

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

# Oznaczanie zawartości pierwiastków Na, Mg, Fe, Cr, Mn, Zn w próbkach wody oraz mułu z jeziora metodą Atomowej Spektrometrii Absorpcyjnej (ASA)

## *Determination of the elements Na, Mg, Fe, Cr, Mn, Zn in water and lake silt samples by the Atomic Absorption Spectrometry (AAS) method*

Katarzyna Żurek, Anna Samek, Magdalena Jakubas

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

---

**ABSTRAKT:** W publikacji opisano zawartość pierwiastków Na, Mg, Fe, Cr, Mn, Zn w próbce wody i mułu pobranego z jeziora utworzonego na hałdzie w zakładzie odzysku surowców w Krakowie. Skupiono się na porównaniu obu próbek pod względem stężenia badanych pierwiastków. Użyto w tym celu metody analizy śladów – atomowej spektroskopii absorpcyjnej, która jest jedną z najczęściej stosowanych metod oznaczania stężenia pierwiastków w próbkach.

Wysoka szkodliwość dla środowiska była kryterium wyborów tych pierwiastków do analizy.

**ABSTRACT:** The publication determines the concentration of the elements Na, Mg, Fe, Cr, Mn, Zn in the samples of water and silt collected from the lake formed in the heap at the raw material recovery plant in Kraków. The focus was put on comparing the two samples in terms of the concentrations of the examined elements. For this purpose, the method of trace analysis was used - Atomic Absorption Spectroscopy, which is one of the most frequently used methods for metals' determining in various samples.

The elements for the determination were selected because of their high toxicity in the environment.

---

**Słowa kluczowe:** Atomowa spektroskopia absorpcyjna, ASA, Cr, Fe, Na, Mg, Mn, Zn, analiza śladowa, woda, metale ciężkie

## 1. Wstęp

Woda jest jednym z najbardziej powszechnych, a także najważniejszych związków chemicznych. Jako jedyna substancja występuje w trzech stanach skupienia. Woda pokrywa 70% powierzchni naszej planety – jako ciecz i lód, natomiast jako para wodna jest ważnym składnikiem atmosfery. Woda odgrywa ogromną rolę w przyrodzie. Jest nieodzownym składnikiem procesów życiowych organizmów żywych. Może również odkładać się tworząc osady jeziorne.

Na zawartość śladowych pierwiastków w osadach jeziornych wpływa przede wszystkim skład chemiczny podłoża jeziora, parametry takie jak: długość i rozwinięcie linii brzegowej, warunki fizykochemiczne (pH), głębokość czy zagospodarowanie terenów w otoczeniu jeziora [1].

W artykule przedstawiono wyniki badań zawartości metali ciężkich w wodzie. Zalicza się do nich wszystkie metale, których ciężar właściwy  $> 5 \text{ g/cm}^3$  – spośród badanych przez nas będą to: mangan, chrom, żelazo oraz cynk. Zanieczyszczenie wód metalami ciężkimi jest problemem, który ujawnił się na większą skalę stosunkowo niedawno. Pierwiastki te naturalnie nie ulegają samolikwidacji w procesie samooczyszczania – dlatego zanieczyszczenie wód wyżej wymienionymi związkami jest poważnym zagrożeniem. Co więcej, mogą wchodzić w reakcję z innymi, organicznymi bądź nieorganicznymi związkami, co powoduje ich kumulację w zwiększonych ilościach. Jak dotąd, bardzo niewiele wiadomo jaki rzeczywście wpływ mają metale ciężkie na środowisko wodne. Niełatwe jest również ustalenie jakie skutki mają podwyższone stężenia, ponieważ ich szkodliwość ujawnia się dopiero po dłuższym okresie. W związku z tym trudnym zagadnieniem istotne okazało się ustalenie dopuszczalnych stężeń dla metali ciężkich w próbkach wody [2]. W obecności jonów metali ciężkich, rośliny ujawniają specyficzne objawy toksycznego oddziaływania tych metali. Zauważono spadek

wzrostu liści, a także zahamowanie transpiracji, mogą także powodować problem z pobieraniem wody. Do mechanizmów odpornościowych roślin na metale ciężkie należą: obecność tzw. „białek opiekuńczych”, ograniczone przenikanie metali i utrudnienie ich przemieszczania się, czy detoksykacja [3].

### 1.1. Charakterystyka wybranych do badań metali:

#### 1.1.1. Cynk

Ilość cynku w wodach ulega znacznemu zróżnicowaniu i jest uzależniona od zanieczyszczeń czy geologii. Zawartość naturalna tego pierwiastka określona została na poziomie 10 µg/l. Mimo to, wody śródlądowe wykazują znacznie podwyższoną zawartość cynku. Na stopień jego toksyczności wpływa forma jonowa, twardość i odczyn. Stężenie cynku > 240 µg/l może być szkodliwe dla organizmów wodnych. W przypadku roślin jest składnikiem aktywnym wielu enzymów, a także pełni ważną funkcję w metabolizmie. Niedobór cynku powoduje zahamowanie rozwoju roślin. Obecnie znaczna ilość pyłów pochodzących z emisji przemysłowych powoduje nadmiar cynku.

#### 1.1.2. Żelazo

Wody powierzchniowe nieczęsto zawierają znaczące ilości żelaza. Ponadto występuje w nich w nieznacznych ilościach, nieprzekraczających wielkości rzędu kilkudziesięciu µg/l. Przyczyną tego jest większa dostępność tlenu, co skutkuje występowaniem głównie formy trudno rozpuszczalnej Fe<sup>3+</sup>, o wyższym stopniu utlenienia, która wytrąca się. Podwyższone stężenie żelaza może wpływać niekorzystnie na zawartość tlenu w wodzie – wzrost zużycia tlenu rozpuszczonego powoduje wzrost jego deficytu w wodzie, a także – w wyniku wytrącania się związków Fe<sup>3+</sup> o słabej rozpuszczalności – zwiększa ilość zawiesin.

#### 1.1.3. Chrom

Samoczynnie chrom może być usuwany z odpadów i gleby poprzez działanie wód opadowych i powierzchniowych. W wodach podziemnych zazwyczaj związki chromu są wykrywane w następstwie styczności z zanieczyszczonymi wodami powierzchniowymi. Chrom w wodach powierzchniowych pochodzi w większości ze ścieków przemysłowych. Występuje głównie w stopniach utlenienia: +3 i +6. W zależności od odmiany, zauważalny jest różny wpływ na środowisko, a także zdrowie człowieka. Chrom w odmianie Cr<sup>3+</sup> uznany jest za niezbędny składnik pokarmowy. Natomiast Cr<sup>6+</sup> ma właściwości mutagenne i kancerogenne.

#### 1.1.4. Mangan

Mangan jest często występującym składnikiem wód powierzchniowych oraz podziemnych. Głównie jest pochodzenia naturalnego. Źródłem manganu są minerały skał magmowych i osadowych, natomiast do wód podziemnych przedostaje się poprzez rozpuszczanie skał. Ponadto wysoka zawartość może być spowodowana działalnością ludzi- zanieczyszczenia przemysłowe, które odprowadzane są do wód powierzchniowych. W większości mangan występuje z żelazem. Rzadko zdarza się, aby w wodzie pojawił się mangan, a nie odnotowano obecności żelaza i na odwrót. Może przyjmować różne stopnie utlenienia, jednak w środowisku wodnym największe znaczenie mają Mn<sup>2+</sup> i Mn<sup>4+</sup>. W wodach o pH 4 - 7 zazwyczaj przeważa forma Mn<sup>2+</sup>, która jest bardziej rozpuszczalna. W wodach o znacznym potencjale utleniającym przeważa Mn<sup>4+</sup>, który wykazuje tendencję do wytrącania się osadów.



**Rysunek 1.** Zdjęcie przedstawiające jezioro, z którego pochodzą próbki.

## **2. Metodyka i wyniki pomiarów**

### *2.1. Próbki*

#### *2.1.1. Próbkę wody z jeziora*

Próbkę wody pobrano z jeziora, które utworzyło się na hałdzie w zakładzie odzysku surowców w Krakowie. Próbkę wody pobrano za pomocą zlewki na teleskopowym ramieniu. Pobraną wodę przelano do plastikowej butelki, a następnie przechowywano w lodówce w temperaturze ok. 4°C.

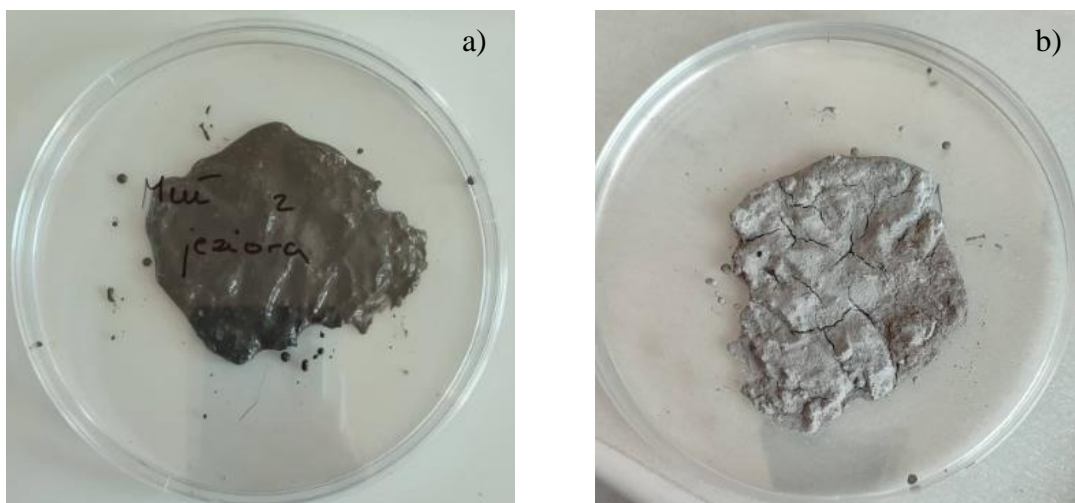
#### *2.1.2. Próbkę mułu z jeziora*

Próbka została pobrana z powierzchni dna jeziora, które utworzyło się na hałdzie w zakładzie odzysku surowców w Krakowie. Próbkę pobrano zbierając do pojemnika wierzchnią warstwę mułu, a następnie została przeniesiona na szalkę Pertiego i wstawiona do suszarki. Próbkę suszono w temperaturze około 70°C przez siedem dni.

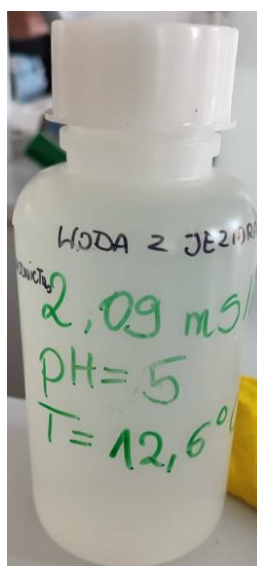
Wysuszoną próbkę przesiano na sicie 0.75 mm w celu usunięcia grubej frakcji – kamieni. Próbkę utarto w mójdzierzu agatowym. Z uzyskanego materiału przygotowano trzy próbki analityczne według poniższego schematu. Odmierzono do trzech próbek około 200 mg mułu.

- 0.2575 g
- 0.1988 g
- 0.2121 g

Dodano do próbek 10 ml 10% HNO<sub>3</sub> (Suprapur 65% HNO<sub>3</sub>). Po 30 min. przesączono przez sącze papierowy, przelewając wodą oraz 3 x 0.5 ml HNO<sub>3</sub>. Przesącz rozcieńczono wodą redestylowaną do kreski.



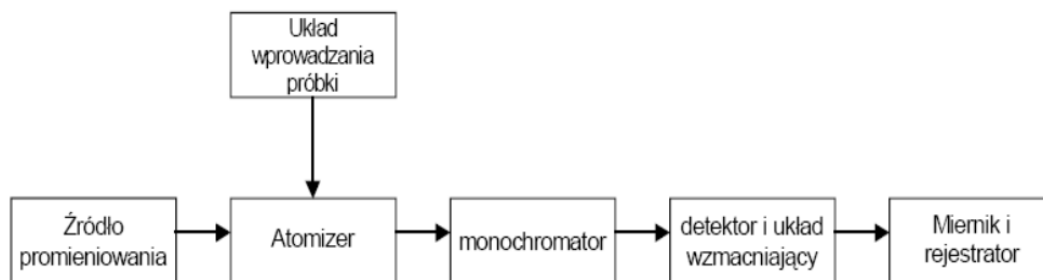
**Rysunek 2.** Próbka mułu z jeziora: a) przed wysuszeniem, b) po wysuszeniu.



**Rysunek 3.** Próbka wody z jeziora.

## 2.2. Pomiar ASA

W celu oznaczenia śladowych stężeń pierwiastków stosuje się jedną z powszechnych metod jaką jest Atomowa spektroskopia absorpcyjna. Wykorzystywana jest tutaj absorpcja światła przez atomy pierwiastków będących w przestrzeni pomiarowej w próbce poddanej atomizacji. Ilość zaadsorbowanego światła jest wprost proporcjonalna do stężenia pierwiastka. Do jednej z najczęstszych metod atomizacji należy technika płomieniowa- z wykorzystaniem palnika i wysokoenergetycznej mieszanki. W tym przypadku pomiar przebiega natychmiast, jednak możliwości pomiarowe ograniczają się do rzędów mg/L. Schemat pomiaru został zaprezentowany na **Rysunku 4.**



**Rysunek 4.** Schemat blokowy spektrometru absorpcji atomowej.

Do oznaczenia stężenia poszczególnych pierwiastków wykorzystano spektrometr ASA firmy Perkin Elmer 3110. Zastosowano technikę płomieniową stosując palnik acetylen – tlen. Lampy użyte do pomiarów to lampy katodowe.

Dla każdego oznaczanego pierwiastka stworzono krzywą kalibracji za pomocą wzorców, a następnie zmierzono stężenie badanych próbek.

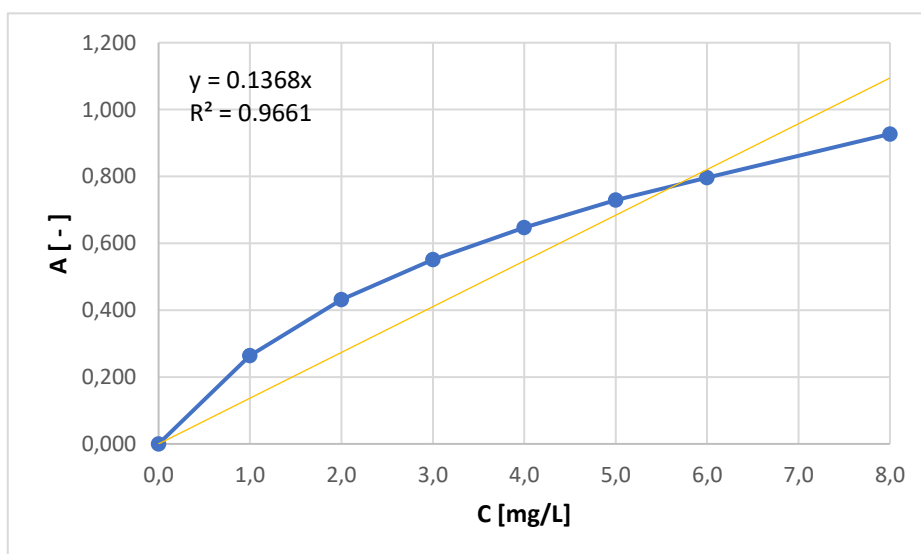
Oznaczenia:

- C – stężenie mg/L
- SD – odchylenie standardowe mg/L
- R – próbki wody z jeziora
- P – próbki mułu jeziornego
- P/R x 100 – stosowane rozcieńczenie na próbce

### 2.2.1. Sód – Na

**Tabela 1.** Wyniki oznaczeń ASA dla sodu – Na.

Muł	C [mg/L]	SD [mg/L]
-	-	-
Roztwór wody	C [mg/L]	SD [mg/L]
R1 x100	202.5	0.3

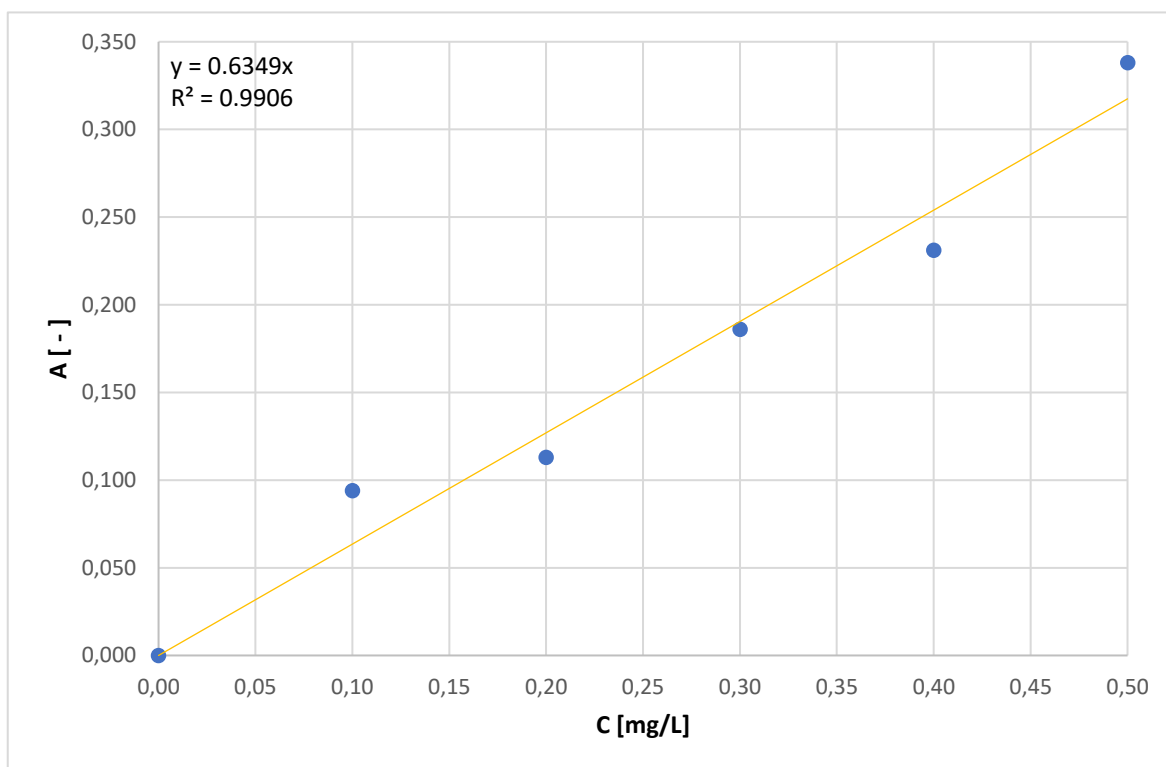


**Rysunek 3.** Krzywa kalibracji ilościowego oznaczania Na metodą fotometrii płomieniowej.

## 2.2.2. Magnez - Mg

**Tabela 2.** Wyniki oznaczeń ASA dla magnezu – Mg.

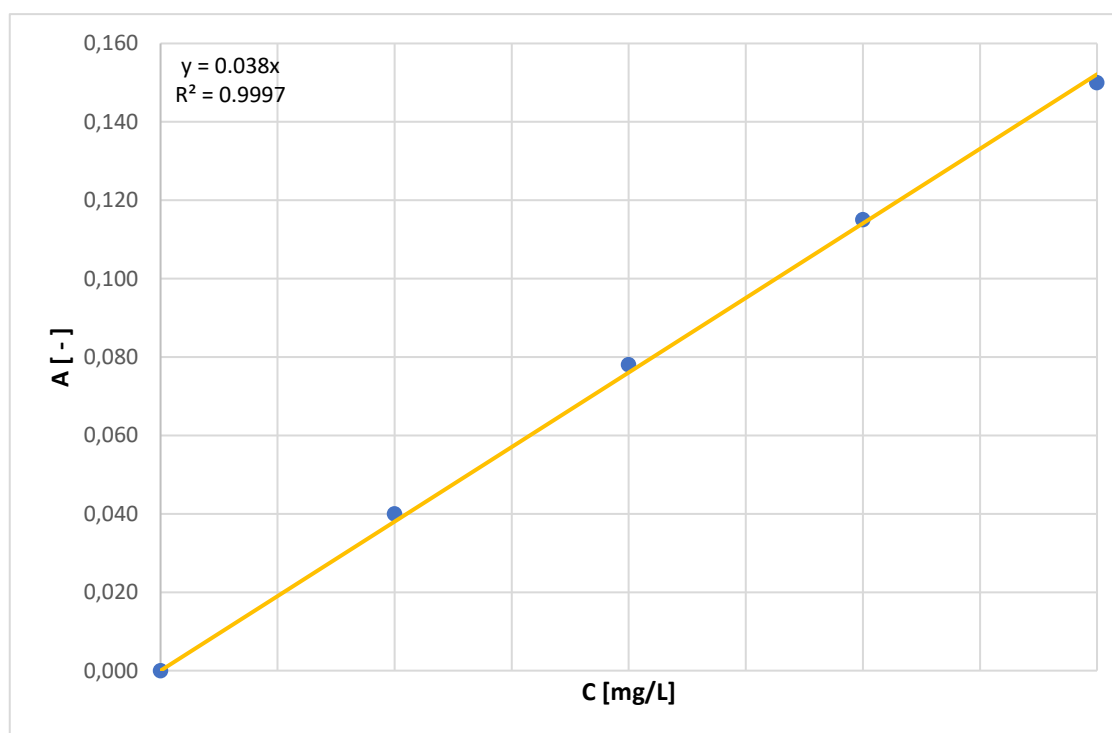
Muł	C [mg/L]	SD [mg/L]
P1 x 1000	34660.00	89.54
P2 x 1000	96330.00	445.00
P3 x 1000	85240.00	596.60
Roztwór wody	C [mg/L]	SD [mg/L]
R1 x 200	66.41	0.45

**Rysunek 4.** Krzywa kalibracji ilościowego oznaczania Mg metodą ASA, techniką płomieniową.

## 2.2.3. Żelazo – Fe

**Tabela 3.** Wyniki oznaczeń ASA dla żelaza – Fe.

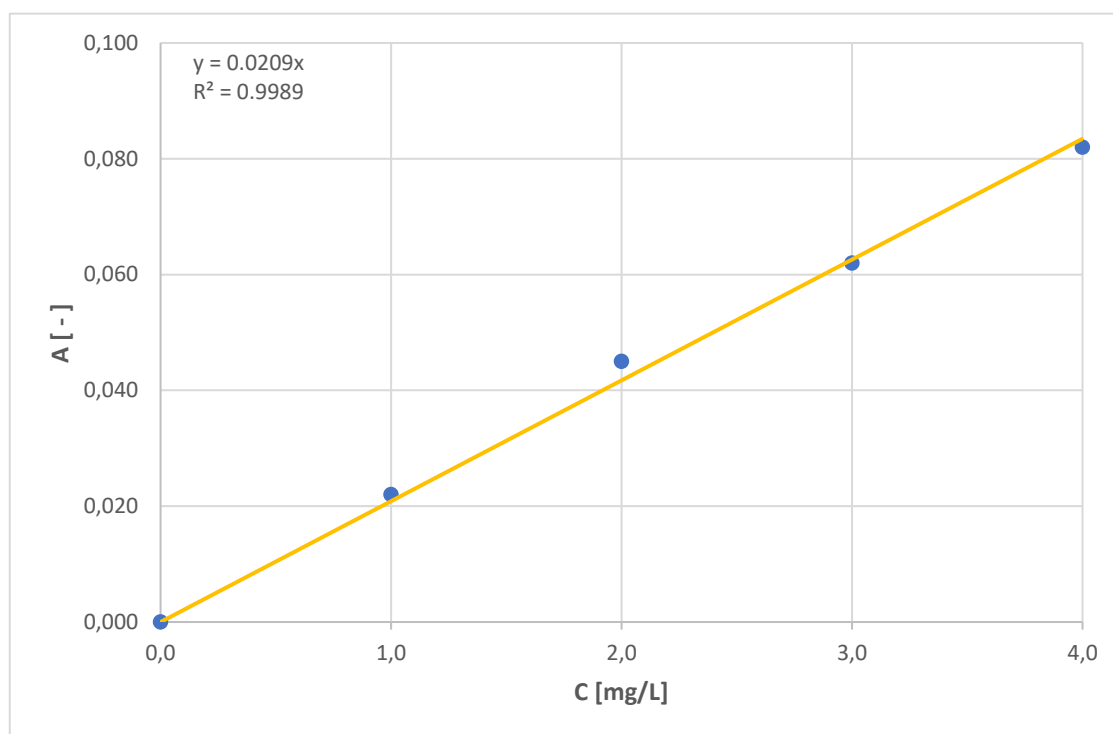
Muł	C [mg/L]	SD [mg/L]
P1	247.0	2.5470
P2	278.0	6.7560
P3	276.7	0.5692

**Rysunek 5.** Krzywa kalibracji ilościowego oznaczania Fe metodą ASA, techniką płomieniową.

## 2.2.4. Chrom – Cr

**Tabela 4.** Wyniki oznaczeń ASA dla chromu – Cr.

Muł	C [mg/L]	SD [mg/L]
P1	75.63	2.085
P2	76.62	0.280
P3	80.31	0.341

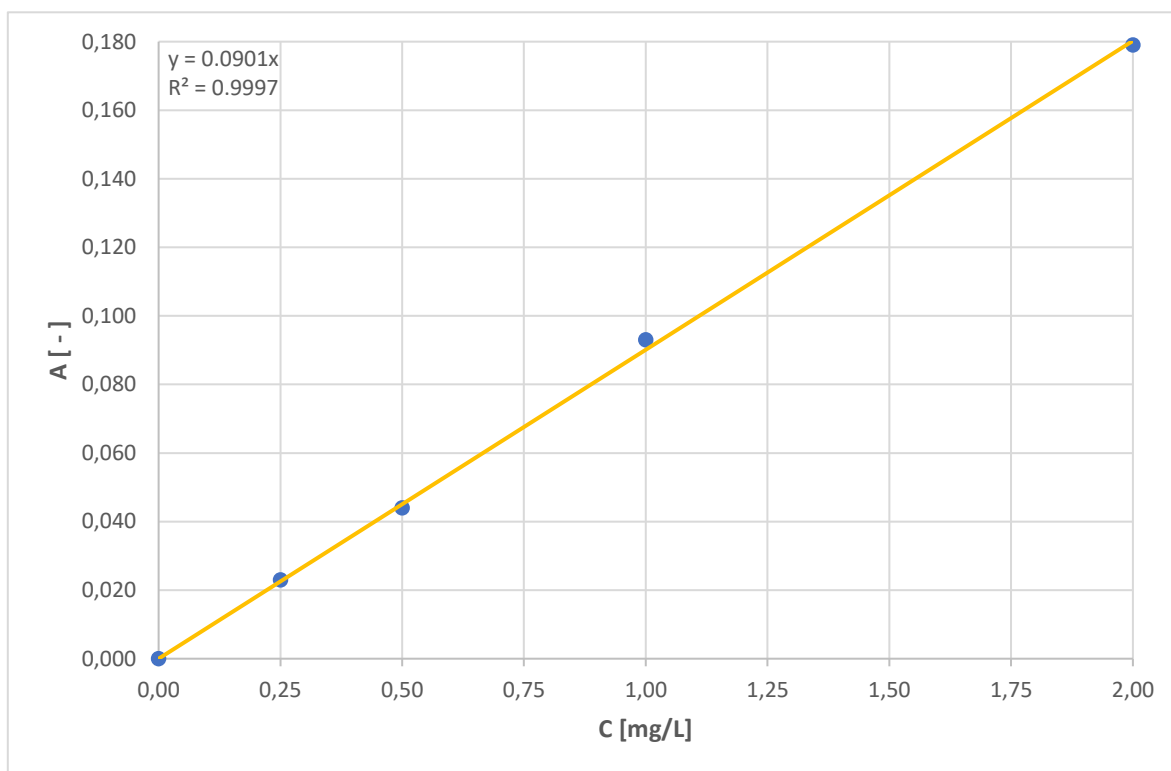
**Rysunek 6.** Krzywa kalibracji ilościowego oznaczania Cr metodą ASA, techniką płomieniową.



## 2.2.5. Mangan – Mn

**Tabela 5.** Wyniki oznaczeń ASA dla manganu – Mn.

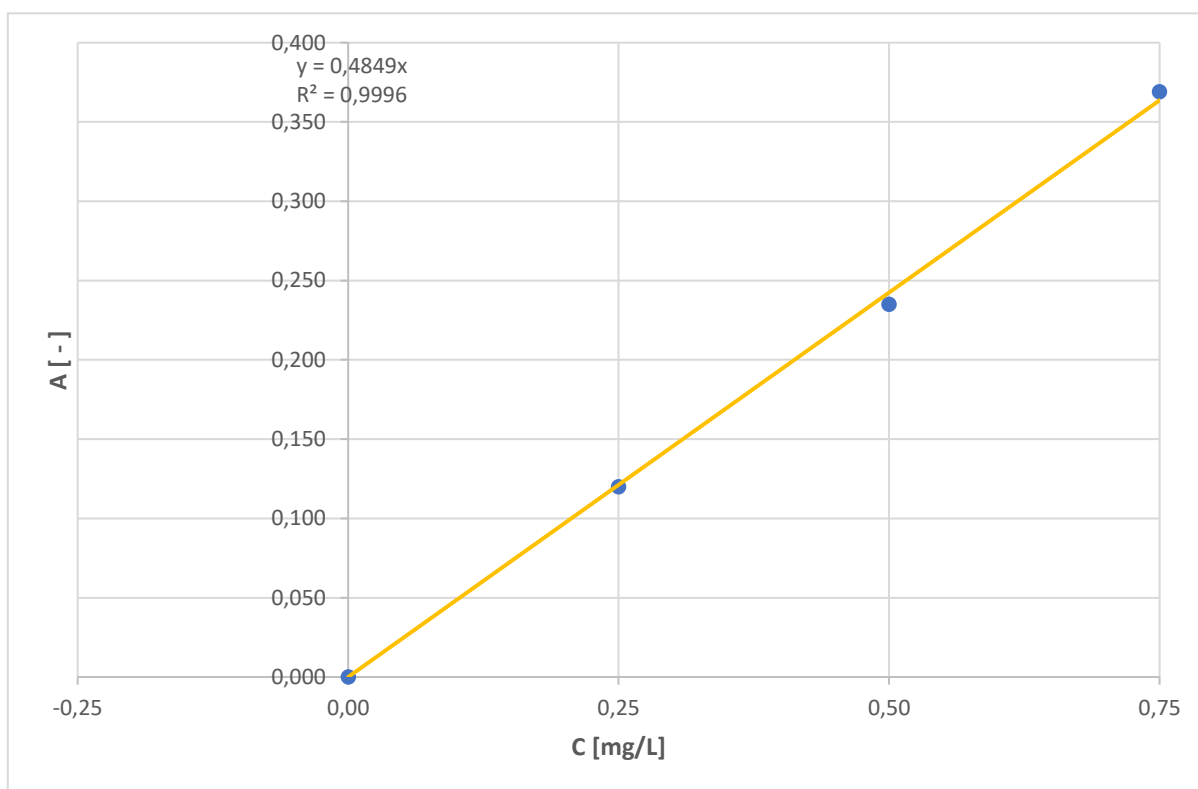
Muł	C [mg/L]	SD [mg/L]
P1 x50	1837.00	84.94
P2 x50	1990.00	33.15
P3 x 50	1986.00	16.91

**Rysunek 7.** Krzywa kalibracji ilościowego oznaczania Mn metodą ASA, techniką płomieniową.

## 2.2.6. Cynk – Zn

Tabela 6. Wyniki oznaczeń ASA dla cynku – Zn.

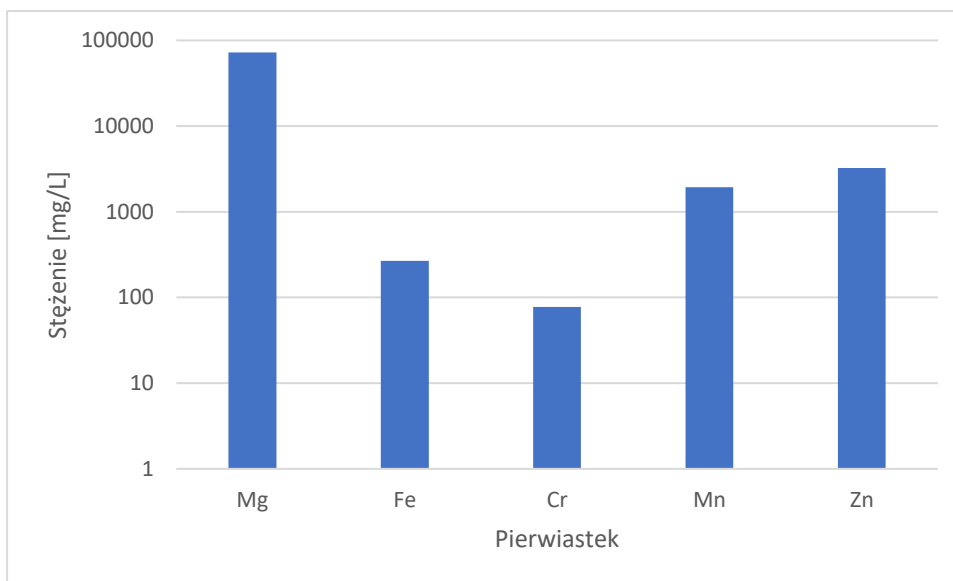
Muł	C [mg/L]	SD [mg/L]
P1 x100	3219.00	22.70
P2 x 100	3288.00	49.98
P3 x 100	3222.00	56.75



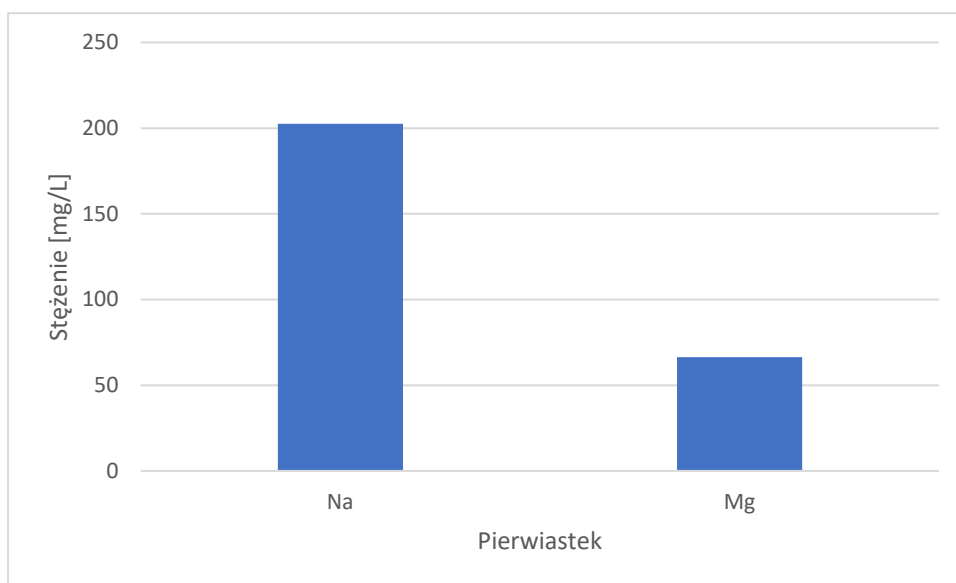
Rysunek 8. Krzywa kalibracji ilościowego oznaczania Zn metodą ASA, techniką płomieniową.

## 3. Analiza wyników i wnioski

Z przeprowadzonych badań wynika, że w wodzie pobranej z jeziora obecny jest jedynie sód i magnez, natomiast w mule znajdują się magnez, żelazo, chrom oraz mangan. Wynika to z tego, że w próbce wody żelazo, chrom oraz mangan występują w formie związanej, a w glebie (mule) te pierwiastki występują w formie jonowej, dzięki czemu można je wykryć za pomocą metody ASA. Podobna zależność dotyczy sodu, który występuje w wodzie w postaci jonów. W mule natomiast występuje w formie związanej i nie można go wykryć stosując metodę ASA. Podsumowując w pobranej próbce wody brak jest w formie jonowej pierwiastków niepożądanych takich jak mangan, chrom, cynk oraz żelazo. Jednak znajdują się one w glebie, co może wpływać niekorzystnie na roślinność. Szczególnie wysokie w próbce mułu jest stężenie cynku oraz manganu. Nadmiar cynku w glebie może wpływać szkodliwie na przebieg procesów mikrobiologicznych u roślin.



Rysunek 9. Wykres stężeń pierwiastków w mule w skali logarytmicznej.



Rysunek 10. Wykres stężeń pierwiastków w wodzie z jeziora.

## Literatura

- [1] Budzowski A., Gil R., Zięba K., *Chemia surowców kosmetycznych ćwiczenia laboratoryjne*. Krakowskie Towarzystwo Edukacyjne sp. z o.o. – Oficyna Wydawnicza AFM, Kraków 2014.
- [2] [http://www.os.not.pl/docs/czasopismo/1980/Florczyk\\_1-1980.pdf](http://www.os.not.pl/docs/czasopismo/1980/Florczyk_1-1980.pdf)
- [3] [https://www.proakademia.eu/gfx/baza\\_wiedzy/32/metale\\_ciezkie\\_jako\\_specyficzne\\_zanieczyszczenia\\_srodowiska\\_wodnego.pdf](https://www.proakademia.eu/gfx/baza_wiedzy/32/metale_ciezkie_jako_specyficzne_zanieczyszczenia_srodowiska_wodnego.pdf)
- [4] <file:///C:/Users/asame/AppData/Local/Temp/%C5%BBelazo-w-wodzie-przeznaczonej-dospo%C5%BCycia-przez-ludzi.pdf>
- [5] [file:///C:/Users/asame/AppData/Local/Temp/Beata\\_Konopczynska\\_Usuwanie\\_jonow\\_chromu\(III\)\\_z\\_roztworow\\_wodnych\\_technika\\_ultrafiltracji\\_roztworow\\_micelarnych\\_\(MEUF\).pdf](file:///C:/Users/asame/AppData/Local/Temp/Beata_Konopczynska_Usuwanie_jonow_chromu(III)_z_roztworow_wodnych_technika_ultrafiltracji_roztworow_micelarnych_(MEUF).pdf)

- [6] <file:///C:/Users/asame/AppData/Local/Temp/Mangan-w-wodzie-przeznaczonej-do-spo%C5%BCycia-przez-ludzi.pdf>
- [7] <https://apinstruments.pl/absorpcyjna-spektrometria-atomowa/>
- [8] [http://www2.chemia.uj.edu.pl/~miskowie/Oznaczenie\\_metali\\_ciezkich\\_w\\_glebie\\_metoda\\_atomowej\\_spektrometrii\\_absorpcyjnej.pdf](http://www2.chemia.uj.edu.pl/~miskowie/Oznaczenie_metali_ciezkich_w_glebie_metoda_atomowej_spektrometrii_absorpcyjnej.pdf)