

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

Woltamperometryczne oznaczanie zawartości metali ciężkich w próbkach wodnych pobranych w pobliżu zakładów ZGH Bolesław

Voltamperometric determination of heavy metals in the water samples collected from area near ZGH Bolesław factory

Małgorzata Cieśla, Angelika Kocłęga, Natalia Szubra

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

ABSTRAKT: W niniejszej pracy oznaczono zawartość metali ciężkich takich jak: kadm, ołów, miedź i cynk w próbkach środowiskowych pobranych ze zbiorników wodnych znajdujących się w pobliżu Zakładów Górniczo-Hutniczych "Bolesław". Celem eksperymentu było oszacowanie wpływu industrializacji na zawartość metali w stawie znajdującego się na terenie zrehabilitowanego wyrobiska piaskowni znajdującego się w Żuradzie oraz ciekę wodnego z kanału odprowadzającego wodę z osadnika odpadów poflotacyjnych. Pomiary dokonano przy wykorzystaniu metody woltamperometrii strippingowej z użyciem elektrody rtęciowej o kontrolowanym wzroście kropli CGMDE. Uzyskane wyniki przedstawiono na woltamperogramach, a następnie porównano je ze sobą ze względu na zawartość poszczególnych jonów metali ciężkich w zależności od miejsca pobrania próbki.

ABSTRACT: That research aim was determination of heavy metals like cadmium, lead, copper and zinc concentrations in the samples collected from the area near ZGH "Bolesław" factory. The another purpose of this experiment was to determine the influence of industrialization on the presence of heavy metals in a pond located in the reclaimed sand pit found in Żurada and the watercourse from the channel discharging water from the post-flotation tailings pond. The measurements were made using stripping voltamperometry using a controlled-growth mercury drop electrode. The results were presented on voltamperograms and compared with each other considering the concentration of individual heavy metal ions in relation to the sampling place.

1. Wstęp

Metale znajdują się między innymi w minerałach, glebie, w zbiornikach wodnych czy w ściekach [1,2]. Do środowiska przedostają się naturalnie bądź na skutek działalności człowieka (górnictwo, rolnictwo, przemysł), co jest bardziej problematyczne [2]. Metale są potrzebne zarówno naturze jak i organizmom żywym do codziennego funkcjonowania zazwyczaj w małych ilościach. Ich większe dawki zazwyczaj są szkodliwe bądź toksyczne [1,2]. Szkodliwe mogą być nie tylko jony metali, ale także inne ich formy specjacyjne [1]. Nie są biodegradowalne, ale mogą zmieniać swoją formę chemiczną, co pozwala im na migracje poprzez różne środowiska [2]. Rzadko zdarza się, aby zanieczyszczenie danego obszaru było spowodowane przez jeden tylko metal, zwykle jest ich kilka [1].

Jony metali znajdujące się w różnych warstwach zbiorników wodnych, mogą zmieniać się w swoją pierwiastkową formę (atom) i sedymentować na dnie [1]. Ich rozpuszczalność w wodzie zależy od pH, zawartości węgla organicznego, twardości wody oraz rozpuszczonych tlenków i siarczków [1]. Z tego względu, w razie zmiany warunków chemicznych panujących w środowisku wodnym, metale z dna mogą ponownie przejść do wody [1].

Ważnym zadaniem w dzisiejszych czasach jest kontrola zawartości śladowych ilości metali w glebie, roślinach, pokarmach, lekach oraz w wodzie [2]. Najbardziej niebezpieczne dla zdrowia człowieka są metale ciężkie, do których należą ołów oraz kadm [3,4]. Ołów wykorzystywany jest powszechnie w przemyśle. Jest bardzo szkodliwy dla ludzi, gdyż po spożyciu większych dawek niż zalecana, powoduje choroby nerek, nudności, drgawki, śpiączkę, a nawet raka [3,4]. Kadm znalazł

zastosowanie między innymi przy produkcji baterii lub pigmentów [3]. Metal ten zdolny jest do bioakumulacji w organizmie i powoduje przede wszystkim choroby nerek oraz nadciśnienie, a także jest kancerogenny [3,4]. Cynk oraz miedź są składnikami odżywczymi niezbędnymi do prawidłowego funkcjonowania organizmu, ale powinny być przyjmowane w małych ilościach [3,4]. Większe stężenia tych metali powodują choroby (nadmiar miedzi powoduje raka płuc oraz zniszczenie wątroby) [3].

Do często używanych metod oznaczania śladowych ilości metali należy przede wszystkim absorpcyjna spektrometria atomowa (AAS) [2-5], spektrometria mas sprzężona z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-MS) [3,4], wysokosprawna chromatografia cieczowa (HPLC) [3] i fluorescencyjna spektrometria atomowa (AFS) [2,4]. Są to metody dokładne, wykorzystywane do rutynowych analiz, jednak zaliczają się one do metod drogich, czasochłonnych, często wymagają skomplikowanego przygotowania do oznaczania [2-4]. Z tych powodów, alternatywą oznaczania metali jest woltamperometria, która okazuje się być szybka i tania, a wykonywanie pomiarów jest relatywnie proste [2-4]. Technika anodowej woltamperometrii strippingowej, stosowanej w przypadku analizy jakościowej i ilościowej metali cechuje się wysoką czułością oznaczania analitu na poziomie kilku ppb (ang. *part per billion*) [2,3,6] oraz bardzo dobrą selektywnością [6].

W woltamperometrii do oznaczania jednoczesnego wielu metali używa się elektrody pracującej rtęciowej, która jest najbardziej zbliżona do elektrody idealnie polaryzowalnej, a w zakresie potencjałów dodatnich zastosowanie znajdują także elektrody wykonane z metali szlachetnych (Pt, Au, Ag), a także elektrody węglowe (węgiel szklisty, grafit). Wykonanie pomiarów za pomocą tych elektrod jest czasochłonne, gdyż wymagają specjalnego przygotowania przed dokonaniem badania. Elektrody rtęciowe cechują się bardzo dobrą odtwarzalnością i wysoką czułością [3-5]. Rozwiązania te sprawiają, że zużycie szkodliwego materiału elektrodowego jest bardzo małe, gdyż rtęć cechuje się prawie idealnie gładką i czystą powierzchnią, a w temperaturze pokojowej występuje w formie cieczy. Ze względu na ich wysoką toksyczność stosuje się elektrody rtęciowe o różnych konstrukcjach, np. błonkowe elektrody rtęciowe lub wiszące elektrody rtęciowe o kontrolowanym wzroście [3]. Wspomniana elektroda CGMDE jest najnowszym rozwiązaniem spośród wspomnianych elektrod rtęciowych. W tej konstrukcji wpływ rtęci zostaje poddany kontroli za pomocą ultraszybkiego zaworu elektromagnetycznego, co umożliwia odtwarzanie naturalnego procesu narastania kropli, a także jej automatyczną kalibrację i kształtowanie charakterystyki wzrostu.

Badane próbki wodne pobrano ze stawu i kanału odprowadzającego wodę z osadnika odpadów poflotacyjnych w okolicach Olkusza. Jest to teren bogaty w złoża cynku i miedzi, z tego względu rozwinięty został tam przemysł wydobywczy. Obecnie teren jest rekultywowany oraz zalesiany (przywracana jest wartość użytkowa glebom zniszczonym przez przemysł). Próbki zbadano pod kątem występowania ołowiu, cynku, kadmu i miedzi w wodach gruntowych, które mogą być wypłukiwane z rud tych metali. Zawartość wyżej wymienionych metali była oznaczana metodą anodowej woltamperometrii strippingowej.

2. Część doświadczalna

2.1. Opis próbek

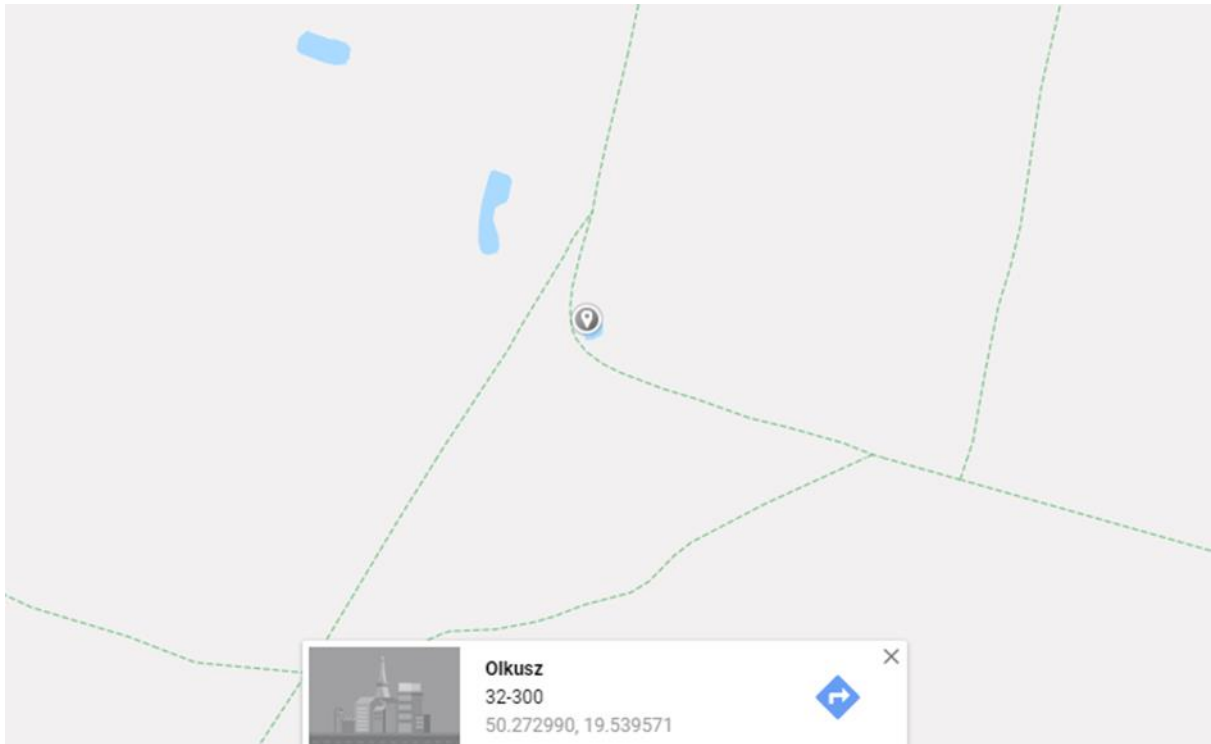
W **Tabeli 1** opisano pobrane próbki. W opisie uwzględniono miejsca, daty i godziny ich pobrania oraz sposób przechowywania, a także osobę pobierającą. Próbki po pobraniu umieszczono na czas około 1 tygodnia w urządzeniu chłodzącym w temp. 4°C.

Tabela 1. Opis próbek

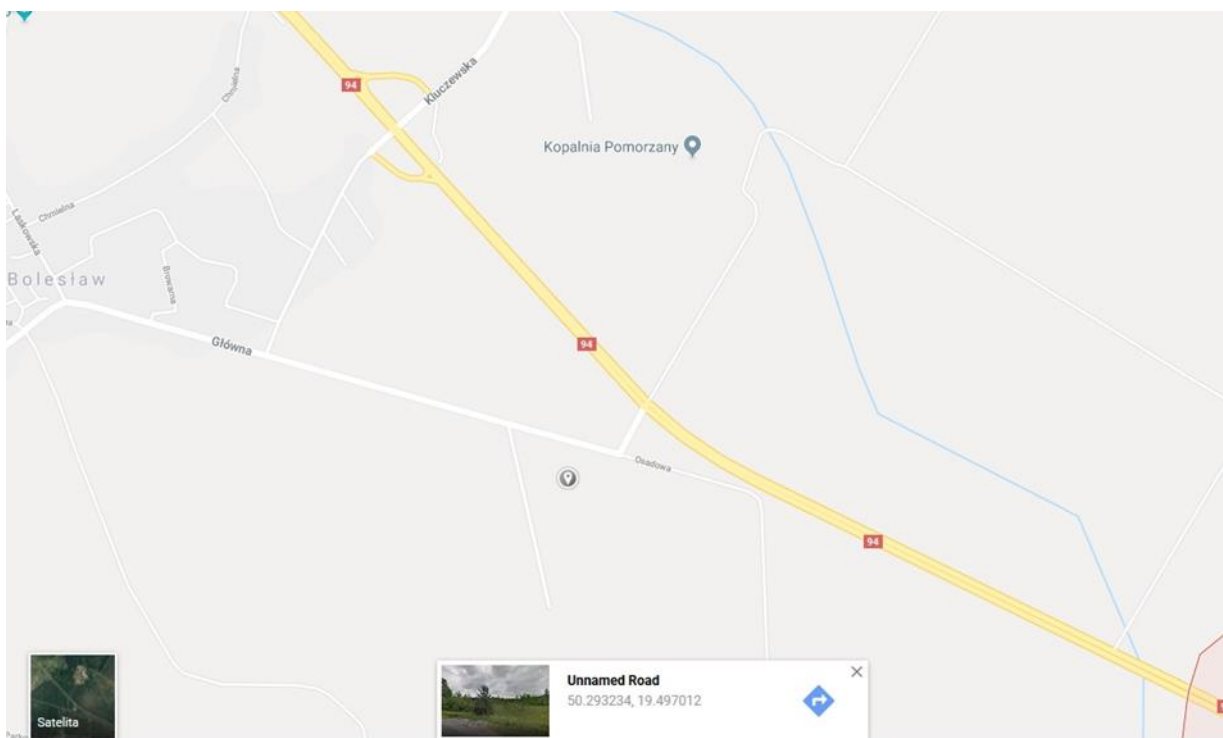
Lp	Próbka	Osoba pobierająca	Miejsce pobrania	Data i godzina pobrania	Sposób przechowywania
1.	Woda ze środka stawu	mgr inż. Radosław Porada	Staw w Żuradzie	16.10.2018 r. godz. 9.35	Pojemnik z polipropylenu o pojemności 120 ml
2.	Woda z brzegu stawu	mgr inż. Radosław Porada	Staw w Żuradzie	16.10.2018 r. godz. 9.40	Pojemnik z polipropylenu o pojemności 120 ml
3.	Ciek wodny z kanału (odcinek blisko drogi)	mgr inż. Radosław Porada	Kanał w Bolesławiu	16.10.2018 r. godz. 11.35	Pojemnik z polipropylenu o pojemności 120 ml
4.	Ciek wodny z kanału (odcinek blisko lasu)	mgr inż. Radosław Porada	Kanał w Bolesławiu	16.10.2018 r. godz. 11.40	Pojemnik z polipropylenu o pojemności 120 ml

**Rysunek 1.** Pobieranie próbki.

Lokalizacje miejsc poboru próbek zostały przedstawione na **Rysunku 2** i **Rysunku 3**.



Rysunek 2. Lokalizacja stawu w Żuradzie.



Rysunek 3. Lokalizacja kanału w Bolesławiu.

2.2. Sprzęt i aparatura

W trakcie wykonywania pomiarów korzystano z niżej wymienionej aparatury.

Elementy układu pomiarowego:

- statyw elektrodowy typu M164 firmy mtm-anko, Kraków, Polska;
- analizator elektrochemiczny typu M161;
- przewody doprowadzające gazy obojętne;
- mieszadło magnetyczne pokryte teflonem;
- szklane naczynko pomiarowe z pokrywą teflonową;
- pipety automatyczne.

Układ trójelektrodowy:

- elektroda pracująca: CGMDE (elektroda rtęciowa o kontrolowanym wzroście kropli);
- elektroda porównawcza: chlorosrebrowa $\text{Ag} | \text{AgCl} | 3\text{M KCl} | 3\text{M KNO}_3$ (KCl i KNO_3 jako podwójny klucz elektrolityczny);
- elektroda pomocnicza: platynowy drut.

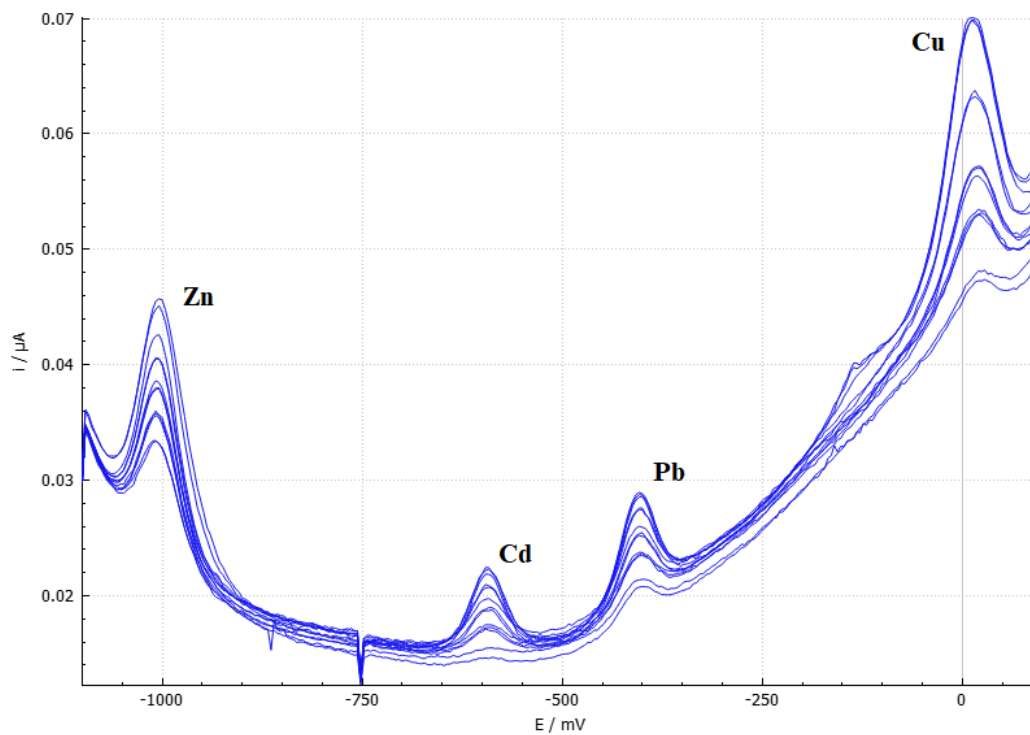
2.3. Odczynniki

Do wykonywania oznaczeń użyto następujących odczynników:

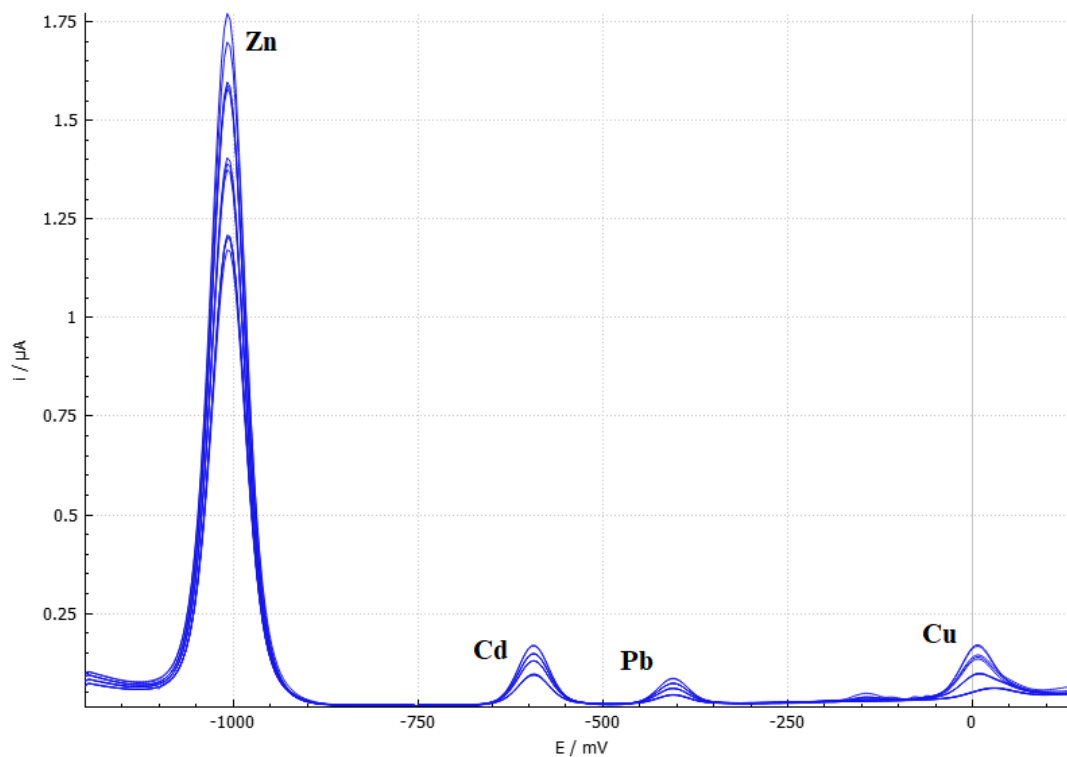
- woda bidestylowana;
- argon 99.999%;
- kwas azotowy(V) Chempur, min 65% cz.d.a. rozcieńczony w stosunku 1:10
- 3M roztwór KNO_3 i 3M roztwór KCl do wypełnienia chlorosrebrowej elektrody porównawczej (roztwory wykonane poprzez rozpuszczenie odpowiedniej ilości odczynników sypkich w wodzie bidestylowanej, KNO_3 Merck, Suprapur 99.995%; KCl Merck Suprapur 99.999%);
- roztwory wzorcowe metali Zn, Pb, Cd i Cu o stężeniu 1000 mg/L, firma Merc, CertiPur.

2.3.1. Parametry oznaczenia

Oznaczenia woltamperometryczne badanych jonów metali wykonano techniką DPV pulsowej woltamperometrii różnicowej z podwójnym próbkowaniem, wykorzystując anodową woltamperometrię stripingową. Oznaczenia dokonano stosując metodę dodatku wzorca. Metale zatężano przy potencjale $E_{\text{zat1}} = -1100$ mV oraz $E_{\text{zat2}} = -750$ mV w czasie $t_1 = 30$ s i $t_2 = 20$ s. Dokonano rejestracji woltamogramu, stosując następujące parametry oznaczania: zakres potencjałów od -1100 mV do +100 mV, potencjał schodka $E_s = 4$ mV, amplituda impulsu $\Delta E = 30$ mV oraz czas wyczekiwania $t_w = 10$ ms i czas próbkowania $t_p = 10$ ms. W wybranym zakresie potencjałów pik pochodzący od cynku osiąga maksimum przy potencjale ok. -1000 mV, pik pochodzący od kadmu przy potencjale ok. -600 mV, pik pochodzący od ołowiu przy potencjale ok. -400 mV, a pik pochodzący od miedzi przy potencjale ok. +20 mV. Na **Rysunku 4** oraz **Rysunku 5** przedstawiono woltamogramy po optymalizacji zakresu pomiarowego dla próbki wodnej pobranej ze stawu oraz kanału odprowadzającego wodę z osadnika odpadów poflotacyjnych.



Rysunek 4. Woltamogram po optymalizacji zakresu pomiarowego dla próbki pobranej ze stawu(szuwary).



Rysunek 5. Woltamogram po optymalizacji zakresu pomiarowego dla próbki pobranej z cieku wodnego z kanału odprowadzającego wodę z osadnika odpadów poflotacyjnych (przy drodze).

W trakcie pomiarów dokonano zmiany parametrów dla próbki nr 3 i nr 4. Po modyfikacji wartości wynosiły $E_p = -1200$ mV, $E_k = +148$ mV, a $t_1 = 1$ s.

2.4. Przebieg oznaczenia

W naczynku elektrolitycznym umieszczono za pomocą pipety automatycznej 4.5 mL wody bidestylowanej i 500 μ L elektrolitu podstawowego 3M KNO_3 oraz 5 μ L kwasu azotowego (V) rozcieńczonego 1:10. Następnie uruchomiono przepływ argonu, aby odtlenić próbkę. Po upływie trzech minut rozpoczęto pomiar, w efekcie czego zarejestrowano woltamogramy dla badanej próbki oraz dla dodatków roztworów wzorcowych Zn, Cd, Pb i Cu (wykorzystano metodę dodatku wzorca). Objętość dodatku dla Zn, Pb i Cu wynosiła 10 μ L o stężeniu 1 mg/L, dla Cd wynosiła 5 μ L (1 mg/L). Wyznaczono krzywe kalibracyjne i na ich podstawie obliczono stężenia badanych metali ciężkich w ślepej próbce (wodzie bidestylowanej dodanymi odczynnikami). W kolejnym etapie zarejestrowano krzywe dla pobranych próbek wody. W tym celu wykonano woltamogram dla 3.5 ml wody bidestylowanej z 500 μ L elektrolitu podstawowego (roztwór KNO_3 3M) oraz 5 μ L kwasu azotowego (V) rozcieńczonego 1:10, następnie dodano 1000 μ L wody ze środka stawu (próbka nr 1) i wykonano pomiar. Kolejno dodano dwukrotnie roztworów wzorcowych, których objętość dla Zn, Pb i Cu wynosiła 5 μ L (1 mg/L), dla Cd wynosiła 2.5 μ L (1 mg/L). Następnie wykonano rejestrację woltamogramu po każdym dodatku. Dla wody pochodzącej z szuwar (próbka nr 2) wykorzystano podobną procedurę, jednak roztworów wzorcowych dodawano czterokrotnie. W celu rejestracji woltamogramu dla próbki pochodzącej z cieku wodnego z kanału odprowadzającego wodę z osadnika odpadów poflotacyjnych przy drodze (próbka nr 3) zmieniono parametry procesu: $E_p = -1200$ mV, $E_k = +148$ mV, a czas zateżania $t_1 = 1$ s. Dodano trzykrotnie roztworów wzorcowych, których objętość dla Zn wynosiła 50 μ L (100 mg/L), dla Pb, Cu i Cd wynosiła 10 μ L (10 mg/L). Dla próbki wody pochodzącej z cieku wodnego z kanału odprowadzającego wodę z osadnika odpadów poflotacyjnych (przy lesie) (próbka nr 4) przeprowadzono podobną procedurę jak dla próbki nr 3. Układ trójelektrodowy wykorzystany do pomiaru przedstawiono na **Rysunku 6**, a na **Rysunku 7** naczynie elektrolityczne.

Po zakończeniu pomiarów uśredniono otrzymane wyniki.



Rysunek. 6 Układ trójelektrodowy.

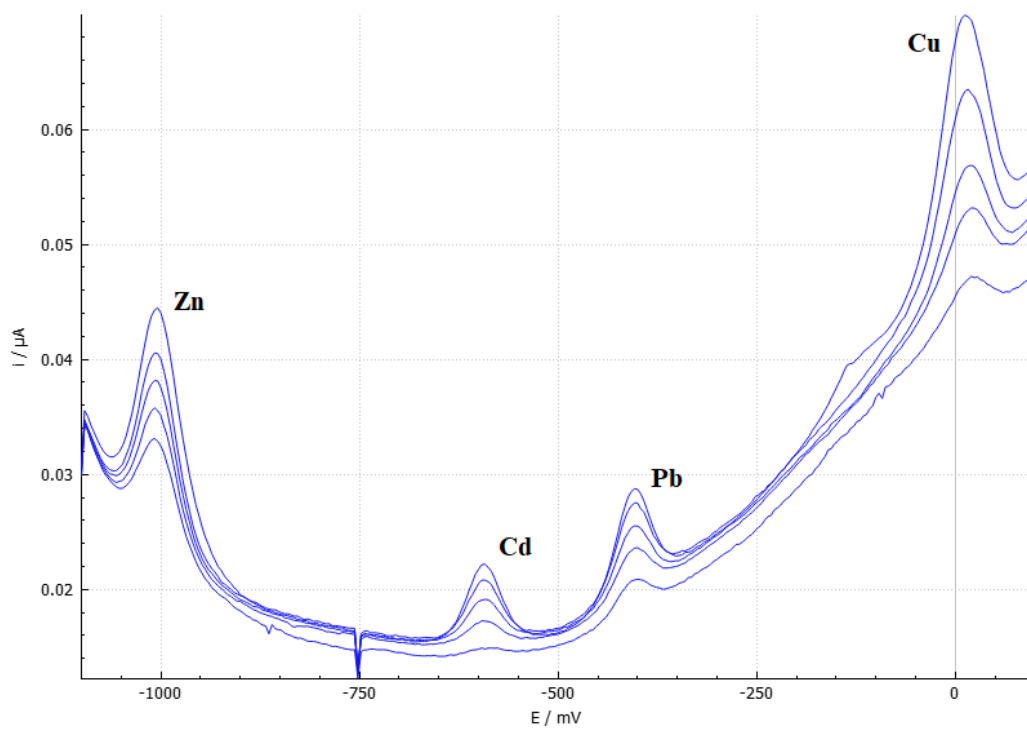


Rysunek. 7 Naczynie elektrolityczne.

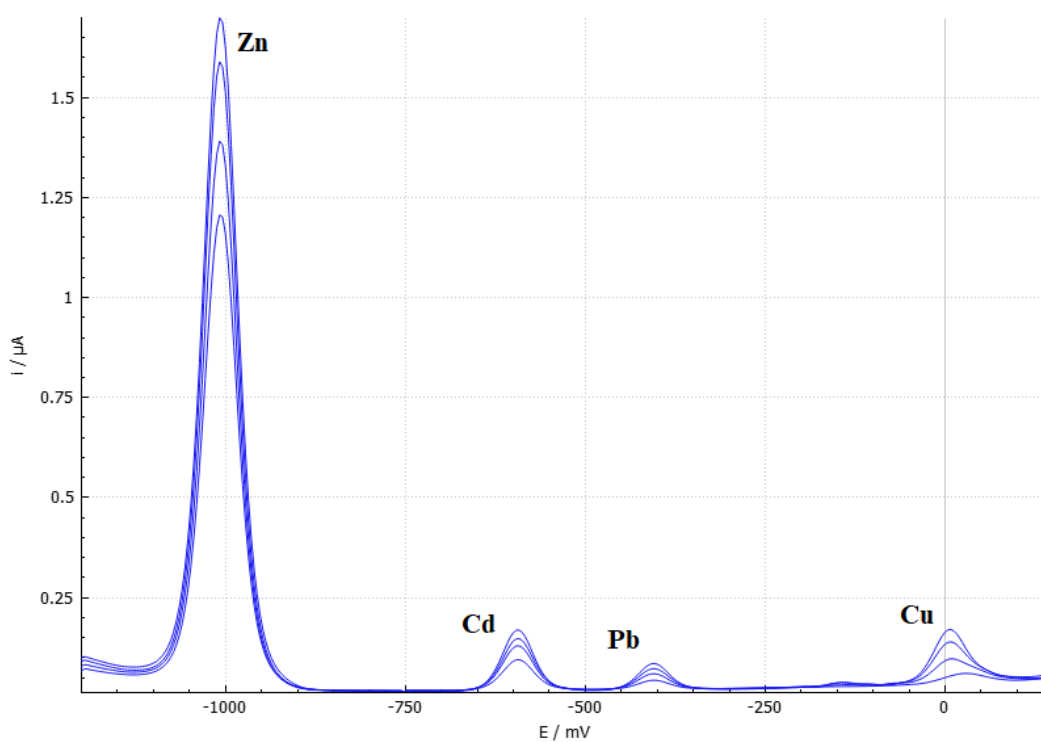
3. Wyniki pomiarów i dyskusja

Na podstawie oznaczenia zawartości badanych jonów (kadmu, cynku, ołowiu i miedzi) w używanej do badań wody bidestylowanej (tak zwanej “ślepej próby”) stwierdzono, że stężenie zarówno jonów miedzi jak i kadmu jest poniżej granicy oznaczalności. Z tego względu, w obliczeniach rzeczywistego stężenia badanych pierwiastków w próbkach, przyjęto, że ich zawartość w wodzie bidestylowanej wynosi 0 $\mu\text{g/L}$. Dla cynku oraz ołowiu wartość ta to odpowiednio 0.52 $\mu\text{g/L}$ i 0.08 $\mu\text{g/L}$.

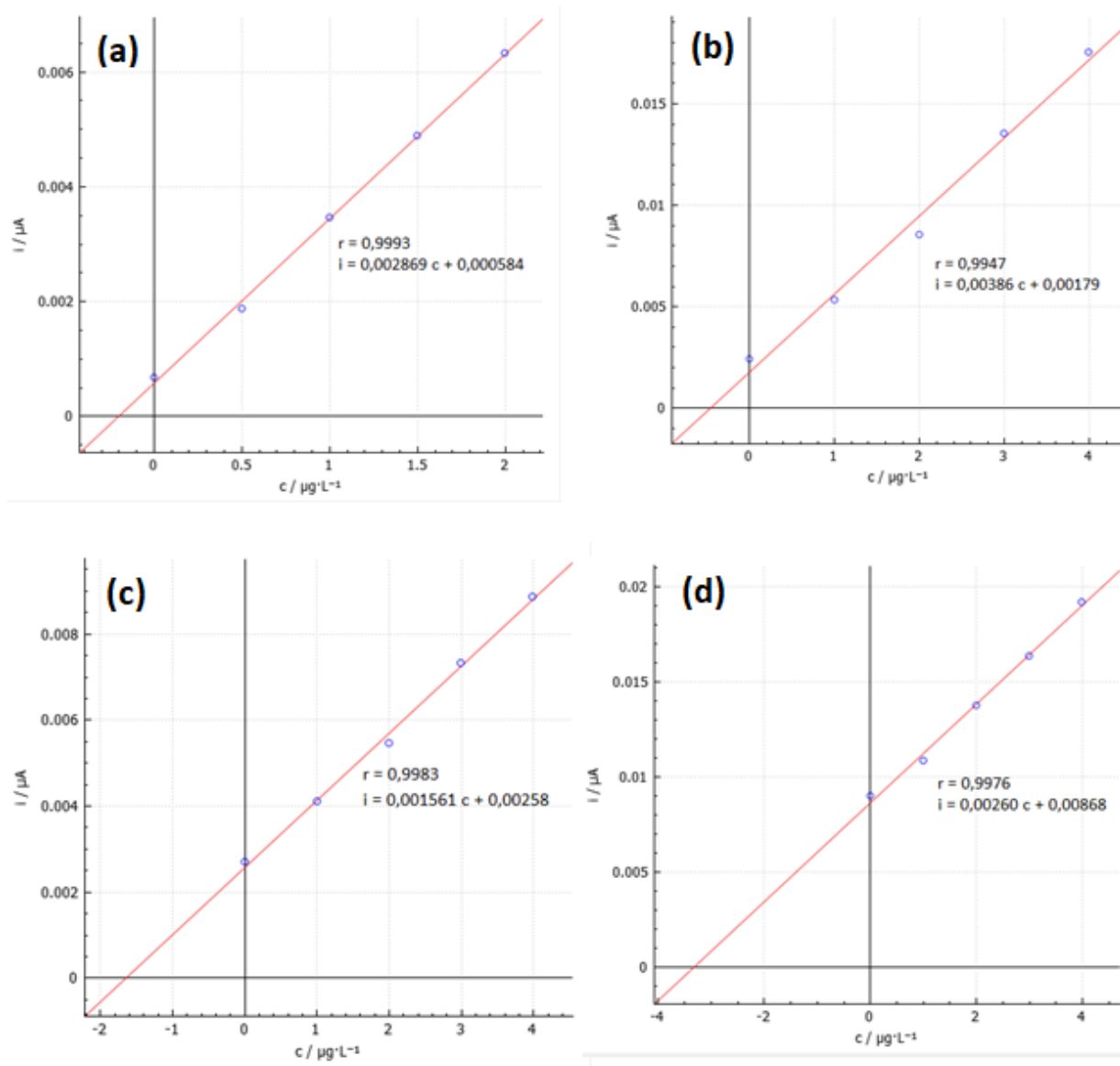
Otrzymane podczas analizy woltamogramy z trój- lub dwukrotnymi powtórzeniami pomiarów po każdym dodatku wzorca dla wszystkich czterech próbek (dwa z nich zostały przedstawione na **Rysunku 4 i 5**) zostały uśrednione za pomocą programu EAQt, na skutek czego otrzymano krzywe, które posłużyły do dalszej analizy wyników. Dwie z nich przedstawiono na **Rysunku 8 i 9**, gdzie dodatkowo oznaczono piki pochodzące od poszczególnych analitów. Kolejnym krokiem było utworzenie dla każdego piku krzywej kalibracyjnej po dopasowaniu tła w programie EAQt, który generuje także wynik oznaczenia (stężenie analitu w naczyniu woltamperometrycznym). Przykładowe krzywe kalibracyjne wraz z równaniami krzywej kalibracji wygenerowane przez program EAQt dla woltamogramów z **Rysunku 8 i 9** zostały przedstawione na **Rysunku 10 i 11**.



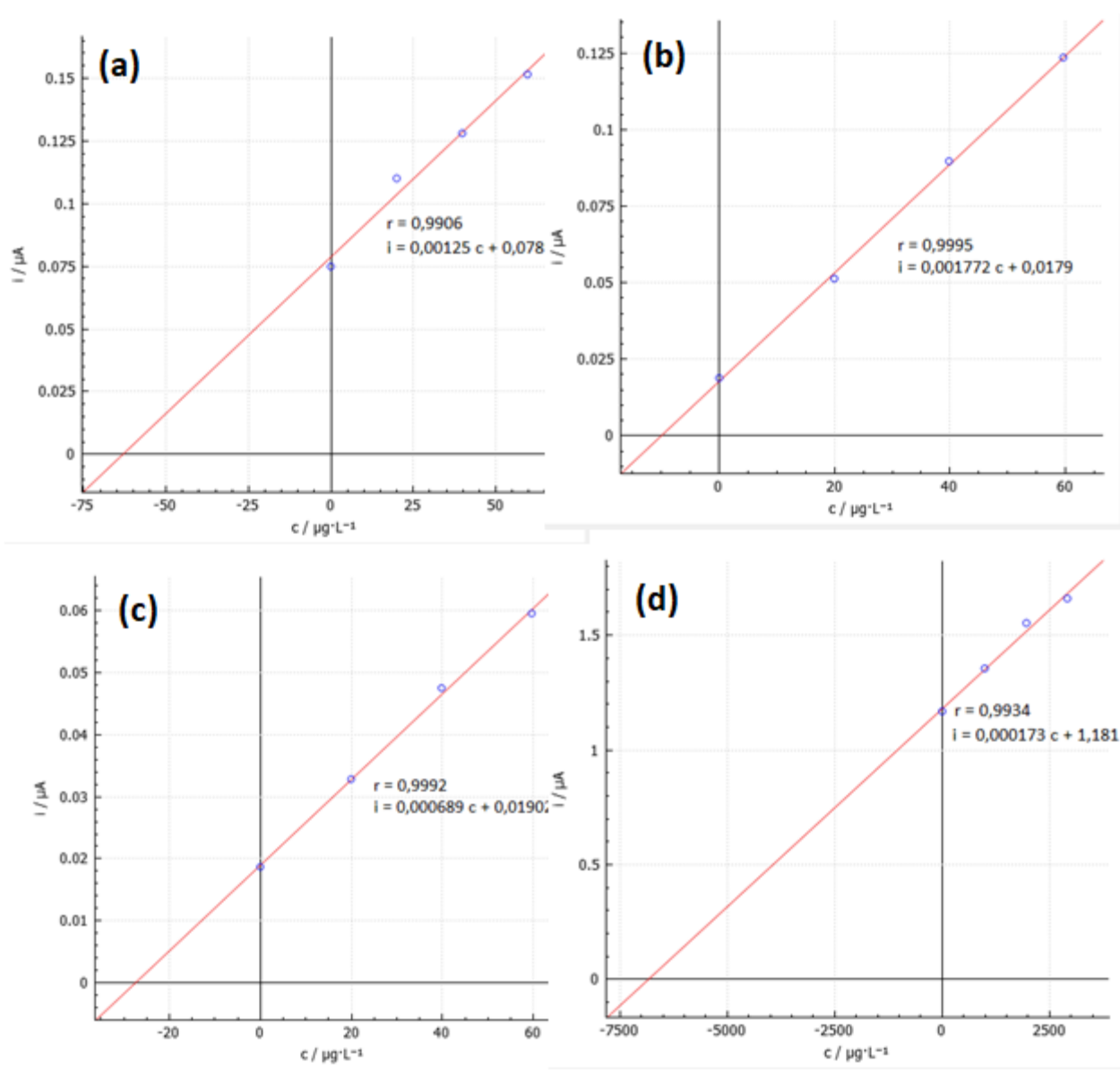
Rysunek 8. Uśredniony woltamogram dla próbki pobranej ze stawu (szuwały).



Rysunek 9. Uśredniony woltamogram dla próbki pobranej z kanału odprowadzającego wodę z osadnika odpadów poflotacyjnych (przy drodze).



Rysunek 10. Krzywe kalibracyjne dla: **a)** jonów kadmu; **b)** jonów miedzi; **c)** jonów ołowiu; **d)** jonów cynku; (próbka pobrana ze stawu (szuwały)).



Rysunek 11. Krzywe kalibracyjna dla: a) jonów kadmu; b) jonów miedzi; c) jonów ołowiu; d) jonów cynku; (próbka pobrana z kanału odprowadzającego wodę z osadnika odpadów poflotacyjnych (przy drodze).

Otrzymane wyniki stężenia analitu w naczyniu woltamperometrycznych przeliczono na stężenia rzeczywiste według wzoru:

$$c_p = \frac{c_{progr} \cdot V_{nw} - c_{\text{śl}} \cdot V_{ep}}{V_p} \quad (1)$$

Gdzie:

c_p – stężenie rzeczywiste analitu w próbce $\left[\frac{\mu\text{g}}{\text{L}}\right]$

c_{progr} – stężenie wyliczone przez program EAQt $\left[\frac{\mu\text{g}}{\text{L}}\right]$

$c_{\text{śl}}$ – stężenie analitu w „ślepej próbce” $\left[\frac{\mu\text{g}}{\text{L}}\right]$

V_{nw} – objętość roztworu badanego w naczyniu woltamperometrycznym [mL]

V_{ep} – objętość elektrolitu podstawowego w naczyniu woltamperometrycznym [mL]

V_p – objętość próbki w naczyniu woltamperometrycznym [mL]

Wartości c_p i c_{progr} zawarte są w **Tabeli 2-5**.

Odchylenie standardowe dla obliczonego stężenia rzeczywistego pierwiastków w próbce zostało policzone z uwzględnieniem pięciokrotnego rozcieńczenia w naczyniu woltamperometrycznym (pominięto wartości odchylenia standardowego „ślepej próby”).

Błąd względny został obliczony na podstawie wzoru:

$$RSD = \frac{s_{progr}}{c_{progr}} \cdot 100\% \quad (2)$$

Gdzie:

RSD – błąd względny [%]

s_{progr} – odchylenie standardowe wyliczone przez program EAQt $\left[\frac{\mu g}{L}\right]$

c_{progr} – stężenie wyliczone przez program EAQt $\left[\frac{\mu g}{L}\right]$

Wyniki oznaczeń zawartości analitów w próbkach badanych oraz rzeczywistych zostały przedstawione w **Tabeli 2-5**. Wyniki w kolumnie trzeciej odnoszą się do stężenia metali w naczyniu woltamperometrycznym, natomiast w kolumnie czwartej podane wartości odpowiadają rzeczywistym stężeniom jonów w pobranych próbkach środowiskowych, które otrzymano po uwzględnieniu rozcieńczenia. W kolumnie piątej zostały podane błędy względne wyrażone w procentach dla poszczególnych oznaczeń.

Tabela 2. Stężenia jonów kadmu w badanych próbkach.

Lp.	Próbka	Stężenie analitu w naczyniu woltamperometrycznym $\left[\frac{\mu g}{L}\right]$	Stężenie analitu w próbce $\left[\frac{\mu g}{L}\right]$	Błąd względny [%]
1	Staw (środek)	0.4±0.1	2.0±0.1	4.60
2	Staw (szuwary)	0.2±0.1	1.0±0.2	19.61
3	Ciek wodny z kanału (bliżej drogi)	63.2±5.4	316.0±27.0	8.54
4	Ciek wodny z kanału (bliżej lasu)	61.5±0.9	307.6±4.4	1.41

Tabela 3. Stężenia jonów miedzi w badanych próbkach.

Lp.	Próbka	Stężenie analitu w naczyniu woltamperometrycznym $\left[\frac{\mu g}{L}\right]$	Stężenie analitu w próbce $\left[\frac{\mu g}{L}\right]$	Błąd względny [%]
1	Staw (środek)	1.1±0.1	5.5±0.5	9.09
2	Staw (szuwary)	0.5±0.2	2.3±1.1	47.83
3	Ciek wodny z kanału (bliżej drogi)	10.1±1.2	50.5±6.0	11.88
4	Ciek wodny z kanału (bliżej lasu)	12.6±0.3	63.1±1.3	2.06

Tabela 4. Stężenia jonów ołowiu w badanych próbkach.

Lp.	Próbka	Stężenie analitu w naczyniu woltamperometrycznym $\left[\frac{\mu\text{g}}{\text{L}}\right]$	Stężenie analitu w próbce $\left[\frac{\mu\text{g}}{\text{L}}\right]$	Błąd względny [%]
1	Staw (środek)	2.1±0.1	10.0±0.2	1.51
2	Staw (szuwały)	1.7±0.1	7.9±0.6	7.27
3	Ciek wodny z kanału (bliżej drogi)	27.6±1.5	137.7±7.5	5.43
4	Ciek wodny z kanału (bliżej lasu)	34.5±1.6	172.2±8.0	4.64

Tabela 5. Stężenia jonów cynku w badanych próbkach.

Lp.	Próbka	Stężenie analitu w naczyniu woltamperometrycznym $\left[\frac{\mu\text{g}}{\text{L}}\right]$	Stężenie analitu w próbce $\left[\frac{\mu\text{g}}{\text{L}}\right]$	Błąd względny [%]
1	Staw (środek)	3.1±0.1	13.3±0.1	0.32
2	Staw (szuwały)	3.3±0.2	14.6±0.1	4.49
Lp.	Próbka	Stężenie analitu w naczyniu woltamperometrycznym $\left[\frac{\text{mg}}{\text{L}}\right]$	Stężenie analitu w próbce $\left[\frac{\text{mg}}{\text{L}}\right]$	Błąd względny [%]
3	Ciek wodny z kanału (bliżej drogi)	6.9±0.2*	34.2±1.1*	3.13
4	Ciek wodny z kanału (bliżej lasu)	7.1±0.1*	35.5±0.7*	2.08

*z uwagi na wysokie stężenie cynku w badanych próbkach zmieniono jednostkę na $\left[\frac{\text{mg}}{\text{L}}\right]$

Porównując otrzymane wartości stężeń w **Tabeli 2-5** stwierdza się, że zawartości wszystkich badanych metali w stawie jest stosunkowo dużo mniejsze niż w rzece, co było spodziewane ze względu na kilkuletnią już rekultywację obszarów na których znajduje się staw. Ciek wodny, która obmywa teren, na której znajdowały się odpady z ZGH Bolesław, charakteryzuje się o wiele większymi wartościami analitów. Uwagę zwraca zwłaszcza stężenie cynku, które dochodzi nawet do ponad 35.5 mg/L. Niepokojące jest także wysokie stężenie jonów kadmu w rzece, który jako toksyczny metal ciężki może być bardzo szkodliwy dla środowiska, zwierząt oraz ludzi. Błąd względny oznaczenia, w niektórych przypadkach, jest większy od 5% (w oznaczeniu miedzi w stawie (szuwały) dochodzi nawet do ponad 47%, pomimo wysokiego dopasowania krzywej kalibracyjnej (współczynnik r wynosił ponad 0.990). Duży błąd względny przy wysokim współczynniku dopasowania r świadczy o tym, że oznaczone stężenie analitu jest bliskie granicy oznaczalności metody. Z pośród 4 badanych metali, tylko jony cynku zostały oznaczone z zadowalającą dokładnością (RSD<5%) w każdej z pobranych próbek. W przypadku reszty analitów, wartość błędu względnego oscylowała pomiędzy 1.51% a wcześniej wspomnianymi 47.83%.

Stwierdzono, że staw jest mniej zanieczyszczony badanymi metalami przy szuwarach niż na środku zbiornika (wyjątkiem jest cynk, którego więcej jest przy szuwarach). Ciek wodny, omywający hałdy odpadowe, charakteryzuje się wyższym stężeniem badanych metali bliżej lasu (a co za tym idzie

blżej ZGH Bolesław), jednak tutaj również wyjątkiem są jony kadmu, których jest więcej w części ciekę wodnego znajdującego się bliższej drogi.

Uzyskane wyniki dodatkowo porównano z dopuszczalnymi stężeniami badanych analitów w wodzie zgodnie z *Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 18 listopada 2014 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego* (Dz.U. 2014 poz. 1800), co zestawiono w **Tabeli 6**.

Tabela 6. Porównanie stężeń oznaczonych pierwiastków z ich dopuszczalnymi wartościami określonymi w Rozporządzeniu Ministra Środowiska [7].

Pierwiastki	Dopuszczalne stężenie [mg/l]	Stężenie oznaczone [mg/l]	
		Staw	Ciek wodny
Cd	0.2 – 0.4	0.0002-0.0004	0.0632-0.0615
Pb	0.1 – 0.5	0.0017-0.0021	0.0276-0.0345
Cu	0.1 – 0.5	0.0005-0.0011	0.0010-0.0013
Zn	2	0.0031-0.0033	6.9-7.1

Stwierdzono niepokojąco wysokie stężenie cynku będącym metalem niebezpiecznymi dla środowiska. Wartość oznaczonego stężenia tego pierwiastka jest ponad 3 razy większa od dopuszczalnej przez Rozporządzenie Ministra Środowiska [7]. Stężenia innych oznaczanych pierwiastków nie przekraczają wartości normowych.

4. Wnioski

Za pomocą pomiarów woltamperometrycznych z użyciem elektrody rtęciowej uzyskano wartości zawartości jonów kadmu, ołowiu, cynku i miedzi w próbkach środowiskowych. Metoda ta pozwoliła na jednoczesne oznaczenie wszystkich analitów w badanych próbkach, co sprawiło, że pomiary nie były czasochłonne oraz do ich przeprowadzenia zużyto stosunkowo małe ilości odczynników. Pomimo niskich stężeń badanych pierwiastków, udało się je oznaczyć z zadowalającą.

W zależności od miejsca pobrania materiału badawczego, przeanalizowano i porównano zawartość metali ciężkich w zbiornikach wodnych, pobranych w okolicach Olkusza (staw w Żuradzie oraz kanał odprowadzający wodę z osadnika odpadów poflotacyjnych). Wyższe wartości badanych jonów zauważono w próbkach pochodzących z ciekę wodnego z kanału, natomiast wyniki uzyskane dla próbek pochodzących ze stawu, znajdującego się w Żuradzie, cechowały się niższymi wartościami względem występowania metali ciężkich. Różnice w pomiarach są związane z położeniem obszarów wodnych. Staw znajduje się na obszarach rekultywowanych, natomiast ciek wodny obmywa teren, na którym niegdyś znajdowały się odpady z ZGH Bolesław.

Kilkukrotne przekroczenie dopuszczalnego stężenia cynku, będącym metalem niebezpiecznymi dla środowiska, potwierdza hipotezę, iż hałdy odpadowe omywane przez rzeczkę w dalszym ciągu zawierają duże pozostałości po produkcji związków, zawierających badany metal we wspomnianych zakładach. Woda pochodząca z tego zbiornika nie jest zdatna do spożycia i może wywołać szkodliwy wpływ na zdrowie ludzi oraz zwierząt.

Literatura

- [1] K. Väänänen, M. T. Leppänen, X. Chenc, J. Akkanena, Metal bioavailability in ecological risk assessment of freshwater ecosystems: From science to environmental management, *Ecotoxicology and Environmental Safety* 147 (2018) 430-446

- [2] C. Arino, N. Serrano, J. M. Díaz-Cruz, M. Esteban, Voltammetric determination of metal ions beyond mercury electrodes. A review, *Analytica Chimica Acta* 990 (2017) 11-53
- [3] Z. Guo, D. Li, X. Luo, Y. Li, Q. Zhao, M. Li, Y. Zhao, T. Sun, C. Ma, Simultaneous determination of trace Cd(II), Pb(II) and Cu(II) by differential pulse anodic stripping voltammetry using a reduced graphene oxide-chitosan/poly-L-lysine nanocomposite modified glassy carbon electrode, *Journal of Colloid and Interface Science* 490 (2017) 11-22
- [4] W. Wang, Y. Cai, B. Li, J. Zeng, Z. Huang, X. Chen, A voltammetric sensor for simultaneous determination of lead, cadmium and zinc on an activated carbon fiber rod, *Chinese Chemical Letters* 29 (2018) 111-114
- [5] T. Nedeltchevaa, M. Atanassovaa, J. Dimitrovb, L. Stanislavovab, Determination of mobile form contents of Zn, Cd, Pb and Cu in soil extracts by combined stripping voltammetry, *Analytica Chimica Acta* 528 (2005) 143–146
- [6] J. M. Trindade, L. C. Martiniano, V. R.A. Gonçalves, A. G. Souza, Aldalea L.B. Marques, G. L. Baugis, T. C.O. Fonseca, C. Song, J. Zhang, E. P. Marques, Anodic stripping voltammetry coupled with design of experiments for simultaneous determination of Zn⁺², Cu⁺², Pb⁺², and Cd⁺² in gasoline, *Fuel* 91 (2012) 26-32
- [7] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 18 listopada 2014 r. w sprawie warunków, jakie naleźy spelnic przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego (Dz.U. 2014 poz. 1800)