnej ilości samego ditizonu, uwolnionego przez rozkład ditizonianu), dwubarwną (polegającą na określaniu łącznego mieszanego zabarwienia ditizonianu i nadmiaru użytego do ekstrakcji ditizonu), rewersyjną (odmiana metody dwubarwnej) oraz miareczkowanie ekstrakcyjne (prowadzenie ekstrakcji za pomocą mianowanego roztworu ditizonu). Zasada wszystkich powyższych metod polega na powstawaniu barwnych kompleksowych związków metali z ditizonem tzw. ditizonianów.

Ditizon, oznaczany w dalszym tekście przez skrót H_2Dz tworzy kompleksy z 18 ciężkimi metalami, natomiast z grupą metali alkalicznych i ziem alkalicznych daje sole rozpuszczalne w wodnym środowisku alkalicznym. Przy tak dużej ilości pierwiastków, reagujących z ditizonem, jest rzeczą zasadniczej wagi ustalenie odrębnych warunków przeprowadzania reakcji, aby wyizolować i oznaczyć ilościowo ditizonian poszukiwanego metalu, usuwając lub maskując obecność towarzyszących metali, tak by nie zakłócały przebiegu reakcji pożądaney. Do tego celu prowadzi przede wszystkim dokładne przestrzeganie zakresu pH, właściwego dla tworzenia się danego ditizonianu oraz usuwanie przeszkadzających jonów przez dodanie odczynników, wiążących je w trwałe kompleksy (maskowanie) względnie wstępna ekstrakcja ditizonianów jonów obcych. Jako czynniki kompleksujące stosowane są w metodach ditizonowych cyjanki, jodki, cytryniany, winiany, tiosiarczany, dwufenylo-dwutiokarbaminian, heksametafosforan sodu (28), wersanian sodowy (29—35) itd. Zależność powstawania kompleksów od pH ilustruje Ryc. 1 (14).

Z cech charakterystycznych ditizonu, istotnych przy prowadzeniu z nim badań, należy wymienić jego wrażliwość na działanie środków utleniających, przy czym przy wysokim pH utlenianie może wywołać nawet tlen powietrza. Często czynnikiem utleniającym jest fosgen, powstający z chloformu pod wpływem silnego światła. Jako produkt utle-

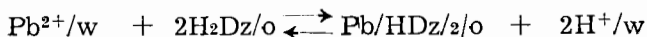
niania powstaje głównie dwufenylotiokarbodwuazon $S=C \begin{matrix} \diagup N=N-C_6H_5 \\ \diagdown N=N-C_6H_5 \end{matrix}$ związek o żółtym zabarwieniu. Nie tworzy on kompleksów z metalami, nie rozpuszcza się w rozcieńczonym amoniaku i w ogóle w środowisku alkalicznym, bardzo słabo w czterochlorku węgla, natomiast łatwo w chloroformie. Powyższe właściwości wykorzystuje się dla oczyszczania ditizonu od produktów jego utlenienia.

Ditizon uważany jest obecnie za jeden z najlepszych odczynników do oznaczania małych ilości ołowiu, oczywiście pod warunkiem uwzględnienia wszystkich możliwych źródeł błędów. Tworzy on z ołowiem I-rzędowy ditizonian o czerwono-karminowym zabarwieniu, rozpuszczalny w organicznych solwentach (np. w $CHCl_3$, CCl_4 itd.).

Tabela I

Wpływ obecności Fe^{3+} na oznaczanie ołowiu w ściekach metodą ditizonową w zależności od obecności soli Seignette'a i KCN

Lp.	Ilość mg Fe^{3+} w próbce	Dodano ml 20% roztworu soli Seignette'a	Dodano ml 1% roztworu KCN	Dodano mg Pb	Wykryto mg Pb	U w a g i
1	2	3	4	5	6	7
1	0,12	—	—	0,02	0,02	} zabarwienie zgodne z wzorcem, z czasem pojawia się lekkie zmętnienie w warstwie chloroformowej
2	0,6	—	—	0,02	0,02	
3	0,8	—	—	0,02	0,02	
4	1,2	—	—	0,02	0	} zabarwienie początkowo słabo różowe, przechodzi w słabo żółte, zmętnienie od $Fe(OH)_3$
5	2,4	—	—	0,02	0	
6	0,05	—	5 ml	0,02	0,02	zabarwienie prawidłowe
7	0,1	—	5 „	0,02	0,02	„ „
8	0,5	—	5 „	0,02	0	zabarwienie morelowo-żółte
9	1,0	—	5 „	0,02	0	próba mętna, zabarwienie żółte
10	1,2	—	5 „	0,02	0	zabarwienie żółte, ditizon utleniony
11	2,4	—	5 „	0,02	0	„ „ „ „
12	1,2	1 ml	5 „	0,02	0	zabarwienie morelowe, lekkie zmętnienie
13	1,2	2 „	5 „	0,02	0	zabarwienie morelowo-różowe, nieporównywalne z wzorcami
14	1,2	3 „	5 „	0,02	0	zabarwienie jasnoczerwone, niezgodne z wzorcami
15	2,4	5 „	5 „	0,02	0,02	————— wyniki dobre
16	4,8	5 „	5 „	0	0	ditizon częściowo odbarwiony, jasnozielony
17	4,8	5 „	5 „	0,02	0,02	————— wyniki dobre
18	10,0	5 „	5 „	0,02	0	} zabarwienie morelowo-różowe, nieporówn. szybko żółknie
19	2,4	5 „	—	0,02	0,02	wyniki dobre
20	4,8	5 „	—	0,02	0,02	wyniki dobre



Po gruntownym przeanalizowaniu różnych modyfikacji metody ditizonowej oraz biorąc pod uwagę omówione wyżej własności ditizonu uznaliśmy metodę dwubarwną za najlepszą do oznaczania ołowiu w ściekach. Metoda ta jednak, w podawanej dotychczas formie, budziła szereg wątpliwości i wymagała różnych wyjaśnień i modyfikacji przed adaptacją jej do naszego celu.

Zasada metody dwubarwnej polega na ekstrakcji ołowiu w odczynie alkalicznym za pomocą ściśle określonej objętości roztworu ditizonu w chloroformie oraz wizualnym oznaczeniu powstałego mieszanego zabarwienia (bez usuwania nadmiaru ditizonu).

Przygotowanie próbek — mineralizacja

Ze względu na możliwość adsorpcji związków ołowiu przez szkło i zawiesziny, należy jak najszybciej wykonać oznaczenie w przeciwnym razie utrwalić ścieki przez zakwaszenie. Rzeczą bardzo ważną jest właściwe przygotowanie ścieków do badania, polegające głównie na ich prawidłowym zmineralizowaniu.

Lurie i *Rybnikowa* (16) zalecają oznaczanie ołowiu w ściekach surowych, jednak przeprowadzone przez nas kontrolne badania dowiodły, że metoda powyższa daje zdecydowanie złe wyniki. Podczas ekstrakcji powstaje długotrwała emulsja, zaś po jej opadnięciu otrzymano stale znacznie niższe wyniki wskutek adsorpcji związków ołowiu przez zawieszinę w fazie wodnej.

Po przestudiowaniu różnych metod mineralizacji, podawanych w piśmiennictwie (14, 16, 22, 23) oraz wyeliminowaniu na wstępie niektórych z nich przystąpiono do przebadania niżej podanych sposobów. Mineralizację ścieków prowadzono w kolbach Kjeldahla (o pojemn. 500—750 ml) na łaźni piaskowej, biorąc do badania odpowiednią ich ilość, zależnie od przewidywanej zawartości ołowiu.

Przebadano trzy metody mineralizacji ścieków stosując: 1) kwas azotowy i siarkowy oraz modyfikację z octanem amonu; 2) kwas azotowy; 3) kwas azotowy i nadchlorowy.

1. W metodzie pierwszej do mineralizacji stosowano stęż. H_2SO_4 i HNO_3 . Badania wykazały, że metoda ta nadaje się do wstępnej obróbki ścieków przy zastosowaniu metody siarczanowej, natomiast jest nieprzydatna do oznaczania małych ilości Pb wskutek wytrącania się PbSO_4 . Przy użyciu bowiem metody ditizonowej związki ołowiu muszą znajdować się w postaci rozpuszczonej. Modyfikacja tej metody z octanem amonu, podawana przez niektórych autorów (23), jest żmudna i jak wykazały nasze badania daje za niskie wyniki. Uproszczenie wprowadzone przez nas polegało na rozpuszczaniu PbSO_4 octanem amonu bezpośrednio w kolbie Kjeldahla.

2. W metodzie drugiej mineralizację ścieków prowadzono przy użyciu stęż. HNO_3 (5 ml). W wyniku badań stwierdzono, że ma ona ograniczone zastosowanie, gdyż nadaje się tylko dla łatwo spalających się ścieków.

3. Przebieg mineralizacji w metodzie trzeciej przedstawia się następująco: próbę badaną spalano początkowo z 5 ml stęż. HNO_3 w celu

utlenienia łatwo rozkładających się substancji, które mogłyby w sposób wybuchowy reagować z HClO_4 . Po odparowaniu cieczy do małej objętości dodawano, po ostudzeniu próby, nową porcję 5 ml stęż. HNO_3 oraz 5 ml HClO_4 (60—70%). Dalszą mineralizację prowadzono do ukazania się białych dymów. W razie obecności trudno spalających się substancji dodawano dalsze porcje kwasów. Następnie wygotowywano próbę parokrotnie z 20 ml porcjami wody redetylowanej w celu rozłożenia i usunięcia nadmiaru związków utleniających. Całkowity ich rozkład trwa bardzo długo, pozostała jednak niewielka część (dodatnia reakcja z OT) nie wpływa ujemnie na wynik oznaczenia, zwłaszcza po redukcji próby.

Ostatnią z przebadanych metod należy zaliczyć do najlepszych, gdyż umożliwia ona stosunkowo łatwą mineralizację stężonych ścieków, nie powoduje komplikacji przy oznaczaniu w nich ołowiu (np. wytrącania się osadu) oraz pozwala uzyskać prawidłowe wyniki. Ze względu na wybuchowe własności HClO_4 powinny być jako zasada zachowane przy pracy z nim jak najdalej idące ostrożności. Stosując jednak ściśle podany wyżej sposób postępowania, można zupełnie bezpiecznie używać HClO_4 , co zostało stwierdzone przez nas na drodze wielokrotnych doświadczeń.

Reduktory

Jak już wspomniano wyżej, ditizon ulega łatwo utlenianiu, co przeszkadza w dużym stopniu przy oznaczaniu ołowiu. Substancje utleniające mogą występować w badanej próbce ścieków jako produkt niecałkowitego rozkładu kwasów, użytych do mineralizacji lub stanowią wyjściowe składniki ścieków, jak np. Fe^{3+} , Cu^{2+} itd. W celu wyeliminowania ujemnego ich wpływu należy poddać je redukcji przed ekstrakcją ołowiu. Do najczęściej stosowanych reduktorów należą połączenia hydroksylaminy i hydrazyny oraz siarczyny sodowej. W pracy niniejszej przebadano skuteczność działania tych substancji w zależności od ich stężenia, temperatury oraz czasu reakcji (ogrzewanie w różnych okresach czasu). W wyniku badań stwierdzono, że redukcja za pomocą związków hydroksylaminy i hydrazyny przebiega w czasie oraz substancje te wpływają ujemnie na wynik oznaczania, gdyż obniżają pH i wywołują zmianę zabarwienia. Przy stosowaniu ich należy bezwzględnie korygować pH. Zupełnie inaczej zachowuje się siarczyna sodowa. Reaguje on natychmiast i nawet w bardzo dużych ilościach nie powoduje żadnych niepożądanych zmian. Wobec powyższego uznany został przez nas za najlepszy środek redukujący.

Szkło i aparatura

Jednym z podstawowych warunków uzyskania dobrych wyników jest stosowanie odpowiedniego rodzaju oraz czystości szkła (wolnego od ołowiu i innych metali ciężkich np. Cu, Zn) do przechowywania odczynników i wykonywania analiz. Ze względów powyższych nie powinno być używane do tego celu szkło zwykłe, lecz naczynia ze szkła twardego (Jena, Pyrex) lub najlepiej z tworzyw sztucznych np. polietylenu, polistyrolu itp. Nie nadają się jednak chlorek i octan poliwinylu, gdyż rozkładają ditizon, ani materiały i korki gumowe na skutek wydzielania metali ciężkich.

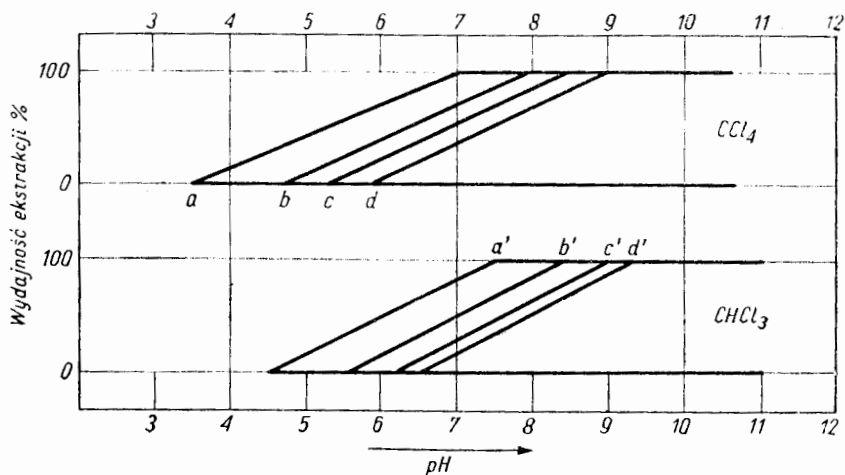
W naszych doświadczeniach stosowane było głównie twarde szkło jenańskie. Zanieczyszczenia szkła muszą być przed badaniem usunięte (14).

1. Rozdzielacze z korkami doszlifowanymi (0,5—1,0—2,01).
2. Cylindry miarowe z korkiem doszlifowanym o poj. 100 ml.
3. Aparat szklany do redestylacji wody i chloroformu.
4. Potencjometr.

Odczynniki

Wszystkie odczynniki stosowane do badań powinny posiadać bardzo wysoki stopień czystości.

Badania kontrolne wykonane przez nas stwierdziły, że odczynniki handlowe oznaczone jako cz. d. a. lub ch. cz. wykazywały często zanieczyszczenia, uniemożliwiające użycie ich do analizy. Oczyszczenie pole-



Ryc. 2. Ekstrahowanie ditizonianu ołowiu w zależności od pH, rozpuszczalnika organicznego i obecności różnych jonów. a,a' — w obecności 0,1 m roztworu octanu, b,b' — w obecności 1 m roztworu Cl⁻, c,c' w obecności 0,2 m roztworu winianu, d,d' — w obecności 0,2 m roztworu cytrynianu, (wg Iwantscheffa)

gało na sukcesywnej ekstrakcji małymi porcjami H₂Dz/CHCl₃ w lekko alkalicznym odczynie do wystąpienia zielonego zabarwienia oraz usunięcia pozostałego H₂Dz chloroformem. Należy podkreślić, że oczyszczanie niektórych odczynników jak np. amoniaku (zawierającego Pb, Zn, Cu) sprawiało bardzo duże trudności. Wszystkie roztwory przygotowane były na wodzie redestylowanej.

1. Wodę odpowiednio czystą otrzymywano przez redestylację wody destylowanej w aparacie szklanym, lub za pomocą filtrowania przez specjalnie przygotowane filtry z wymiennicem jonowym-wofatytem P.
2. Kwas azotowy c. wł. 1, 42.
3. Kwas nadchlorowy HClO₄ 60—70%.
4. Octan amonu, roztwór 40%.
5. Siarczyny sodowy, roztwór 5%.
6. Hydroksylaminy chlorowodorek (NH₂OH . HCl) 10%.
7. Chlorowodorek hydrazyny (N₂H₄ . HCl), 20%.

8. Amoniak. W zależności od przeznaczenia stosuje się roztwory o różnym stężeniu np. (1 + 1) do zobojętniania kwasów, (1 + 99) do oczyszczania i usuwania nadmiaru H_2Dz itd.

Przebadano następujące metody oczyszczania amoniaku:

a. destylację handlowego amoniaku, b. wywiązywanie amoniaku z salmiaku za pomocą ługu z kolejną destylacją, c. absorpcję par stężonego amoniaku w wyparafinowanym eksykatorze przez wodę redest. na płytce Petry'ego (nasza medyfikacja metody Lurie) — stosunkowo najlepsza. Metody powyższe nie dawały jednak całkowicie czystego produktu, przypuszczalnie z powodu niewłaściwego rodzaju szkła w używanej aparaturze, należało więc dalej prowadzić ostateczne żmudne oczyszczanie ditizonem.

9. Podstawowy roztwór azotanu ołowiawego, którego 1 ml \approx 0,1 mg Pb. Rozpuścić w wodzie redest. 0,160 g $Pb(NO_3)_2$, wysuszonego do stałego ciężaru w 105° , dodać 10 ml stęż. HNO_3 , dopełnić do 1 l wodą redestylowaną.

10. Wzorcowy roztwór azotanu ołowiawego. 10 ml podstawowego roztworu rozcieńczyć wodą redestylowaną w kolbie miarowej na 200 ml 1 ml tego roztworu zawiera 0,005 mg Pb. Roztwór jest trwały 1 dzień.

11. Błękit tymolowy 0,05 %, roztwór wodny.

12. Podstawowy roztwór ditizonu w $CHCl_3$ — 0,02% (c/ob.). Ditizon oczyszczano od produktów utlenienia przez ekstrakcję rozcieńczonym amoniakiem (1+99) (zanieczyszczenia przechodzą do warstwy rozpuszczalnika, którą się odrzuca) i reekstrakcję czystym $CHCl_3$ z zakwaszonego HCl roztworu wodnego. Odczynnik przechowywany w ciemności w temp. ok. 4° zachowywał trwałość przez kilka miesięcy.

13. Sól Seignette'a — roztwór 20%, lub cytrynian sodowy 50%.

14. Cyjanek potasowy 1% roztwór, świeżo przygotowany.

15. Chloroform czysty. Regenerację użytego $CHCl_3$ prowadzono wstrząsając go ze stęż. H_2SO_4 (5—10%) aż do odbarwienia i destylując po oddzieleniu kwasu znad czystego CaO. W celu uniknięcia utlenienia $CHCl_3$ do fosgenu dodawano do odbieralnika 1,5% etanolu. Zregenerowany $CHCl_3$ może być używany tylko do czynności pomocniczych, nie wymagających wysokiego stopnia czystości odczynnika.

Czynniki przeszkadzające. Należy do nich głównie zaliczyć: nieodpowiednie pH, obecność różnych kationów i anionów, substancji utleniających, użycie niewłaściwej ilości odczynników itd.

Wielkość pH gra decydującą rolę przy oddzielaniu ołowiu od innych metali ciężkich oraz w procesie ekstrakcji samego ołowiu. Od tej wartości zależy szybkość powstawania kompleksów oraz współczynnik podziału H_2Dz między fazę wodną a solvent.

Przy pH 8,0 H_2Dz nie przechodzi do fazy wodnej, przy pH 11,5 rozpuszcza się w niej prawie całkowicie. Ołów reaguje powoli z H_2Dz już w lekko kwaśnym odczynie; przy pH poniżej 4,5-Pb/HDz₂/CHCl₃, zaś przy pH < 3,5-Pb/HDz₂/CCl₄ ulegają szybko rozkładowi. Całkowita ekstrakcja Pb następuje przy pH > 7. Przy pH 8,25 — 84% Pb przechodzi do warstwy solventu, przy pH 9,5 do 11,5 — 100% — 99,8%, przy pH 12,3 — 94%. Optimum pH przy ekstrakcji ołowiu zmienia się w zależności od stężenia obecnych w próbie elektrolitów i waha się od 8,5 — 11 dla $CHCl_3$ i 8—10 dla CCl_4 . Obecność anionów wpływa hamująco na

ekstrakcję i wymaga podwyższenia pH. Zależność % ekstrakcji Pb od pH i innych parametrów ilustruje ryc. 2 (14).

Tabela II

Wpływ obecności fosforanów na oznaczanie ołowiu w ściekach metodą ditizonową

L. p.	Próby bez soli Seignette'a				Próby z 5 ml soli Seignette'a				
	w próbce mg PO ₄	dodano mg Pb	wykryto mg Pb	pH	№	w próbce mg PO ₄	dodano mg Pb	wykryto mg Pb	pH
1	0,1	0,01	0,0025	10,1	8	1,0	0,01	0,01	10,05
2	0,2	0,01	prawie 0	10,1	9	3,0	0,01	0,01	10,05
3	0,5	0,01	„ 0	10,1	10	5,0	0,01	0,01	10,1
4	1,0	0,01	„ 0	10,1	11	10,0	0,01	0,01	10,1
5	3,0	0,01	„ 0	10,1	12	20,0	0,01	0,01	10,1
6	5,0	0,01	„ 0	10,1	13	50,0	0,01	0,01	10,05
7	10,0	0,01	„ 0	10,1	14	100,0	0,01	0,01	10,0

W badaniach naszych ze ściekami dla kontroli pH stosowany był błękit tymolowy (zmiana barwy z żółtej przy pH 8,0 na niebieską przy pH 9,6). Optimum pH przy ekstrakcji Pb w ściekach mieściło się w zakresie 9,6 — 10,2. Prawidłowe wyniki oznaczeń otrzymywano jedynie przy identycznym pH wzorców i prób badanych.

Działanie przeszkadzające kationów. Składają się na nie głównie następujące czynniki:

1. Powstawanie kompleksów różnych metali z H₂Dz w warunkach oznaczania ołowiu, a mianowicie Bi³⁺, Tl⁺, In³⁺, Sn²⁺. Inne metale ciężkie: Ag⁺, Hg²⁺, Pd²⁺, Au²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Co²⁺, Ni²⁺ nie przeszkadzają wobec dostatecznej ilości CN⁻ lub mogą być usunięte we wstępnej ekstrakcji przy niskich pH. Należy przy tym podkreślić, że cyjanki i inne środki kompleksujące eliminują wpływ tylko nieznacznych ilości metali.

2. Wytrącanie się w środowisku alkalicznym wodorotlenków lub fosforanów pewnych metali np. glinu, żelaza, ziem alkalicznych. Wpływ ich eliminuje się za pomocą czynników kompleksujących.

3. Utlenianie ditazonu przez niektóre metale o wyższym stopniu wartościowości np. Cu²⁺, Fe³⁺, Sn⁴⁺ i inne związki.

Redukcja ich została już omówiona wyżej. Bizmut, tal i ind w ilościach nie przewyższających zawartości ołowiu nie wpływają na jego oznaczenie. Większe ilości Bi³⁺, lecz nie przekraczające 0,5 mg w próbce, oddziela się przez wstępną ekstrakcję przy pH 2,0—3,0. Tl⁺ usuwa się za pomocą wymywania 0,5% KCN z łącznego ekstraktu Pb+Tl. In³⁺ w ilościach nawet 100-krotnie większych od Pb nie przeszkadza, jeżeli ekstrakcja zachodzi przy pH > 10,0. Sn²⁺ odpędza się w postaci lotnego SnBr₄. Al³⁺ wywołuje na skutek hydrolizy dyspersję koloidalną o silnych własnościach adsorpcyjnych; działanie jego eliminuje się za pomocą czynników kompleksujących. Fe³⁺ oraz powstający w jego obecności z cyjankami K₃Fe/CN₆ działają na ditizon utleniająco, przy czym wpływ żelazicyjanku potasu jest silniejszy. Ponadto w środowisku alkalicznym wytrąca się żelazo w postaci wodorotlenku. Ze względu na pra-

wie stałą obecność związków żelaza w ściekach przeprowadzono specjalne badania nad określeniem jego wpływu na oznaczanie ołowiu. Otrzymane wyniki zestawiono w tabeli I.

Tabela III

Wyniki porównawcze oznaczania większych ilości ołowiu w ściekach różnymi metodami

Metoda siarczanowa (PbSO ₄)				Metoda chromianową-wag. (PbCrO ₄) strącenie za pomocą K ₂ Cr ₂ O ₇			
L. p.	Dodano mg Pb	Wykryto mg Pb	Różnica w %	L. p.	Dodano mg Pb	Wykryto mg Pb	Różnica w %
1	5,0	5,3	+6,0	1	50,0	67,7	+35,4
2	5,0	4,6	-8,0	2	50,0	63,0	+26,0
3	10,0	10,4	+4,0	3	25,0	33,6	+34,6
4	20,0	20,4	+2,0	Metoda chromianowa — wagowa (PbCrO ₄) strącanie azotanem chromu wobec KBrO ₃			
5	20,0	19,5	-2,5				
6	25,0	23,3	-2,7	1	20,0	12,1	-49,5
7	30,0	29,0	-3,4	2	50,0	10,5	-79,0
8	30,0	29,9	-0,3	3	100,0	27,6	-72,4
9	40,0	38,4	-4,0	Metoda chromianowa—miareczkowa			
10	50,0	48,6	-2,8				
11	50,0	47,9	-4,2	1	25,0	33,8	+35,2
12	60,0	56,7	-5,5	2	25,0	33,5	+34,0
13	100,0	96,5	-3,5	3	50,0	67,3	+34,8
14	100,0	95,7	-4,3				

Jak widać z tabeli, próby zawierające do ok. 250-krotną ilość Fe³⁺ w stosunku do ołowiu, w obecności 5 ml 20% roztworu soli Seignette'a i 5 ml 1% roztworu KCN dają prawidłowe wyniki, w razie natomiast nie zastosowania soli Seignette'a już 25-krotna ilość Fe³⁺ dawała zupełnie błędne wyniki, przy czym ditizon ulegał utlenianiu. Przy znacznie większej ilości Fe, 500-krotnej w stosunku do Pb, użyta wyżej ilość soli Seignette'a okazała się niewystarczająca i otrzymano niewłaściwe rezultaty. Przeciwdziałać szkodliwemu wpływowi Fe³⁺ należy stosując środki redukujące oraz kompleksujące w odpowiednich ilościach.

Cu²⁺ wywołuje również utlenianie ditizonu. Ujemne działanie soli miedziowych usuwa się stosując środki redukujące oraz kompleksujące miedź za pomocą odpowiedniej ilości cyjanków.

Działanie przeszkadzające anionów może być różnorodne i polega na hamowaniu szybkości ekstrakcji lub powstawaniu nierozpuszczalnych związków. PO₄³⁻ wywiera podwójny ujemny wpływ na oznaczanie Pb, powodując obniżenie wyników. Z jednej strony wywołuje hamowanie procesów ekstrakcji, z drugiej — wytrącanie się nierozpuszczalnych fosforanów np. Ca i Mg oraz adsorpcję Pb. Działanie

powyższe może być skompensowane przez podwyższenie pH oraz dodanie winianów lub cytrynianów. Ze względu na częste występowanie fosforanów w ściekach i konieczność wyeliminowania ujemnego ich wpływu podjęliśmy badania nad ilościowym ujęciem tego zagadnienia. Przebadane przez nas ilości fosforanów wahały się od 0,1 do 100 mg PO_4 w próbie. Tabela II ilustruje uzyskane wyniki.

Ujemny wpływ fosforanów jest bardzo duży i zaznacza się już od 0,1 mg PO_4^{3-} wobec 0,01 mg Pb. Jednak dodanie odpowiedniej ilości soli Seignette'a (5 ml 20% roztworu) pozwala wyeliminować to działanie nawet w obecności 100 mg PO_4^{3-} .

SO_4^{2-} obecny jako składnik ścieków lub wprowadzony w procesie mineralizacji kwasem siarkowym powoduje wytrącanie się PbSO_4 . Należy go rozpuścić na gorąco w octanie amonu w kolbie Kjeldahla i po korekcie pH wykonać oznaczenie. SiO_2 — utrudnia jako koloid ekstrakcję Pb^{2+} , celowe jest odsączenie SiO_2 lub odparowanie z HF.

CN^- w zbyt dużych ilościach wpływa hamująco na przebieg ekstrakcji.

Wpływ ilości użytych odczynników.

Ilość związków kompleksujących wywiera bardzo duży wpływ na wynik oznaczania Pb. Zbyt duża zawartość tych substancji działa hamująco na przebieg ekstrakcji, zbyt mała, niewystarczająca do związania metali przeszkadzających, może spowodować zakłócenie w przebiegu reakcji oraz pozorne podwyższenie wyników.

W toku pracy niniejszej wykonano szereg doświadczeń ze zmienną ilością poszczególnych odczynników, celem ustalenia optymalnej ich dawki.

Wykonanie oznaczenia.

Zmineralizowaną próbę ścieków, wolną od zawiesin, po uprzednim zredukowaniu substancji utleniających (5 ml 5% Na_2SO_3), przenieść ilościowo do kolby miarowej na 100—250 ml i odpipetować do cylindra miarowego na 100 ml z korkiem doszlifowanym taką ilość próby, by zawartość w niej ołowiu nie przekraczała 0,02 mg. Następnie dodać 5 ml roztworu soli Seignette'a (lub 5 ml roztworu cytrynianu sodu) oraz 0,2 ml błękitu tymolowego i doprowadzić zabarwienie próby za pomocą amoniaku do wyraźnie niebieskiego koloru identycznego jak wzorców. Z kolei dodać 5 ml cyjanku potasowego wymieszać, 2 ml $\text{H}_2\text{Dz}/\text{CHCl}_3$ oraz 5 ml chloroformu (z biurety) i dopełnić zawartość cylindra wodą redest. do objętości 50 ml lub więcej, zależnie od ilości ścieków wziętych do oznaczania, przy czym objętość wzorców musi być taka sama. Ekstrahować ołów, energicznie wstrząsając ciecz, w ciągu 1 minuty. Ostateczne pH prób badanych i wzorców powinno mieścić się w zakresie od 9,6 do 10,2. Pożądana jest jego kontrola za pomocą potencjometru. Otrzymane zabarwienie próby badanej i równolegle przygotowanej kontrolnej porównać wizualnie z równocześnie przygotowaną skalą wzorców. Unikać działania silnego światła. W przypadku ścieków bardzo stężonych lub o dużej zawartości substancji przeszkadzających wykonać podwójną ekstrakcję. W tym celu zakwasić pierwszy ekstrakt (obydwie fazy) rozcieńczonym kwasem azotowym, próbę dobrze wymieszać, a następnie, po odrzuceniu warstwy rozpuszczalnika, zalkalizować ponownie

i postępować jak wyżej. Zawartość ołowiu podać w mg/l ścieków i obliczyć wg wzoru: $X = \frac{a \cdot 1000}{V}$ mg/l Pb; w którym: $a \approx$ ilość mg ołowiu w badanej próbie odczytana ze skali wzorców; $V \approx$ ilość ścieków wzięta do oznaczenia, przeliczona na objętość wyjściowych ścieków surowych.

Przygotowanie skali wzorców

Zgodnie z przeprowadzonymi badaniami nad skalą wzorców oraz ustaleniem optymalnego jej zakresu, należy przygotować wzorce w sposób następujący: do 6 cylindrów dodać kolejno 0,—0,5—1,0—2,0—3,0 i 4,0 ml wzorcowego roztworu ołowiu, co odpowiada zawartości 0—0,0025—0,005—0,01—0,015—i 0,020 mg Pb w próbie i po zalkalizowaniu cieczy amoniakiem postępować jak przy wykonaniu oznaczenia.* Skala zachowuje trwałość w ciągu jednego dnia. Poza ustaleniem zakresu skali sprawdzono jeszcze przydatność CCl_4 do jej sporządzania. Otrzymano wzorce wyraźnie zróżnicowane, lecz o innym odcieniu niż z chloroformem (od barwy morelowo-różowej do czerwonej). Ponadto stwierdzono znaczną zależność zabarwienia skali od pH oraz obecności elektrolitów. W naszych doświadczeniach dodanie np. octanu amonu powodowało obniżenie intensywności zabarwienia i wymagało korekty pH.

3. METODY MIARECZKOWE I WAGOWE, STOSOWANE DO OZNACZANIA WIĘKSZYCH IŁOŚCI OŁOWIU W ŚCIEKACH

W drugiej części pracy, mającej za zadanie opracowanie najlepszej metody oznaczania większych ilości ołowiu w ściekach, przeanalizowane zostały metody opisane niżej.

1. W dążeniu do przystosowania nowszych metod analitycznych do naszych celów — przestudiowane zostało piśmiennictwo, dotyczące oznaczania ołowiu za pomocą wersenianu sodu (30 — 35). Autorzy polecają różne warianty oznaczania wersenianem sodu jednych metali ciężkich w obecności innych, maskowanych przez KCN lub w inny sposób, albo na odwrót — strącenie oznaczanego metalu innym odczynnikiem, np. ołowiu jako PbS , w obecności innych metali, maskowanych wersenianem. Metody te niewątpliwie przydatne przy badaniu stopów metalicznych, nie nadają się jednak do analizy ścieków, względnie wymagałyby dłuższych badań nad przystosowaniem ich do tego celu.

2. Ditiżoniany są związkami o stałych wzorach stechiometrycznych, nie mogą być jednak wykorzystane do analizy wagowej z powodu ich skłonności do wybuchowego rozkładu przy ogrzewaniu w postaci suchej.

3. Metody oznaczania ołowiu w postaci chromianu (PbCrO_4) zostały sprawdzone przez nas w kilku wariantach. Niektórzy autorzy (24) zalecają je jako rzekomo lepsze od klasycznej metody oznaczania ołowiu w postaci PbSO_4 . Metoda chromianowa polega na wstępnym strąceniu siarczanu ołowiu, rozpuszczeniu go w zakwaszonym roztworze octanu amonu oraz strąceniu żółtego osadu chromianu ołowiu

* UWAGA: Skalę wzorców można podwyższyć do zawartości 0,05 mg Pb w próbie, jednak wartości $> 0,02$ mg Pb nie będą zbyt dokładne.

nasyconym roztworem dwuchromianu potasu. Wydzielony chromian ołowiu odsąca się przez tygiel z dnem porowatym, przemywa i suszy w temp. 120° do stałej wagi.

4. Sposób miareczkowy polega na strąceniu chromianu ołowiu jw. i rozpuszczeniu go w roztworze nasyconego chlorku sodowego, zakwaszonego kwasem solnym. Otrzymany roztwór zadaje się jodkiem potasu i odmiareczkuje wydzielony jod 0,1n roztworem tiosiarczanu sodu. Sprawdzono obydwie metody kilkakrotnie, jednak uzyskiwane wyniki były zawsze znacznie większe (o 20—30%) od rzeczywistych. Otrzymywanie wyższych rezultatów należy tłumaczyć wg *Struszyńskiego* tym, że chromian ołowiu adsorbuje zazwyczaj pewne ilości dwuchromianu potasu jakoby proporcjonalnie do ilości oznaczanego $PbCrO_4$ i warunków strącania. Dlatego autor poleca stosować do przeliczeń na ołów, empirycznie ustalony mnożnik, niższy od teoretycznego. W warunkach naszych doświadczeń wyniki były jednak o tyle za wysokie, że uważano za niewłaściwe wprowadzanie tak dużej poprawki do przeliczeń.

5. *W. Hoffmann* (36) podaje metodę strącania chromianu ołowiu za pomocą roztworu azotanu chromowego $Cr(NO_3)_3$, w obecności bromianu potasu. Wydzielony $PbCrO_4$ odsąca się przez tygiel Schotta i suszy w temp. 120° do stałej wagi. Metoda ta, sprawdzona przez nas kilkakrotnie, dawała jednak wyniki nieproporcjonalnie niskie, gdyż strącanie chromianu w opisanych warunkach nie zachodziło ilościowo.

6. W wyniku przeprowadzenia porównawczych badań nad różnymi metodami stwierdziłyśmy, że najlepsze rezultaty można uzyskać klasyczną siarczanową metodą wagową. Metoda ta jest prosta i ogólnie znana. Wytrącanie się $PbSO_4$ następuje już przy mineralizacji ścieków za pomocą HNO_3 i H_2SO_4 . Po spaleniu części organicznych i usunięciu tlenków azotu przez kilkakrotne wygotowanie z wodą dest. rozcieńczano zmineralizowaną próbę ścieków ok. 20 ml wody destylowanej i pozostawiano do opadnięcia osadu $PbSO_4$, który następnie przenoszono ilościowo do zważonego tygla porcelanowego z dnem porowatym, przemywano, suszono i wyprażano do stałej wagi w temp. ok. 400—500°. Uzyskiwano rezultaty powtarzające się z błędem do ok. 5%. Porównawcze wyniki badań, orzymane przy stosowaniu wyżej omówionych metod, zestawiono w Tabeli III.

WNIOSKI

Przeprowadzono badania porównawcze nad różnymi metodami oznaczania ołowiu w ściekach.

1. Do oznaczania małych ilości (do 0,02 mg Pb w próbce) zaproponowano zmodyfikowaną metodę ditizonową-dwubarwną.

2. Przebadano różne sposoby mineralizacji ścieków. Metodę z HNO_3 i $HClO_4$ uznano za najlepszą dla metody ditizonowej, z HNO_3 i H_2SO_4 — dla metody siarczanowej.

3. Przebadano działanie różnych reduktorów, uznając siarczyny sodowe za najlepsze.

4. Opracowano różne metody oczyszczania odczynników, a zwłaszcza amoniaku.

5. Wyznaczono optymalny zakres pH dla ekstrakcji ołowiu w ściekach.

6. Ustalono mechanizm działania, zakres wpływu oraz sposoby usuwa-

nia niektórych czynników przeszkadzających ze szczególnym uwzględnieniem żelaza, fosforanów i cyjanków.

7. Ustalono zakres skali oraz wpływ pH i octanu amonu na zabarwienie wzorców.

8. Określono optymalne ilości odczynników dla przebiegu reakcji.

9. Przeprowadzono badania porównawcze nad oznaczaniem większych ilości ołowiu w ściekach za pomocą metod miareczkowych i wagowych, proponując klasyczną metodę siarczanową jako najlepszą.

V. Дожаньска, X. Чарнодолова

ИССЛЕДОВАНИЯ НАД ОПРЕДЕЛЕНИЕМ СВИНЦА В СТОЧНЫХ ВОДАХ

Содержание

Проделаны сравнительные исследования относительно различных методов определения свинца в сточных водах.

1. Для определения незначительных количеств свинца (до 0,02 мг в пробе) предлагают модифицированный двухцветный д.тизоновый метод.

2. Из различных методов минерализации сточных вод — метод с азотной и хлорной кислотами пригоден для определения свинца дитизоновым методом и азотной и серной кислотами для сернистого метода.

3. Проделаны были исследования над редуцирующими препаратами и установлено что самый лучший это сернистокислый натрий.

4. Разработано различные методы для очистки реагентов, особенно очистки аммиака.

5. Проделано сравнительные исследования над определением более значительных количеств свинца в сточных водах методом объемным и весовым причем предлагают классический сернистый метод.

W. Dożańska, H. Czarnodolowa

STUDIES ON THE ESTIMATION OF LEAD IN WASTES SEWAGE AND INDUSTRIAL

Summary

Comparative studies were carried out on the various methods of estimation of lead.

1. For the estimation of small amounts (up to 0.02 mg Pb in a sample) a modified dithizone mixed-color method was proposed.

2. Various ways of mineralization of sewage were investigated. The method employing HNO_3 and HClO_4 was considered the best for dithizone method with HNO_3 and H_2SO_4 — for sulphate method.

3. The action of various reductors was examined. Sodium sulphite was considered the best.

4. Various methods of refining reagents were elaborated, particularly ammonia.

5. Determination of large amounts of lead by volumetric and gravimetric methods were carried out. It was found that sulphate method ist the best.

PIŚMIENNICTWO

1. *Sierp F.*: Gewerbliche und industrielle Abwässer, Berlin 1953. — 2. *Schilling-Siengalewicz S.*: Toksykologia, Warszawa, 1952. — 3. *Tompsett S.*: Analyst, 81,

330, 1956. — 4. *Klein L.*: Aspects of River Pollution, London, 1957. — 5. *Miterew G.*: Sanitarnaja ochrana wodojomow ot zagraznienja promyszlennymi stocznymi wodami, Moskwa, 1954. — 6. *Babko A., Pilipienko A.*: Analiza kolorymetryczna 277, Warszawa, 1955. — 7. *Buczowska Z.*: Gaz, Woda i Technika Sanitarna, 24, 99, 1950. — 8. *Butts P., Gahler A., Mellon M.*: Sewage and Ind. Wastes, 22, 1543, 1950. — 9. *Christie A., Kerr J., Knowles G., Lowden G.*: Analyst, 82, 336, 1957. — 10. *Flagg J.*: Organic Reagents Used in Gravimetric and Volumetric Analysis, New York, 1948.

11. *Hermanowicz W., Obuchowska I.*: Przemysł Chemiczny, 11, 649, 1950. — 12. *Hermanowicz W., Sikorowska C.*: Gaz, Woda i Technika Sanitarna, 29, 360, 1955. — 13. *Isaak P.*: The Treatment of Trade Wastes Water and the Prevention of River Pollution. London 1957. — 14. *Iwantscheff G.*: Das Dithizon und seine Anwendung in der Mikro- und Spurenanalyse, Weinheim 1958. — 15. *Just J., Hermanowicz W.*: Fizyczne i chemiczne badanie wody do picia i potrzeb gospodarczych, Warszawa 1955. — 16. *Łurie J., Rybnikowa A.*: Metody analizy chemicznej ścieków przemysłowych, 111, Warszawa 1955. — 17. *Marczenko Z.*: Chemia analityczna, 2, 393, 1957. — 18. *Moore V. J.*: Analyst, 81, 553, 1956. — 19. Methods of Chemical Analysis as Applied to Sewage and Sewage Effluents, 80, London, 1956. — 20. Recommended Methods for the Analysis of Trade Effluents, Analyst, 81, 607, 1956.

21. *Riehl M.*: Sewage Works Journal, 20, 629, 1948. — 22. *Sandell E. B.*: Colorimetric Determination of Traces of Metals, New York 1959. — 23. Standard Methods for the Examination of Water, Sewage and Industrial Wastes, N. York 1955. — 24. *Struszyński M.*: Analiza ilościowa i techniczna 2, 27, Warszawa 1954. — 25. *Gad G.*: Gas und Wasserfach, 79, 105, 1936. — 26. *Gage J.*: Analyst, 80, 789, 1955. — 82, 453, 1957. — 27. *Fischer H., Leopoldi G.*: Angew. Chem., 47, 90, 1934. — 28. *Johnson E. J., Polhill R. D.*: Analyst, 80, 364, 1955. — 29. *Kenney F., Kurtz R.*: Anal. Chem., 28, 1206, 1956. — 30. *Pribil R.*: Zeitschr. f. Anal. Chemie, 135, 359, 1952.

31. *Hahn P. L.*: Zeitschr. f. Anal. Chemie, 134, 152, 1952. — 32. *Flaschka H., Huditz F.*: Zeitschr. f. Anal. Chemie, 137, 172, 1952/3. — 33. *Flaschka H.*: j. w. 137, 107, 1952. — 34. *Flaschka H., Jakoblewich:* j. w. 134, 36, 1952. — 25. *Willson A. E.*: Anal. Chem., 22, 1571, 1950. — 36. *Hoffman W. H., Brandt W. W.*: Anal. Chem., 28, 1487, 1956.