

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

Określenie stopnia wymywalności jonów metali poprzez analizę odcieku oraz materiału z pryzmy

Determination of the degree of leachability of metal ions by analyzing the effluent and material from the prism

Wiktoria Wójcik, Anna Rdzak

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

ABSTRAKT: W niniejszej pracy wykorzystano technikę woltamperometrii strippingowej oraz atomowej spektrometrii absorpcyjnej (ASA) do analizy próbek pobranych na terenie przedsiębiorstwa składającego odpady poodlewnicze. Próbki stałe pobrano w trzech różnych miejscach pryzmy składającej się z piasków formierskich i piasków odlewniczych. Kolejną próbkę stanowił osad denny z odcieku pryzmy. Jako ostatnią próbkę pobrano wodę z odcieku pryzmy. W pracy opisano proces przygotowania próbek oraz przebieg prowadzonych badań.

ABSTRACT: In this study, the technique of stripping voltammetry and atomic absorption spectrometry (ASA) was used to analyze samples collected at the plant storing post-casting waste. The solid samples were taken at three different locations on the pile consisting of foundry sands. The next sample was collected as bottom sediment from the drainage of the heap. Water from the drainage of the pile was taken as the last sample. The paper describes the sample preparation process and the course of the research.

Słowa kluczowe: woltaperometria strippingowa, ASA, pryzma

1. Wstęp

1.1. Piaski formierskie i odlewnicze

Piaski formierskie oraz odlewnicze stanowią podobny produkt do wytwarzania mas formierskich, używanych w odlewnictwie. Różnica w nazwie piasków formierskich i odlewniczych wynika z czasu i sposobu ich nabycia. Głównym składnikiem piasków formierskich jest kwarc (SiO_2). Według normy PN-85/H-11001 piaski formierskie klasyfikuje się na podstawie zawartości lepiszcza, składu oraz rozmiaru ziaren osnowy [1].

Piaski formierskie są najczęściej używane do wytwarzania form służących do formowania odlewów ze stopów żelaza i innych stopów metali nieżelaznych. Masa formierska stanowi mieszaninę różnych rodzajów materiałów formierskich. Skład mas formierskich zależy m.in. od przeznaczenia, rodzaju stopu, sposobu wykonania formy. W zależności od przeznaczenia masy formierskie dzieli się na masy do odlewów żeliwnych, staliwnych i nieżelaznych. Po zastygnięciu stopu forma jest niszczone. W odlewni powstaje bardzo dużo odpadów z czego 30 - 60% stanowią piaski formierskie, które poddaje się recyklingowi. Piaski formierskie mogą zostać ponownie użyte np. do produkcji cementu portlandzkiego, ceramiki budowlanej, mieszanek betonowych. Innymi sposobami wykorzystania zużytych piasków formierskich są mieszanki asfaltowe, konstrukcje drogowe czy produkcja wełny mineralnej [1].

Tabela 1. Klasyfikacja piasków formierskich wg PN-85/H-11001 w zależności od zawartości lepiszcza na podstawie [1].

Gatunek piasku	Zawartość lepiszcza	Zawartość [%]			Temperatura spiekania [°C]	Wskaźnik jednorodności min [%]
		SiO ₂ max	Fe ₂ O ₃ max	Węglanów max		
1K	max 0.2	98	0.5	0.3	1400	80
2K	max 0.5	96	1.0	0.5	1400	75
3K	max 1.0	96	1.0	0.5	1350	70
4K	max 2.0	-	1.5	1.0	1350	65
5K	2.01 – 8.0	-	-	1.0	-	60
6K	8.01 – 15.0	-	-	1.0	-	60
7K	15.01 – 35.0	-	-	1.0	-	50

1.2. Składowanie odpadów w postaci pryzmy

Odpady w postaci piasków formierskich oraz odlewniczych, składowane w postaci pryzmy po fazie eksploatacji stanowią zagrożenie środowiskowe. Niewątpliwym jest znaczne zanieczyszczenie gleby w miejscu składowania odpadów. Pod wpływem działania czynników atmosferycznych, w postaci deszczy, składniki składowane materiału ulegają wymyciu i przedostają się do wód podziemnych. Składowanie odpadów oraz surowców w postaci pryzm jest często wykorzystywane w różnych gałęziach przemysłu. Pryzmę buduje się poprzez warstwowe nakładanie materiału. Utworzoną pryzmę należy w trakcie składowania w odpowiedni sposób przerabiać, aby zachowywała ona swoją homogeniczność. Wilgotność materiału różni się w zależności od miejsca pobrania próbki. W dolnych warstwach materiał jest bardziej wilgotny niż w wyższych. W celu zachowania jednorodnej wilgotności, należy co jakiś czas przesyłać materiał z dolnej warstwy oraz delikatnie go wymieszać.

Sposoby postępowania ze składowaniem oraz kontrolą przedsiębiorstwa zajmującego się przerobem tego materiału jest uregulowana przez normę ISO 14001, która stanowi zbiór przepisów dotyczący organizacji Systemu Zarządzania Środowiskowego. Norma ta ma pomóc przedsiębiorstwom w podjęciu i uregulowaniu działań, które zapobiegają zanieczyszczeniu środowiska.

1.3. Metale ciężkie

Do prawidłowego funkcjonowania organizmów żywych niezbędna jest obecność wielu metali śladowych, które regulują podstawowe procesy życiowe. Metale ciężkie mają toksyczny wpływ na środowisko oraz organizmy żywe, ponieważ zaburzają wiele funkcji fizjologicznych. Do metali ciężkich zaliczane są przede wszystkim rtęć, ołów, kadm, chrom, nikiel, miedź, cynk i bizmut.

Cynk jest znanym pierwiastkiem chemicznym występującym w przyrodzie. Do jego minerałów należą przede wszystkim blenda cynkowa, cynkit, franklinit, willemmit, wurcyt. Związki cynku używane są m.in. w produkcji farb cynkowych, do drukowania tkanin, w preparatach ochronnych przeciwko pleśniom, w środkach dezynfekujących. Źródłami zanieczyszczeń środowiska przez cynk są: spalanie węgla, ropy naftowej i ich pochodnych oraz ścieki komunalne. Cynk zawarty w odpadach górniczych i przemysłowych często dostaje się do wody ze względu na dobrą rozpuszczalność [2]. Cynk jest toksyczny dla organizmów żywych, gromadzi się w wątrobie, nerkach i gruczołach płciowych. Objawami zatrucia cynkiem są np. wymioty, zmęczenie, ospałość, upośledzona odpowiedź immunologiczna [3]. Zawartość cynku w glebie waha się w zależności od 25 do 1000 mg/kg w zależności do charakteru terenu [4]. Jest on niezbędny do funkcjonowania roślin, jednak w dużych ilościach jest toksyczny.

Miedź występuje w przyrodzie w stanie rodzimym oraz w postaci rud np. bornit, energit, kupryt, azuryt [2]. Pierwiastek ten w organizmach żywych bierze udział w procesach oksydacyjno-redukcyjnych i reguluje metabolizm. Nadmiar miedzi jest szkodliwy, ponieważ powoduje uszkodzenia wątroby i nerek oraz zmniejsza stężenie hemoglobiny we krwi. Miedź jest dostarczana do organizmu wraz z pożywieniem w postaci roślin i warzyw, pochodzących z terenów o dużej emisji tego pierwiastka [3].

Ołów występuje w niewielkiej ilości w skorupie ziemskiej. Do jego minerałów należą m.in. galena, cerusyt, anglezyt, krokiet, wulfenit, mimetezyt [2]. Ołów jest bardzo toksycznym pierwiastkiem dla organizmów żywych. Do organizmu człowieka dostaje się wraz z pożywieniem i wodą oraz z powietrzem. Ołów powoduje zaburzenia funkcjonowania układu krwionośnego oraz nerwowego. Ten pierwiastek może powodować choroby nowotworowe [3]. Źródłem ołowiu w glebie jest apatyt, a jego zawartość wynosi od 3 do 50 mg/kg [4]. Na świecie występują obszary m.in. w Norwegii charakteryzujące się naturalnie wysoką zawartością ołowiu.

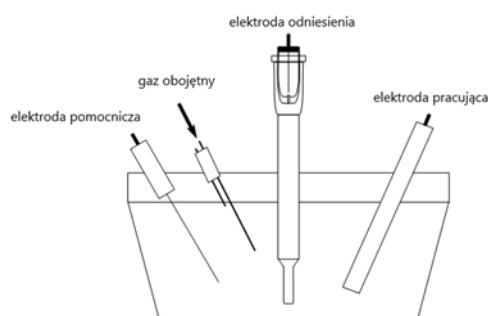
Żelazo występuje powszechnie w glebach, a jego źródłem są związki mineralne oraz organiczne w postaci hematytu czy glinokrzemianów. Związki żelaza w postaci wodorotlenków wykazują zdolności sorpcyjne ograniczając przepuszczalność wodną gleb. Średnia zawartość żelaza w glebach wynosi około 2.5%, jednakże wartość ta może być bardzo zróżnicowana w przekroju glebowym [4]. Pierwiastek ten jest niezbędny dla roślin z uwagi na proces fotosyntezy, aczkolwiek jego pobieranie z gleby jest znikome.

Mangan wchodzi w skład wielu rud m.in. piroluzyt, hausmanit, manganit, brautnit i rodonit [2]. Zawartość manganu w glebach różni się w zależności od ich pochodzenia i może wynosić od 10 do 4000 mg/kg [4]. Najbogatsze w ten pierwiastek są gleby wytworzone ze skał magmowych. Mangan pełni ważne funkcje w metabolizmie roślin poprzez katalizowanie procesu oddychania oraz udział w przemianach węglowodanów oraz azotu.

2. Metodyka badań

2.1. Woltaperometria stripingowa

Woltamerometria stripingowa to technika analityczna, w której mierzona jest zależność natężenie prądu – potencjał elektryczny. Układ pomiarowy składa się m.in. z naczynia woltaperometrycznego. W jego skład wchodzi: elektroda pracująca, elektroda odniesienia, elektroda pomocnicza, mieszadło, doprowadzenia gazu obojętnego, pojemnik oraz pokrywa naczynia. Elektroda pracująca jest elektrodą o zmiennym potencjale. W woltamperometrii jako elektrodę pracującą zwykle stosuje się elektrodę rtęciową. Elektroda odniesienia jest elektrodą niepolaryzowalną - charakteryzuje się niezmiennym potencjałem. Jako elektrodę odniesienia wykorzystuje się elektrodę chlorosrebrową, kalomelową lub siarczanową. Dodatkowo używa się elektrody pomocniczej, najczęściej wykonanej z drucika z platyny, która przejmuje nadmiarowy prąd. Do układu doprowadza się gaz służący do usuwania tlenu np. argon lub azot. Mieszadło służy do szybkiego wymieszania się roztworu po dodatku wzorca [5].



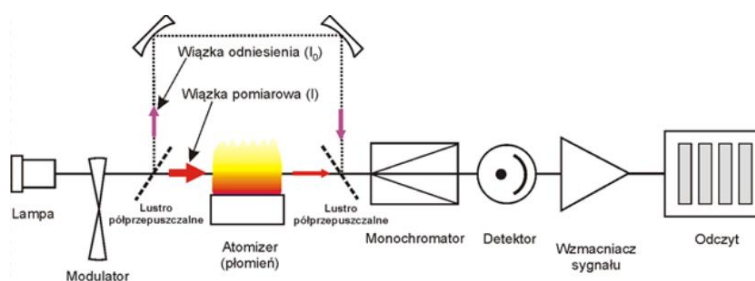
Rysunek 1. Naczynie do pomiarów woltamperometrycznych na podstawie [6].

Głównymi zaletami woltamperometrii są bardzo wysoka czułość metody, możliwość oznaczania kilku pierwiastków jednocześnie, tanie oraz szybkie pomiary. Do wad tej metody analitycznej należą: konieczność utylizacji rtęci przy stosowaniu kroplowej elektrody rtęciowej, wpływ zakłóceń pomiarów [5].

Do pomiarów woltamperometrycznych zastosowano technikę impulsowo-różnicową, która polega na nałożeniu na liniowo zmieniające się napięcie impulsów o stałej wysokości. W tej technice prąd próbkowany jest przed impulsem i na impulsie oraz mierzona jest ich różnica.

2.2. Absorpcyjna spektroskopia atomowa

Absorpcyjna spektroskopia atomowa (ASA) to metoda, która wykorzystuje zjawisko absorpcji promieniowania przez wolne atomy będące w stanie podstawowym. Każdy pierwiastek ma charakterystyczną wartość długości fali absorbowanego promieniowania. W tej metodzie badana jest zmiana natężenia promieniowania spowodowana absorpcją przez atomy danego pierwiastka. W wyniku przeprowadzonych badań otrzymuje się wartość stężenia oznaczanego pierwiastka w badanej próbce. Głównymi elementami spektrometru ASA są: lampa, modulator, atomizer, monochromator, detektor, wzmacniacz sygnału oraz komputer [5].



Rysunek 2. Schemat budowy spektrometru absorpcyjnego atomowego na podstawie [7].

Do zalet metody ASA należą: selektywność, uniwersalność, dokładność i precyzja, łatwość automatyzacji oraz dobrze zdefiniowane interferencje i sposoby ich eliminacji. Metoda ASA jak każda metoda ma swoje ograniczenia, należą do nich m.in. konieczność zmiany lampy przy zmianie oznaczanego pierwiastka i interferencje [5].

3. Część praktyczna

3.1. Aparatura i sprzęt laboratoryjny

W badaniach wykorzystano następującą aparaturę oraz sprzęt laboratoryjny:

- suszarka
- sito
- moździerz ceramiczny
- termometr
- pH-metr
- papierki lakmusowe
- konduktometr
- waga elektryczna firmy RADWAG Model AS60/220.X2
- mineralizator
- pipety automatyczne

Do pomiarów woltamperometrycznych użyto analizatora elektrochemicznego połączonego z komputerem. W skład zestawu pomiarowego wchodziły:

- analizator typ M161 firmy mtm-anko
- statyw (sterownik) elektrodowy M164D firmy mtm-anko
- elektroda pracująca - elektroda rtęciowa o kontrolowanym wzroście powierzchni kropli,
- elektroda odniesienia - elektroda chlorosrebrowa
- elektroda pomocnicza - drut platynowy

Do pomiarów atomowej spektroskopii absorpcyjnej użyto:

- spektrometr absorpcji atomowej firmy Perkin Elmer model 3110
- kuweta grafitowa firmy Perkin Elmer HGA 600 (prod. USA)

3.2. Oprogramowanie

Podczas rejestracji pomiarów woltamperometrycznych i ich interpretacji korzystano z programu EAQt.

3.3. Odczynniki

W badaniach wykorzystano następujące odczynniki:

- woda destylowana
- 10% roztwór kwasu azotowego (V) klasa: Suprapur
- wzorzec 10% roztwór Pb
- wzorzec 10% roztwór Zn
- HNO₃ cz.d.a. POCh

3.4. Opis procedury eksperymentu

3.4.1. Przygotowanie próbek

Na terenie przedsiębiorstwa zajmującego się przetwórstwem odpadów odlewniczych, koksowniczych czy ceramicznych znajdowało się kilka przyzm wchodzących w skład jednej dużej hałdy. Pryzma, z której pobrano próbki do badań składała się głównie z piasków odlewniczych oraz formierskich. Pobrane zostały trzy próbki w równomiernych odstępach z frontu przyzmy. Pryzmę oraz miejsce pobrania środkowej próbki przestawiono na **Rysunku 3**.



Rysunek 3. Miejsce poboru próbek z przyzmy.

Z tyłu pryzmy znajdował się nieduży odciek, z którego pobrano próbkę wody oraz osadu dennego znajdującego się na dnie odcieku. Po pobraniu dokonano wstępnej analizy próbek. Zmierzono pH wody pochodzącej z odcieku za pomocą papierków lakmusowych, temperaturę oraz jej przewodnictwo.



Rysunek 4. Próbki wody.

Po powrocie do laboratorium pobrany materiał poddano wstępnemu przygotowaniu. Wszystkie próbki stałe zostały umieszczone w suszarce. Natomiast w przypadku próbki wody z odcieku zbadano ponownie temperaturę, przewodnictwo oraz wartość pH za pomocą pH-metru (**Tabela 2**). Próbki wody z odcieku przechowywano w lodówce. Próbki materiału z pryzmy oraz osadu dennego po wysuszeniu do stałej masy poddano procesowi homogenizacji. Następnie zostały przesiane, a otrzymany przesiew zhomogenizowano w moździerzu ceramicznym.

Tabela 2. Wartości pH, przewodnictwa oraz temperatury dla próbek wody z odcieku oraz osadu dennego.

	Próbka	pH [-]	temperatura [°C]	przewodnictwo [mS/cm]
Woda z odcieku	Badanie w miejscu pobrania	9	12.6	13.40
	Badanie w laboratorium	9.176	17.0	14.29



Rysunek 5. Homogenizacja próbek w moździerzu ceramicznym.



Rysunek 6. Próbkę stałe po homogenizacji.

W ten sposób zhomogenizowane próbki poddano dalszemu przygotowaniu do badań metodą woltamperometrii strippingowej. Badanie wymagało wcześniejszego ługowania próbek. Za pomocą wagi analitycznej odmierzone próbki do procesu ługowania (**Tabela 3**). Materiał umieszczono w zlewkach a następnie do każdej z nich dodano po 10 cm³ 10% kwasu azotowego (V). Proces ługowania prowadzono przez godzinę, podczas którego co 10 minut mieszano zawartość zlewki. Następnie jej zawartość przesączono za pomocą sączka laboratoryjnego. Otrzymane przesącze stanowiły próbkę do badań.

Tabela 3. Masy próbek materiału z pryzmy oraz mułu odważone do ługowania.

Próbka	Masa próbki do ługowania [g]
Pryzma 1	0.4004
Pryzma 2	0.4001
Pryzma 3	0.4009
Osad denny	0.4003

3.4.2. Oznaczenia technikami woltamperometrii strippingowej (Zn, Pb) oraz ASA (Fe, Pb, Zn, Cu, Mn)

Pomiary prowadzono za pomocą metody woltamperometrii strippingowej techniką impulsowo-różnicową z wykorzystaniem analizatora firmy MTM-Anko (typ M161) (**Rysunek 7**). W skład układu pomiarowego wchodziły: elektroda pracująca (rtęciowa), odniesienia (chlorosrebrowa) oraz pomocnicza (druć platynowy). Pomiary próbek prowadzono metodą 3-krotnego dodatku wzorca.



Rysunek 7. Aparatura do pomiarów woltamperometrycznych (analizator elektrochemiczny M161E MTM-Anko Kraków).

Próbkę osadu dennego oraz wody poddano dodatkowo badaniom metodą ASA. W tym celu próbki odcieku z pryzmy oraz osadu dennego poddano mineralizacji mikrofalowo w kwasie azotowym(V). Mineralizacja przebiegała trójstopniowo w etapie:

- 1) Temperatura (min.110°C - maks.150°C), ciśnienie 35 atm, czas grzania 5 min, czas chłodzenia 5 min.
- 2) Temperatura (min.110°C - maks.150°C), ciśnienie 35 atm, czas grzania 15 min, czas chłodzenia 10 min.
- 3) Temperatura (min.110°C - maks.150°C), ciśnienie 35 atm, czas grzania 5 min, czas chłodzenia 5 min.

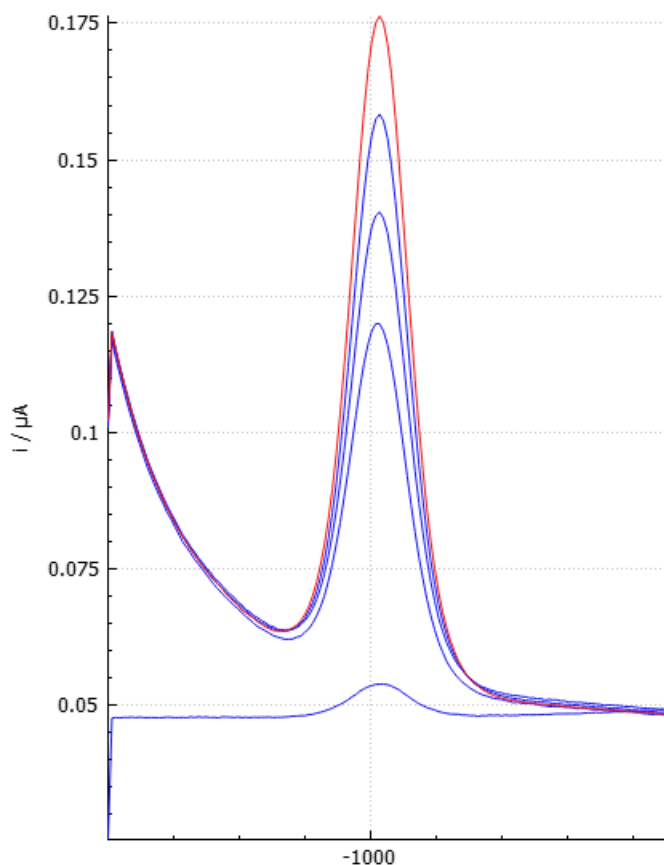
3.5. Parametry pomiarów

Parametry techniki impulsowej różnicowej podczas oznaczania ołowiu i cynku:

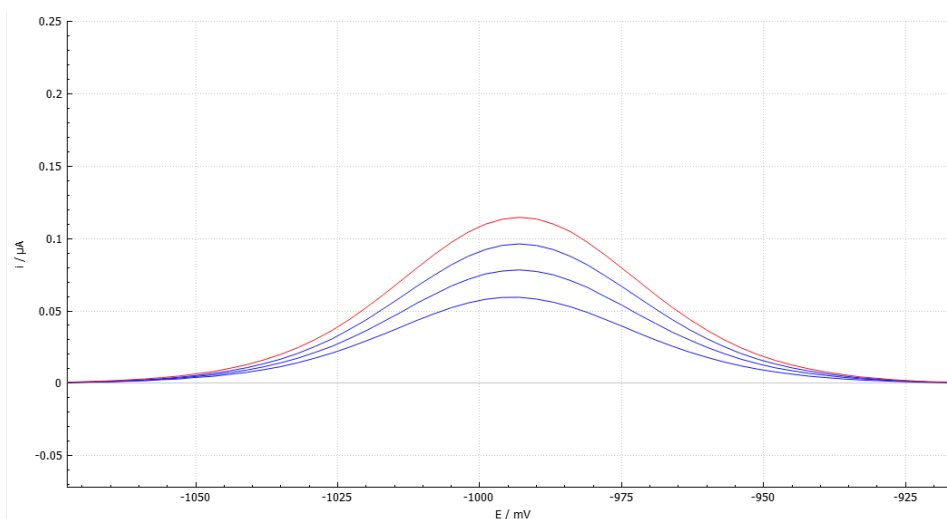
- potencjał początkowy (E_p): -1200 mV,
- potencjał końcowy (E_k): 0 mV,
- wartość schodka potencjału (E_s): 3 mV
- wartość impulsu potencjału (dE): 30 mV
- zakres prądowy: 1 μ A.

3.6. Zestawienie wyników

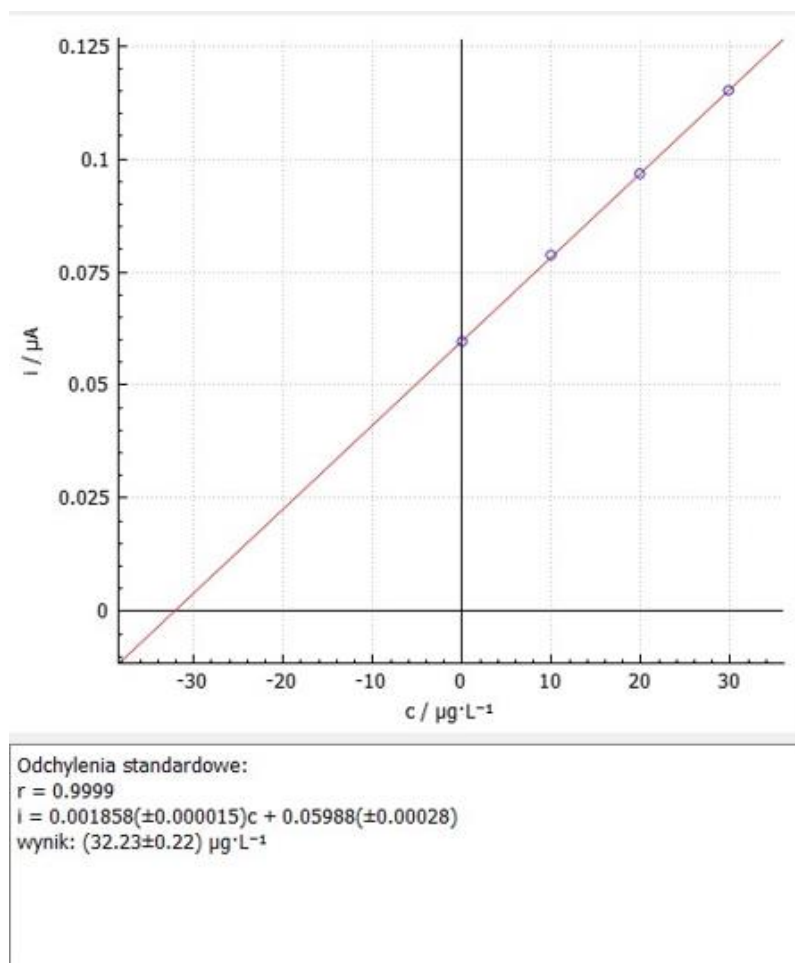
W wyniku prowadzonych eksperymentów zarejestrowano krzywe woltamperometryczne DP oraz dokonano kalibracji wg metody 3-krotnego dodatku wzorca. Sposób postępowania z zarejestrowanymi krzywymi, był jednakowy dla każdej próbki. Najpierw wybrane krzywe uśredniano, następnie dopasowywano tło próbki do krzywych i je odejmowano. W kolejnym kroku dokonywano kalibracji w celu otrzymania wyniku oznaczenia. Przykładowy zestaw uśrednionych krzywych woltamperometrycznych DP, krzywych po odjęciu tła oraz korekcji linii bazowej oraz krzywej kalibracyjnej, które zarejestrowano dla próbki Pryzmy 1 przedstawiono na **Rysunkach 8, 9 i 10**.



Rysunek 8. Krzywa voltamperometryczna ilościowego oznaczania jonów cynku Zn^{2+} w próbce pochodzącej z Pryzmy 1. Krzywe od dołu kolejno: tło (200 uL KNO_3 o stężeniu 0,5 M próbka i 4,8 uL H_2O); próbka + 20 uL próbki z Pryzmy 1; próbka + 5 uL wzorca Zn o stężeniu 10 M, próbka + 10 uL wzorca Zn o stężeniu 10 M, 15 uL wzorca Zn o stężeniu 10 M.



Rysunek 9. Krzywe voltamperometryczne DP CASV z Rysunku 1. po odjęciu tła oraz korekcie linii bazowej wg wielomianu III stopnia.



Rysunek 10. Krzywa kalibracyjna wyznaczona w oparciu o woltamogramy z Rysunku 9.

Wyniki oznaczeń jonów Zn(II) oraz Pb(II) w próbkach metodą woltamperometryczną zestawiono w **Tabeli 4**.

Tabela 4. Wyniki oznaczenia stężenia Zn(II) oraz Pb(II) dla próbek z przyzmy, mułu oraz wody metodą woltamperometrii stripingowej.

Próbka	Stężenie Zn(II) w naczynku		Stężenie Pb (II) w naczynku	
	c [$\mu\text{g/L}$]	r	c [$\mu\text{g/L}$]	r
Pryzma 1	32.23 ± 0.22	0.9999	17.45 ± 0.44	0.9997
Pryzma 2	34.60 ± 1.00	0.9985	32.37 ± 0.53	0.9996
Pryzma 3	22.37 ± 0.48	0.9997	18.84 ± 0.24	0.9999
Osad denny	42.46 ± 0.89	0.9989	30.20 ± 1.70	0.9960

Uwzględniając rozcieńczenie próbki, po zmieszaniu z elektrolitem podstawowym, przedstawione w **Tabeli 4** wyniki oznaczeń cynku oraz ołowiu zostały przemnożone przez współczynnik rozcieńczenia. Uzyskane wyniki zestawiono w **Tabeli 5**.

Tabela 5. Wyniki oznaczenia stężenia Zn(II) oraz Pb(II) dla próbek z pryzmy, mułu oraz wody metodą woltamperometrii strippingowej po przeliczeniu z uwzględnieniem objętości próbki.

Próbka	Stężenie Zn(II)	Stężenie Pb (II)
	c [µg/L]	c [µg/L]
Pryzma 1	8089.73 ± 55.22	4379.95 ± 110.44
Pryzma 2	8684.60 ± 251,00	8099.77 ± 133.03
Pryzma 3	5614.87 ± 120.48	4728.84 ± 60.24
Osad denny	10657.46 ± 223.39	7580.20 ± 426.70

Próbki osadu dennego (po mineralizacji), odcieku (przed i po mineralizacji) poddano analizie metodą atomowej spektroskopii płomieniowej ASA. Wyniki otrzymanych analiz przedstawiono w **Tabeli 6**.

Tabela 6. Wyniki oznaczenia analitów w próbkach odcieku z hałdy przed i po mineralizacji oraz osadu dennego po mineralizacji metodą atomowej spektroskopii płomieniowej.

Próbka	Analit				
	Zn	Cu	Mn	Fe	Pb
wartości wyrażone w µg/g					
Osad denny po mineralizacji	124.7 ± 1.5	11.58 ± 0.04	101.1 ± 1.2	5070 ± 65	20.080 ± 0.002
wartości wyrażone w mg/l					
Odciek z hałdy po mineralizacji	n.o.	0.14 ± 0.01	n.o.	4.10 ± 0.21	0.0120 ± 0.0015
Odciek z hałdy bez mineralizacji	n.o.	0.042 ± 0.002	n.o.	0.50 ± 0.01	0.009 ± 0.020

4. Dyskusja wyników

Analiza próbek materiału z pryzmy oraz osadu dennego z odcieku metodą woltamperometrii strippingowej wykazała zawartość jonów Fe(II) i Pb(II). Analizując wyniki próbek materiału z pryzmy można zauważyć, że największe stężenie jonów żelaza 8684.60 ± 251.00 µg/L oraz ołowiu 8099.77 ± 133.03 µg/L występuje w próbce nr 2. Porównując zawartości tych jonów na przekroju pryzmy można powiedzieć, że nie jest ona homogeniczna pod względem zawartości tych jonów. Najbardziej bogatą w oznaczane jony próbka był osad denny z odcieku.

W wyniku przeprowadzonych badań metodą ASA w próbce osadu po mineralizacji stwierdzono obecność analitów: cynku, miedzi, manganu, żelaza oraz ołowiu. Najwyższe stężenie analitu zaobserwowano dla żelaza 5070 ± 65 µg/g, a najniższe dla miedzi 11.58 ± 0.04 µg/g.

Analiza próbki odcieku z hałdy, którą poddano mineralizacji, wykazała obecność jonów miedzi, żelaza i ołowiu na poziomie odpowiednio 0.14 ± 0.01 mg/l, 4.10 ± 0.21 mg/l i 0.0120 ± 0.0015 mg/l. Otrzymane stężenia tych analitów są o wiele niższe niż otrzymane dla próbki osadu po mineralizacji. Analitów cynku i manganu nie wykryto w tej próbce. Niewielkie stężenia wykrytych jonów lub ich brak świadczą o małej wymywalności jonów do wody. Badania przeprowadzone nad próbka odcieku z hałdy bez wcześniejszej mineralizacji wykazały nieznaczną obecność jonów miedzi, żelaza i ołowiu, odpowiednio 0.042 ± 0.002 mg/l, 0.50 ± 0.01 mg/l i 0.009 ± 0.020 mg/l. Stężenia tych analitów są dużo

niższe niż dla próbki odcieku z hałdy, którą poddano wcześniejszej mineralizacji. Różnice mogą wynikać ze sposobu przygotowania próbek do badań. Próbka, która nie została poddana mineralizacji przed dokonaniem pomiarów metodą ASA została przefiltrowana – znaczna ilość jonów żelaza została w formie koloidalnej i na niej zaadsorbowały się jony miedzi.

5. Podsumowanie i wnioski

Przeprowadzone badania na próbkach: pryzmy, wody z odcieku oraz osadu dennego metodą woltaperometrii stripingowej oraz metodą ASA wykazały obecność metali ciężkich w próbkach. Przeprowadzone badanie pH oraz przewodnictwa w miejscu pobrania próbek wody oraz ich powtórzenie w laboratorium potwierdziły wysoką wartość przewodnictwa oraz pH. Zastosowanie metody woltaperometrii stripingowej do próbek materiału z pryzmy wykazało obecność analitów cynku i ołowiu. Różnice w zawartościach tych analitów dla poszczególnych próbek pryzmy wykazują, że pryzma nie jest homogeniczna.

Mineralizacja próbek wody z odcieku oraz osadu dennego przeprowadzona przed badaniami ASA umożliwiła ograniczenie wpływu matrycy na uzyskane wyniki. Materia organiczna nie zaburzała pomiarów ASA, co miało miejsce w przypadku pomiarów metodą woltaperometrii stripingowej. Spośród wszystkich próbek badanych za pomocą metody ASA w próbce osadu dennego oznaczono największe zawartości analitów tj.: cynk, miedź, mangan, żelazo i ołów. W próbce wody z odcieku oznaczono cynk, żelazo i ołów. Zawartości tych analitów były znacznie wyższe w próbce wody poddanej mineralizacji.

Wykonane oznaczenia potwierdziły wymywalność jonów analitów z pryzmy do wody w odcieku oraz ich akumulacje w osadzie dennym. Metoda ASA pozwoliła na oznaczenie większej liczby jonów pierwiastków w próbkach niż metoda woltaperometrii stripingowej.

Literatura

- [1] Pizon J., Czyż Z. „Wybrane zagadnienia z zakresu gospodarki przestrzennej i techniki” Wydawnictwo Naukowe TYGIEL, Lublin, 2016
- [2] Gomółka E., Szaynok A. „Chemia wody i powietrza” Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1997
- [3] Piontek M., Fedyczak Z., Łuszczynska K., Lechów H. „Toksyczność miedzi, cynku oraz kadmu, rtęci i ołowiu dla człowieka, kręgowców i organizmów wodnych” Zeszyty Naukowe, Inżynieria środowiska / Uniwersytet Zielonogórski nr 155 (2014), s. 70-83
- [4] Dobrzański B., Skawina T. „Gleboznawstwo” Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Warszawa, 1999
- [5] Kubiak W.W., Gołaś J. „Instrumentalne metody analizy chemicznej” AGH, Wydawnictwo Naukowe AKAPIT, Kraków, 2005
- [6] Strona internetowa: Wikipedia, „Woltaperometria cykliczna”, https://pl.wikipedia.org/wiki/Woltaperometria_cykliczna#/media/Plik:Uk%C5%82adtr%C3%B3jelektrody.png (dostęp: 08.12.2021)
- [7] Baś B. „Chemiczna analiza instrumentalna”, http://home.agh.edu.pl/~kca/adg_wyklad4_niestac.pdf (dostęp: 08.12.2021)