

Strona czasopisma: <http://analit.agh.edu.pl/>

Badanie zawartości chromu w wodzie i złożu filtracyjnym pobranych z zakładu uzdatniania wody Raba w Dobczycach

Determination the content of chromium in water and filter bed from the water treatment plant Raba in Dobczyce

Malwina Bagnicka, Ewelina Bartyzel, Urszula Kosior

AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Polska

ABSTRAKT: W niniejszej pracy zbadano zawartość chromu w wodzie surowej pochodzącej ze zbiornika wodnego w Dobczycach oraz w wodzie przefiltrowanej i uzdatnionej z zakładu uzdatniania wody Raba w Dobczycach. Celem eksperymentu było również określenie zawartości chromu w złożu wykorzystywanym podczas procesu filtracji wody. Analizę ilościową wykonano za pomocą dwóch metod: atomowej spektrometrii absorpcyjnej (ASA) oraz spektrofotometrii UV/Vis. Pierwsza metoda została zastosowana do obliczenia ogólnego stężenia chromu w próbkach natomiast druga umożliwiła zbadanie zawartości chromu (VI).

ABSTRACT: For the purposes of this thesis the content of chromium in raw water from Dobczyce lake as well as in filtered and treated water from water treatment plant – Raba localized in Dobczyce, has been investigated. The another purpose of this experiment was to determine the content of chromium in the filter bed used during the process of water filtration. The quantitative analysis had been performed by two methods: Atomic Absorption Spectrometry (ASA) and UV/Vis spectroscopy. The first method has been applied for determination of total concentration of chromium in the specimens whereas the second one enabled us to study the concentration of chromium (VI).

Słowa kluczowe: chrom, analiza specjacyjna, Raba, spektrofotometria UV/VIS, absorpcyjna spektrometria atomowa

1. Wstęp

1.1. Zakład uzdatniania wody Raba w Dobczycach

Zakład uzdatniania wody Raba w Dobczycach położony jest niedaleko Krakowa w województwie Małopolskim. Zbiornik zaporowy na Rabie powstał w 1986 roku, ponieważ zdano sobie sprawę, że zakłady istniejące w Krakowie nie będą w stanie sprostać coraz większemu zapotrzebowaniu miasta na wodę. Obecnie ponad połowa wody dostarczanej do Krakowa pochodzi właśnie z tego miejsca, zatem można powiedzieć, że jest to podstawowy zakład zasilający krakowskie gospodarstwa [1].

Proces technologiczny uzdatniania wody stosowany w Zakładzie Uzdatniania Wody w Dobczycach składa się z kilku etapów. Woda pobierana jest z odpowiedniego poziomu czerpania, w zależności od aktualnej czystości wody na poszczególnych poziomach. Pierwszym etapem uzdatniania jest ozonowanie. Następnie woda poddawana jest koagulacji, sedymentacji i filtracji, do której wykorzystuje się filtry piaskowo – antracytowe. Ostatnim elementem jest dwuetapowa dezynfekcja, która polega na zastosowaniu promieniowania UV, a następnie podchlorynu sodu otrzymanego w zakładzie z chlorku sodu [2].

Uzdatniona woda poddawana jest szeregowi badań. Sprawdzane są m. in. barwa, mętność, odczyn, przewodność elektryczna właściwa, oraz zawartość takich pierwiastków jak chrom, wapń, magnez czy mangan [3].

1.2. Chrom

Chrom jest zaliczany do grupy metali ciężkich. W postaci stałej charakteryzuje się srebrzystobiałym kolorem i wysoką twardością. Jest dobrym przewodnikiem ciepła i elektryczności. W wyniku kontaktu z tlenem atmosferycznym na jego powierzchni powstaje pasywna warstwa tlenku chromu (III), która stanowi ochronę przed korozją. Chrom może występować w środowisku naturalnym na różnych stopniach utlenienia (od +1 do +6), tworząc barwne związki. Obecność chromu w wodach spowodowana jest kontaktem ze ściekami, które zawierają związki chromu. Związki chromu (I, IV i V) w roztworach wodnych są nietrwałe, najtrwalszy jest chrom na III stopniu utlenienia. Związki, które tworzy chrom (III) mają pozytywny wpływ na funkcjonowanie organizmów żywych. Natomiast związki chromu (VI) są bardzo toksyczne, co wynika głównie z ich silnych właściwości utleniających [4].

Dwie najbardziej rozpowszechnione formy chromu, czyli chrom (III) i chrom (VI) są bioprzyswajalne. Wnikają one do organizmów żywych przez skórę, układ oddechowy lub trawienny powodując zmiany w ich funkcjonowaniu. Chrom (III) występuje głównie w formach nierozpuszczalnych, przez co nie wykazuje szkodliwego oddziaływania na organizm. Co więcej jego obecność jest konieczna do prawidłowego funkcjonowania organizmu. Jest on aktywnym składnikiem tzw. czynnika tolerancji glukozy, a jego niedobór powoduje osłabienie działania insuliny. Odgrywa on także ważną rolę w metabolizmie lipidów, cholesterolu, a w szczególności cukrów. Niestety, szkodliwy jest nadmiar chromu (III), który może gromadzić się w organizmie w postaci związków kompleksowych z kwasami nukleinowymi, które mogą wykazywać właściwości mutagenne. Chrom sześciowartościowy z uwagi na wysoką reaktywność oraz rozpuszczalność jest najbardziej bioprzyswajalny. Jednakże wpływa on niekorzystnie na nasze zdrowie, gdyż związki chromu (VI) są kancerogenne, a także są przyczyną chorób skóry i alergii. Działają szkodliwie na organizm powodując zaburzenia pracy wątroby, układu oddechowego lub układu krążenia. Konsekwencją długotrwałego narażenia na związki chromu są choroby nowotworowe, a najbardziej narażone na nie są górne drogi oddechowe (płuca, jama nosowa, zatoki) [4].

W związku z systematycznie wzrastającym stężeniem chromu w środowisku spowodowanym rozwojem przemysłu (głównie chemicznego i metalurgicznego) wprowadzono przepisy, które ograniczają jego zawartość w wodach pitnych, powierzchniowych i ściekach. Ogólna zawartość chromu nie może przekroczyć 50 µg/l w wodzie przeznaczonej do spożycia. Natomiast dopuszczalne stężenie chromu (VI) wynosi 20 µg/l [4].

2. Metody oznaczania chromu (III) i (VI)

Istnieje wiele metod pozwalających na oznaczanie chromu. Zastosowanie tutaj znajduje metoda atomowej spektrometrii absorpcyjnej, spektrofotometrii UV/VIS, chromatografia czy woltamperometria.

W celu analizy chromu (III) i (VI) wykorzystuje się analizę specjacyjną. Technika ta polega na oznaczeniu zawartości chromu (VI), a następnie utlenieniu jonów chromu (III) do chromu (VI) i zmierzenie całkowitej zawartości chromu. Ilość chromu (III) otrzymuje się przez odjęcie zawartości chromu (VI) od zawartości całkowitej.

2.1. Atomowa spektrometria absorpcyjna (ASA)

Atomowa spektrometria absorpcyjna jest techniką analityczną stosowaną w analizie śladów. Metoda ta wykorzystuje zjawisko absorpcji promieniowania z zakresu UV/VIS (długość fal 190-700nm) przez wolne atomy pierwiastków. Na podstawie liniowej zależności absorbancji od stężenia wzorców wyznacza się stężenie badanej próbki [5].

ASA oparta jest na przejściach elektronów pomiędzy poszczególnymi poziomami energetycznymi. Absorpcja promieniowania nastąpi gdy atom znajdzie się w stanie wzbudzonym. Stan wzbudzony można uzyskać gdy na atom w stanie podstawowym padnie promieniowanie, wtedy elektron musi przejść na wyższy poziom energetyczny [5].

Spektrometr ASA zbudowany jest ze źródła promieniowania, modulatora, atomizera, monochromatora, detektora, wzmacniacza i przetwornika sygnału. Najważniejszym elementem jest atomizer, który ma za zadanie przeprowadzenie próbki w stan plazmy niskotemperaturowej [5].

W zależności od sposobu atomizacji, wyróżnia się:

- technikę płomieniową (FAAS);
- technikę elektrotermiczną (ETAAS);
- technikę wodorkową i zimnych par.

W celu oznaczenia ilościowego konieczne jest wykonanie kalibracji. Kalibrację dokonuje się poprzez sporządzenie serii roztworów wzorcowych, pomiar absorbancji dla tych roztworów, a następnie wykreślenie krzywej kalibracyjnej zależności absorbancji od stężenia oznaczanego pierwiastka [5].

Metoda ASA znajduje zastosowanie zarówno w badaniach biologicznych czy medycznych, jak i w chemii sądowej czy ochronie środowiska.

2.2. Spektrofotometria UV/VIS

Spektrofotometria UV/VIS powszechnie nazywana kolorymetrią jest to metoda wykorzystująca zjawisko pochłaniania (absorpcji) promieniowania elektromagnetycznego w zakresie nadfioletu i widzialnym przez badaną próbkę, w wyniku czego, otrzymywany jest sygnał analityczny (absorbancja). Metoda ta wykorzystuje absorpcję promieniowania przez roztwory barwnych jonów, lub dla większości przypadków, barwnych kompleksów jonów [6].

Pomiar absorpcji w roztworach wykonuje się w odniesieniu do roztworu porównawczego, który znajduje się w identycznej kuwecie jak próbka. Roztworem porównawczym jest rozpuszczalnik, w którym rozpuszczono próbkę. Zastosowanie takiego rozwiązania powoduje, że promieniowanie odbite i rozproszone jest identyczne w obu przypadkach, dlatego można je pominąć. W związku z tym, że natężenie promieniowania w wyniku przejścia przez roztwór odniesienia nie ulega zmianie można przyjąć, że jest ono równe natężeniu padającemu na próbkę [6].

Głównymi elementami budowy spektrofotometru są: źródło promieniowania (lampa wodorowa, ksenonowa, wolframowa, halogenowa), monochromator (pryzmat lub siatka dyfrakcyjna), kuweta, detektor (fotokomórka, fotopowielacz, fotoopornik, fotodioda) oraz układ pomiarowy (galwanometr lub mikroprocesor) [5].

Do ilościowego oznaczenia za pomocą spektrofotometru UV/VIS najczęściej stosuje się metodę krzywej wzorcowej, która graficznie przedstawia zależność absorbancji od stężenia roztworów wzorcowych. Jeżeli otrzymana krzywa jest prostoliniowa to znaczy, że spełnione jest prawo Lamberta-Beera. Przypadek ten umożliwia odczytanie stężenia analitu wprost z krzywej wzorcowej lub wyznaczenie nieznanego stężenia z równania krzywej.

Wykonanie pomiarów w zakresie nadfioletu (UV) i promieniowania widzialnego (VIS) jest proste, a aparatura łatwo dostępna. Stosowane rozpuszczalniki są niedrogie i łatwe do usunięcia. Jednak wyniki otrzymane tą metodą mogą być obciążone dużym błędem, który w przypadku analizy śladów wynosi nawet 30% [6].

3. Część eksperymentalna

3.1. Cel pracy

Celem niniejszej pracy było określenie stężenia chromu (III) oraz chromu (VI) w wodzie surowej pochodzącej z Jeziora Dobczyckiego, w wodzie przefiltrowanej oraz uzdatnionej pobranej z zakładu uzdatniania wody Raba w Dobczycach. Celem było także określenie ilości chromu zawartego w złożu wykorzystywanym do filtracji wody w tymże zakładzie. Do wyznaczenia całkowitego stężenia chromu posłużono się atomową spektrometrią absorpcyjną (ASA), natomiast do określenia stężenia chromu (VI) wykorzystano spektrofotometrię UV/VIS.

3.2. Aparatura i odczynniki

Aparatura:

- Spektrofotometr marki PerkinElmer Lambda XLS,
- Spektrometr ASA marki PerkinElmer 3110,
- Wytrząsarka laboratoryjna Elpan laboratory shaker type 358S,
- Wirówka laboratoryjna model MPW-6.1,
- Waga analityczna,
- Pipeta automatyczna,
- Kolby stożkowe o pojemności 100 ml i 50 ml,
- Probówki,
- Kuwety o grubości 10 mm.

Odczynniki:

- 0,01 M CH_3COOH ,
- Chlorowodorek hydroksyloaminy,
- Roztwór wzorcowy Cr (VI) o stężeniu 0,01 mg/ml,
- 2 M H_2SO_4 ,
- 0,25% r-r difenylokarbazydu (DFK).

3.3. Pobór próbek

Próbki wody oraz antracytu pobrano w zakładzie uzdatniania wody Raba w Dobczycach. Wodę pobierano do szczelnie zamykanych pojemników o objętości 100 ml z trzech różnych miejsc. Pierwszą próbkę stanowiła woda surowa pochodząca z Jeziora Dobczyckiego, drugą – woda po procesie filtracji, a trzecią - woda uzdatniona. Po pobraniu na pojemnikach zanotowano miejsce, datę oraz czas poboru próbek. Warstwę antracytową złoża pobrano bezpośrednio przed procesem filtracji wody.

3.4. Przygotowanie próbek

Materiały do badań przetransportowano do laboratorium. Próbki wody umieszczono w lodówce do momentu przeprowadzenia badań. Złoże włożono do suszarki w celu odparowania wody.

Do określenia zaadsorbowanej ilości chromu w złożu metodami ASA oraz spektrofotometrii UV/VIS, wysuszone złożo poddano ekstrakcji sekwencyjnej. W tym celu na wadze analitycznej odważono kolejno 2 g i 4 g złoża, następnie przeniesiono je do kolb stożkowych i zalano 40 ml 0,01-molowym kwasem octowym. Tak przygotowane roztwory poddano wytrząsaniu z prędkością 100 obr./min przy amplitudzie 5 mm przez 1 godzinę. Po tym czasie roztwory przelano do probówek pozostawiając złożo w kolbach i poddano wirowaniu z prędkością 2000 obr./min przez 5 minut uzyskując nadsącz, który badano na obecność chromu (roztwór A1 i A2). W dalszej kolejności

pozostałości po wirowaniu przeniesiono ilościowo do kolb stożkowych przy użyciu 50 ml roztworu chlorowodoru hydroksyloaminy i także poddano wytrząsaniu, a następnie wirowaniu uzyskując nadsącz, który również badano na obecność chromu (roztwór B1 i B2). Zastosowanie kwasu octowego pozwoliło na wyodrębnienie frakcji gleby łatwo rozpuszczalnej w środowisku kwaśnym (jonowymiennej oraz związanej z węglanami), natomiast zastosowanie hydroksyloaminy pozwoliło na wyodrębnienie frakcji gleby podatnej na redukcję (związanej z tlenkami żelaza i manganu). Poszczególne etapy przygotowywania próbki złoża przedstawiono na Rys.1.



Rys.1 Przygotowanie próbki złoża do badań: 1) wysuszone złożo, 2) etap wytrząsania, 3) etap wirowania.

3.5. Wykonanie pomiaru

3.5.1. ASA

Pomiary rozpoczęto od przygotowania 3 roztworów wzorcowych i zmierzenia ich absorbancji przy długości fali 357,9 nm. Następnie sporządzono krzywą kalibracyjną przedstawiającą zależność absorbancji od stężenia chromu w roztworach wzorcowych. Do określenia całkowitej zawartości chromu w próbce wody surowej, przefiltrowanej i uzdatnionej oraz przygotowanych roztworach A1, A2, B1 i B2, próbki kolejno poddawano badaniu na obecność chromu mierząc ich absorbancję przy długości fali 357,9 nm i wielkości szczeliny monochromatora 0,70 nm. Do analizy zastosowano technikę płomieniową (FAAS).

3.5.2. Spektrofotometria UV/VIS

Podstawą spektrofotometrycznego oznaczania chromu (VI) jest reakcja chromu (VI) z difenylokarbazydem dająca kompleks o fioletowym zabarwieniu. Pomiary rozpoczęto od przygotowania krzywej kalibracyjnej przedstawiającej liniową zależność absorbancji od stężenia chromu w trzech wcześniej przygotowanych roztworach wzorcowych przy długości fali 546 nm. Do określenia zawartości chromu (VI) w pobranych próbkach wody i przygotowanych roztworach A1, A2, B1 i B2 odpipetowano po 20 ml każdego i umieszczono w kolbach o pojemności 50 ml. Następnie do każdej kolby dodano 0,5 ml 4N H₂SO₄ oraz 1 ml 0,25% r-ru DFK, uzupełniono wodą destylowaną do kreski i wymieszano. Gotowe roztwory przelewano do kuwet o grubości 10 mm na wysokość ok. 3/4, które kolejno umieszczano w spektrofotometrze i mierzono ich absorbancję przy długości fali 546 nm.

4. Wyniki i dyskusja

Na podstawie przygotowanych krzywych kalibracyjnych wyznaczono całkowitą zawartość chromu oraz zawartość chromu (VI) w analizowanych próbkach. Z uzyskanych stężeń obliczono zawartość chromu (III). Otrzymane stężenia wraz z odchyleniem standardowym zawarto w tabeli 1.

Tabela 1. Wyniki uzyskane w badanych próbkach zawierających śladowe ilości chromu za pomocą metody ASA oraz spektrofotometrii UV/VIS.

Próbka	Całkowite stężenie chromu \pm SD [μ g/l]	Stężenie chromu (VI)	Stężenie chromu (III)
		\pm SD [μ g/l]	\pm SD [μ g/l]
Woda surowa	0,387 \pm 0,135	-	-
Woda po filtracji	0,146 \pm 0,067	-	-
Woda uzdatniona	-	-	-
A1	1,425 \pm 0,151	-	-
A2	1,536 \pm 0,119	-	-
B1	13,754 \pm 0,333	11,701 \pm 0,944	2,053 \pm 1,001
B2	24,284 \pm 0,463	16,508 \pm 0,472	7,776 \pm 0,661

Na podstawie otrzymanych wyników próbek wody można stwierdzić, że całkowita zawartość chromu w wodzie surowej oraz po filtracji jest śladowa. Natomiast całkowita zawartość chromu w wodzie uzdatnionej we wszystkich próbkach oraz zawartość chromu (VI) w próbkach wody pobranych z zakładu a także próbkach zawierających frakcje po pierwszym etapie ekstrakcji znajdują się poza granicami oznaczalności zastosowanych metod (dla metody ASA - 1μ g/l, a dla metody kolorymetrycznej - 10μ g/l). W wodzie pobranej z zakładu nie można ustalić stopnia specjacji chromu, gdyż wyniki analizy kolorymetrycznej próbek są poniżej granicy oznaczalności metody.

Analizując uzyskane wyniki w roztworach otrzymanych poprzez ekstrakcję sekwencyjną złoża można wywnioskować, że dość duża ilość chromu jest silnie związana ze złożem i nie zostanie z niego usunięta przez wodę podczas filtracji. Pierwiastek ten prawdopodobnie tworzy związki chemiczne z manganem i żelazem obecnymi w złożu. Zawartość chromu na powierzchni złoża, a zatem najslabiej z nim związanego jest niewielka. Najprawdopodobniej chrom ten został zaadsorbowany z wody podczas procesów filtracji.

5. Wnioski

Metoda spektrofotometrii UV/VIS nie jest wystarczająco czuła, aby zbadać stężenie chromu na VI stopniu utlenienia, zatem nie można za jej pomocą określić stopnia specjacji chromu. W celu wyznaczenia tak niewielkich stężeń można posłużyć się metodą o niższej granicy oznaczalności, np. woltamperometrią impulsową różnicową. Porównując uzyskane wyniki z dopuszczalnymi stężeniami chromu w wodzie można stwierdzić, że woda ze zbiornika Raba po uzdatnieniu spełnia wymagania i nadaje się do spożycia. Wynika z nich, że zawartość chromu (VI) jest poniżej dopuszczalnej normy (20μ g/l), w związku z czym ze spożywaniem tej wody nie wiąże się ryzyko uszczerbku na zdrowiu.

Na podstawie otrzymanych wyników można wywnioskować, że chrom znajdujący się na powierzchni złoża i w jego wnętrzu nie powoduje ponownego zanieczyszczenia wody podczas procesu filtracji. Złoże antracytowe jest efektywnym sposobem na zmniejszenie w niej stężenia chromu, o czym świadczą uzyskane wyniki metodą ASA - ilość chromu w wodzie po filtracji jest prawie dwukrotnie mniejsza niż w wodzie surowej.

Literatura

- [1] <http://wodociagi.krakow.pl/zuw-raba/historia-zuw-raba.html> [dostęp 27.10.2017]
- [2] http://wodociagi.krakow.pl/admin/files/Files/aktualnosci/03102014/Nowa_tehnologia_dezynfekcji_wody_w_MPWiK_SA_w_Krakowie_03102014.pdf [dostęp 27.10.2017]
- [3] http://wodociagi.krakow.pl/admin/files/Files/jaka_mam_wode/maj2017/jakowody.pdf [dostęp 27.10.2017]

- [4] A. Puskarewicz, Oddziaływanie związków chromu na biotyczną część środowiska, Zeszyty naukowe politechniki rzeszowskiej 2007, nr 246, str 117-122
- [5] Instrumentalne metody analizy chemicznej, pod red. W.W. Kubiaka, J. Gołasia, skrypt AGH, AKAPIT, Kraków 2005
- [6] https://chemia.ug.edu.pl/sites/default/files/_nodes/strona-chemia/63752/files/uv-vis.pdf [dostęp 27.10.2017]