

# PRZYCZYNY BŁĘDÓW W ANALIZIE ZANIECZYSZCZEŃ

Elżbieta Bezak-Mazur

Bezak-Mazur E., 1993: *Przyczyny błędów w analizie zanieczyszczeń (The causes of errors in pollution analysis)*. Monitoring Środowiska Regionu Świętokrzyskiego, nr 1, s. 75—77. Kieleckie Towarzystwo Naukowe. Kielce.

**Zarys treści:** Na kilku wybranych przykładach (pomiar pH, oznaczanie chemicznego zapotrzebowania tlenu, mineralizacja próbek) przedstawiono złożoność problemów analitycznych w analizie zanieczyszczeń.

Elżbieta Bezak-Mazur, Instytut Chemii, Wyższa Szkoła Pedagogiczna, ul. Chęcińska 5, 25-020 Kielce.

## 1. WPROWADZENIE

Rozwiązywanie problemów zanieczyszczenia środowiska jest zawsze związane z fizykochemiczną analizą różnych próbek. Wyniki analiz są konieczne do oceny stanu środowiska, do oceny emisji zanieczyszczeń i do oceny skuteczności stosowanych sposobów oczyszczania. Bez analiz chemicznych nie istnieje kontrola jakościowa naturalnych składników środowiska, jak również produktów rolniczych i przemysłowych. Analizy chemiczne są pierwszym etapem projektów inwestycji w zakresie ochrony środowiska.

Wielu ludzi, w tym także chemików, sądzi że wykonanie analizy jest prostym zadaniem. Wystarczy przeczytać odpowiedni przepis, normę i postępując zgodnie z instrukcją uzyskać wiarygodny wynik. Ta wiara jest często odwrotnie proporcjonalna do wiedzy analitycznej. W rzeczywistości uzyskanie wiarygodnych wyników jest często bardzo trudne i zależy od wielu czynników. Zaprezentowane poniżej przykłady zilustrują ten problem.

## 2. POMIAR pH

Pomiary pH, czynność prawie że banalna, są wykonywane np. w analizie zanieczyszczeń wód i opadów. Zgodnie z normą [PN-74, C-04540/02] pomiar pH sprowadza się do pomiaru siły elektromotorycznej odpowiedniego ogniwa. Przy pomiarze pH dosyć często mamy do czynienia ze swoją niestabilnością odczytów pehametru. W miarę wydłużania czasu pomiaru odczyty zmieniają się (tab. 1), [Polakiewicz 1992]. Najbardziej prawdopodobną przyczyną takiego zachowania się pehametru jest niska przewodność analizowanych próbek, szczególnie typowa dla wód bardzo słabo zmineralizowanych. Polskie normy, przy przewodno-

Tab. 1. Zmiany odczytu pH w zależności od czasu pomiaru

Czas [min]	pH wody deszczowej	pH wody rzecznej
1	5,81	4,70
2	5,06	4,65
3	4,82	4,69
4	4,62	4,73
5	4,51	4,75
6	4,44	4,78
10	4,40	4,84
20	4,38	4,99
30	4,36	5,19

ści wody poniżej  $10 \mu\text{S}$ , zalecają [(PN-74, C-04540/01, PN-80, C-04540/07)] pomiar pH w strumieniu wody o przepływie  $0,5 \text{ dm}^3/\text{min.}$ , co wymaga około  $15 \text{ dm}^3$  wody na sam pomiar pH. Natomiast Polakiewicz [1992] proponuje dodanie do próbki elektrolitu — roztworu chlorku potasowego, który zwiększy jej przewodność. Inną przyczyną niestabilności pehametru może być wpływ dwutlenku węgla, istotny zwłaszcza przy dłuższym czasie pomiaru, a tym samym dłuższej ekspozycji próbki na wpływ czynników atmosferycznych. Wpływ ten eliminuje się przez pomiar pH w zamkniętym naczyniu. Nie bez znaczenia na stabilność pomiaru pozostaje sposób osuszania elektrod. Wycieranie bibułą [PN 74, C-04540/02] jest równoznaczne z elektryzowaniem powierzchni i może powodować dryf odczytu. Lepiej elektrody opłukać wodą, której pH będzie mierzone.

## 3. OZNACZANIE CHEMICZNEGO ZAPOTRZEBOWANIA TLENU ChZT METODĄ DWUCHROMIANOWĄ

Oznaczanie chemicznego zapotrzebowania tlenu metodą dwuchromianową, traktowane jako sumaryczny wskaź-

nik zanieczyszczeń wód i ścieków, jest wykonywane, między innymi, podczas kontroli urządzeń oczyszczalni.

Procedura oznaczania zgodna z Polską Normą [PN-74, C-04578/03] sprowadza się do utleniania zanieczyszczeń (związków organicznych i nieorganicznych) mieszaniną dwuchromianu potasowego i kwasu siarkowego. Obowiązująca norma [(PN-81, C-04578/05)] zaleca dostosowanie objętości analizowanego ścieku i ilości dodanego kwasu do oczekiwanej wartości ChZT. W ten sposób stężenie kwasu w mieszaninie reakcyjnej jest utrzymane na stałym poziomie, równym 10,3 mola. Stałość stężenia kwasu zapewnia stałą temperaturę utleniania. Natomiast drugi ze składników mieszaniny utleniającej, tj. roztwór dwuchromianu potasowego stosowany jest jako roztwór 0,25 lub 0,025 normalny. Zaleca się dodanie 10 cm<sup>3</sup> roztworu dwuchromianu, bez względu na oczekiwany zakres wartości ChZT. W rezultacie stężenie dwuchromianu w mieszaninie reakcyjnej jest różne w zależności od oczekiwanego zakresu wartości ChZT (tab. 2), [Polakiewicz 1992]. Różny będzie także potencjał redox w mieszaninie reakcyjnej. W efekcie takiego postępowania należy liczyć się ze zróżnicowaniem wyników analizy, w zależności od stopnia zanieczyszczenia ścieku. Różnice w wartościach ChZT, uzyskane przy użyciu 0,25 N i 0,025 N roztworu dwuchromianu, sięgają przedziału 5–50%. Jeśli wynik analizy — wartość ChZT — ma być dowodem na zajście procesów oczyszczania ścieku, to wynik uzyskany

ne dane uzyskuje się tylko wówczas, gdy objętość i stężenie roztworu dwuchromianu będą ustalone w zależności od oczekiwanego przedziału wartości ChZT, co pozwoli na utrzymanie stałego potencjału redox w mieszaninie reakcyjnej. Taką procedurę postępowania zalecają normy USA [Standard Methods ...1989] i niemieckie [Bestimmung...1980].

#### 4. MINERALIZACJA PRÓBEK

Mineralizacja próbek staje się bardzo istotnym problemem, np. przy analizie metali występujących w mikroilościach. Najogólniej mówiąc, podczas mineralizacji następuje rozłożenie organicznych zanieczyszczeń do dwutlenku węgla i wody, a analizowane metale, po mineralizacji, występują w postaci prostych nieorganicznych soli, najczęściej azotanowych. W ten sposób unika się wpływu konkurujących ligandów, np. kwasów humusowych, na dalszą analityczną obróbkę próbki. Polskie Normy [PN-81, C-04570/01] zalecają dwie procedury: mineralizację na sucho (gdy ChZT wynosi 20–60 mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>) i mineralizację na mokro (przy wartościach ChZT powyżej 60 mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>). W pierwszym przypadku czynnikiem utleniającym jest spalanie w temperaturze 550°C, w drugim — działanie kwasu siarkowego i nadchlorowego. Kwas siarkowy jest najpopularniejszym czynnikiem mineralizującym. Ługowska i Rubel [1985] używają go jako składnika mieszaniny do mineralizacji próbek ścieków przed oznaczeniem rtęci. Skład mieszaniny i sposób redukcji nadmiaru utleniacza wpływa na straty podczas mineralizacji (tab. 3). Obecność nadmanganianu (sposób II, III w tabeli 3), który utlenia zanieczyszczające ścieki jodki i chlorki, powoduje straty podczas mineralizacji.

Oprócz mineralizacji „kwaśnej”, w literaturze spotyka się inne sposoby. Eliminują one stosowanie, dosyć uciążliwych w praktyce laboratoryjnej, operacji z ogrzewaniem stężonych kwasów. Rigin i współautorzy [1988] proponują mineralizację z zastosowaniem ozonolizy, fotolizy lub obu procesów łącznie. Wpływ sposobu mineralizacji na wyniki analizy metali ilustruje tabela 4. Autorzy rekomendują katalityczną (w obecności związków Ce<sup>4+</sup>) ozonolizę

Tab. 2. Objętości i stężenia reagentów przy oznaczaniu ChZT metodą dwuchromianową

Przewidywany zakres wartości ChZT [mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup> ]	Objętość próbki [cm <sup>3</sup> ]	Objętość H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [cm <sup>3</sup> ]	Stężenie K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> [N]	
			Wprowadzony roztwór	Mieszanina reakcyjna
10 — 30	50	80	0,0250	0,0018
30 — 70	20	40	0,0250	0,036
50 — 140	10	27	0,0250	0,053
110 — 280	50	80	0,2500	0,0179
250 — 700*	20	40	0,2500	0,0357

\* Próbkę należy rozcieńczyć.

w sposób opisany powyżej prowadzi do mylnych wniosków odnośnie zastosowanej technologii oczyszczania. Wiarygod-

Tab. 3. Wpływ mineralizacji na wynik oznaczenia rtęci

Sposób mineralizacji	Oznaczenie potencjometryczne z kwasem rubeanowym				Oznaczenie spektrofotometryczne z ditizonem			
	wprowadzono µg Hg	ilość oznaczeń	oznaczono µg Hg	błąd procentowy	wprowadzono µg Hg	ilość oznaczeń	oznaczono µg Hg	błąd procentowy
I 3 cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + KMnO <sub>4</sub> (do trwałego zabarwienia) i po 2 h ogrzewania w 120–130°C redukcja utleniacza siarczanem hydroksyloaminy	30,0	2	30,0	0	3,0	2	3,00	0
II 3 cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 3 cm <sup>3</sup> HNO <sub>3</sub> st., a dalej jak w I	30,0	2	30,0	0	3,0	2	2,98	-0,7
III 3 cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + KMnO <sub>4</sub> , po 2 h ogrzewania (120–130°C) rozkład utleniacza 30% roztworem H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , a później 30 min ogrzewanie (rozłożenie H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	30,0	3	29,7	-1,0	3,0	2	3,01	+0,3
IV 3 cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 3 cm <sup>3</sup> HNO <sub>3</sub> st., KMnO <sub>4</sub> , a po 2 h ogrzewania rozkład KMnO <sub>4</sub> przy pomocy 30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	30,0	2	30,0	0	3,0	2	3,00	0

i fotolizę. Zastosowanie obu tych procesów łącznie pozwala na całkowite oznaczenie metali. Analiza metali w ściekach bez mineralizacji (rubryka I w tabeli 4) daje bardzo zaniżone wyniki, w niektórych przypadkach nawet o 50%.

## SUMMARY

Tab. 4. Wpływ sposobu mineralizacji próbek na oznaczenie metali metodą AAS (n=4, P=0,95)

Metal [mg/dm <sup>3</sup> ]	Bez mineralizacji	6 h fotolizy	6 h ozonolizy	30 min katalitycznej ozonolizo-fotolizy
Ag	62 ± 5	90 ± 5	76 ± 7	98 ± 4
As	60 ± 7	82 ± 6	73 ± 8	93 ± 6
Cd	73 ± 4	85 ± 4	85 ± 7	102 ± 4
Co	69 ± 5	91 ± 5	83 ± 8	102 ± 4
Cr	62 ± 6	88 ± 5	75 ± 8	96 ± 5
Cu	64 ± 4	96 ± 6	90 ± 11	107 ± 5
Fe	67 ± 7	85 ± 4	85 ± 9	103 ± 5
Hg	71 ± 8	75 ± 8	60 ± 12	89 ± 8
Mn	75 ± 4	93 ± 5	88 ± 6	93 ± 4
Ni	70 ± 5	90 ± 4	90 ± 9	96 ± 6
Pb	65 ± 6	85 ± 7	77 ± 6	97 ± 5
Sb	91 ± 7	80 ± 6	75 ± 9	88 ± 7
Se	63 ± 8	80 ± 8	55 ± 15	85 ± 9
Tl	66 ± 5	99 ± 6	90 ± 6	105 ± 6
Zn	69 ± 4	95 ± 7	95 ± 8	103 ± 5

The complexity of pollution analysis is presented by a few selected examples (pH measurement, determination of the chemical demand for oxygen, sample mineralisation).

## 5. PODSUMOWANIE

Omówione powyżej przykłady wykazują jak zróżnicowanym problemem analitycznym jest analiza zanieczyszczeń. Przy wykonywaniu analiz próbkę należy traktować jako bardzo złożoną mieszaninę, w której należy przewidzieć, w oparciu o wiedzę chemiczną, prawdopodobne interakcje między poszczególnymi składnikami i tak przeprowadzić analizę, aby ich uniknąć.

## 6. LITERATURA

- BESTIMMUNG des Chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) DIN 38409 Teil 4, Vom Wasser 1980, 54, 341.
- ŁUGOWSKA M., RUBEL S., 1985: *Badania porównawcze nad oznaczaniem rtęci w ściekach przemysłowych metodami — potencjometryczną, spektrofotometryczną i absorpcyjnej spektrometrii atomowej*. Chemia Analityczna 30/1:77-91.
- PN-74, C-04540/01. Badania wartości pH, kwasowości i zasadowości ścieków i wód o przewodności właściwej poniżej 10  $\mu$ S metodą elektrometryczną.
- PN-74, C-04540/02. Badania wartości pH, kwasowości i zasadowości.
- PN-74, C-04578/03. Oznaczanie ChZT metodą dwuchromianową.
- PN-80, C-04540/07. Badanie wartości pH, kwasowości i zasadowości. Oznaczanie wartości pH wód o przewodności elektrolitycznej mniejszej niż 10  $\mu$ S metodą elektrometryczną.
- PN-81, C-04570/01 Badania zawartości metali metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej.
- PN-81, C-04578/05. Oznaczanie ChZT z zastosowaniem rozcieńczeń.
- POLAKIEWICZ T., 1992: *Practical Limits of Some Standard Chemical Analyses in Pollution Control*. Polish Journal of Environmental Studies 1/1:21-26.
- RIGIN V.I., KACZINS.V., NAUMOVA M.N., 1988: *Unifikacija podgotovki probe pri koncentririvanii mikroelementov v analizie powierzchniostnykh vod*. Zhurnal Analiticheskoi Khimii 43/5:814-818.
- STANDARD Methods for the examination of Water and Wastewater, Washington 1989, 5.