

Analiza metali ciężkich w praktyce

Poprawny wynik pomiaru jest podstawowym warunkiem dla otrzymania wiarygodnych wartości granicznych, które określane są jako zawartość **metali całkowitych**. Metale ciężkie, takie jak miedź, nikiel, cynk itp., można szybko i pewnie oznaczyć w próbkach wodnych za pomocą testów kuwetowych Hach® LCK. **Czynniki matrycowe**, jak np. jony zakłócające, zabarwienia, zmętnienia mogą jednak zakłócać pomiary i doprowadzić do niepoprawnych wyników. Jeżeli próbki zostaną przygotowane niewłaściwie, często przy użyciu czynników **kompleksujących** takich jak EDTA, NTA lub kwas cytrynowy, może doprowadzić to do uzyskania niższych wyników, ponieważ związki te wiążą jony metali, co może prowadzić do zahamowania przebiegu reakcji. Dlatego zazwyczaj należy **rozcieńczyć próbkę** przed wykonaniem właściwej analizy zawartości metali.

Przygotowanie próbek – tak czy nie?

Przed wykonaniem analizy **całkowitej zawartości metali** istotne jest poprawne przygotowanie próbki. Powodem jest często nieznany skład ścieków z poszczególnych procesów technologicznych. Wraz z substancjami dodawanymi do kąpieli w cyklu technologicznym, np. kąpieli elektrolitycznej, odtłuszczającej lub czyszczącej, do wody dostają się ukryte czynniki kompleksujące, które sprawiają, że potrzebne jest wstępne roztwarzanie próbek.

Podobne zasady dotyczą zmętnionej wody. W celu analizy całkowitej zawartości metali próbka wymaga homogenizacji (aby zapewnić równomierny rozkład substancji stałych), a następnie roztworzenia. W żadnym wypadku niedopuszczalne jest filtrowanie, ponieważ z próbki usuwane są metale zgromadzone w fazie stałej, co powoduje zaniżenie wyników.

Określanie zawartości **rozpuszczonych metali** wygląda jednak inaczej. Klarowne próbki mogą od razu zostać przebadane przy użyciu odpowiednich testów kuwetowych; próbki zawierające zmętnienia i zawiesiny mogą być przed analizą filtrowane za pomocą zestawu do filtracji membranowej LCW904 (1,2 µm) lub LCW916 (0,45 µm).

Homogenizacja

Mętne próbki muszą być homogenizowane przed roztwarzaniem, aby osiągnąć równomierny rozkład zawartych w nich substancji. Zgodnie z DIN 38402-A30 z lipca 1998 roku częstotliwość ruchów mieszadła magnetycznego powinna zostać ustawiona w taki sposób, by na powierzchni próbki utworzył się lej sięgający na głębokość 10% wysokości poziomu cieczy. Odpowiednia ilość próbki zostaje następnie pobrana za pomocą pipety w trakcie mieszania.

Regulacja wartości pH

Szczególnie istotne dla precyzyjnej analizy metali jest uregulowanie wartości pH przed i po roztworzeniu próbki. Żądaną wartość pH poniżej 1 przed roztwarzaniem osiąga się poprzez dodaniem standardowej ilości kwasu siarkowego zawartego w zestawie odczynników Crack Set. Jeśli w szczególnych przypadkach (np. w próbkach o zbyt wysokiej zdolności buforowania) wartość ta nie zostanie osiągnięta, należy dodać więcej kwasu siarkowego.



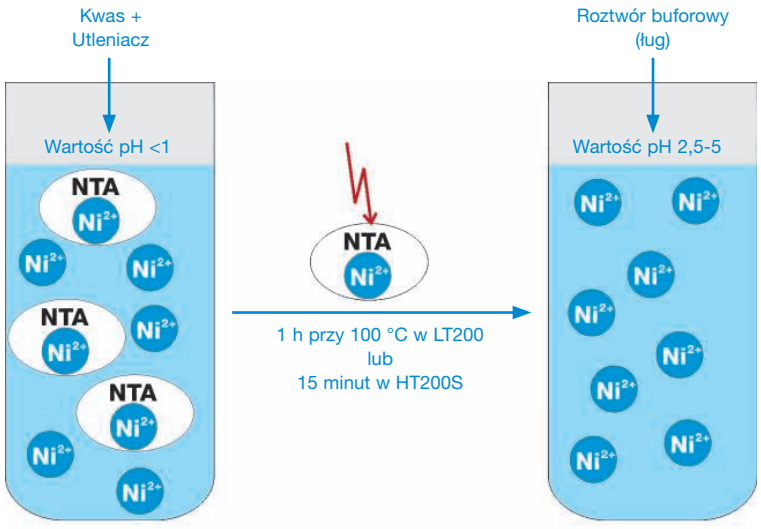
Crack Set LCW902 z kwasem, utleniaczem i roztworem buforowym.

Aby nie doszło do strącania wodorotlenków, konieczna jest kontrola pH po roztworzeniu próbki. Idealna wartość pH powinna mieścić się w zakresie od 2,5 do 5. Aby ją uzyskać, wystarczy z reguły dodać standardową ilość roztworu buforowego z zestawu odczynników Crack Set. Jeżeli wskazana wartość nadal nie zostanie uzyskana, należy dodać większą ilość kwasu siarkowego lub roztworu buforowego aż do uzyskania odpowiednich wartości pH (oba odczynniki w zestawie Crack Set).

Roztwarzanie próbek za pomocą zestawu odczynników Crack Set LCW902

Zestaw odczynników Crack Set nadaje się do roztwarzania metali, tj.ołowiu, kadmu, żelaza, miedzi, niklu i cynku. Nierozpuszczone lub skompleksowane metale ciężkie są rozpuszczane poprzez podgrzewanie w środowisku kwaśnym w obecności utleniacza: czas podgrzewania wynosi 1 godzinę w 100 °C w termostacie LT200 lub 15 minut w termostacie wysokotemperaturowym HT200S.

Czy dana próbka wymaga roztwarzania czy nie zależy od porównania wyników z roztwarzaniem i bez. Jeśli roztworzona próbka daje wyższe wyniki pomiarowe, oznacza to, że zawiera metale związane, które bez roztwarzania nie są analizowane. W celu oznaczenia całkowitej zawartości metali absolutnie konieczne jest w takim przypadku przygotowanie próbki za pomocą odczynników z zestawu Crack Set!



Rysunek 1: Zasada działania zestawu Crack Set: w procesie roztwarzania kwas i utleniacz powodują uwolnienie jonów metali ze związków kompleksowych.

Zasada działania zestawu odczynników Crack Set

Na Rysunku 1 pokazano zasadę działania zestawu odczynników Crack Set na przykładzie próbki wody. Kompleksowe związki niklu utleniane są poprzez termiczny rozkład w środowisku kwaśnym. Czynniki kompleksujące ulegają zniszczeniu w warunkach reakcji, a jony metali ciężkich (tutaj: nikiel) przechodzą do roztworu. Zazwyczaj usunięte zostają przy tym również zabarwienia i zmętnienia (wodorotlenki i węglany metali oraz metale związane z substancjami stałymi).

Przygotowanie próbek z użyciem zestawu odczynników Crack Set LCW902 może w większości przypadków odbywać się zgodnie z normalną procedurą. W szczególnych przypadkach konieczne jest jednak dostosowanie procedury do danej próbki oraz jej matrycy (np.przy zanieczyszczonych próbkach lub próbkach o dużej zdolności buforowania).

Poprawa zdolności roztwarzania: dwukrotne roztwarzanie

Czynniki redukujące, składniki organiczne oraz wysoka zawartość kompleksowych związków metali mogą prowadzić do tego, że standardowa ilość utleniacza nie wystarcza do całkowitego roztworzenia próbki.

Już samo rozcieńczenie próbki powoduje zmniejszenie wpływu czynników na matrycę przy jednoczesnym wzroście zdolności roztwarzania. Zwiększenie ilości utleniacza poprawia zdolność roztwarzania. Taki wariant nadaje się szczególnie do próbek o niskim stężeniu metali ciężkich, np. gdy dalsze rozcieńczanie prowadziłoby do wyjścia poza zakres tolerancji pomiarowej.

Dwukrotne roztwarzanie – procedura

Należy pozostawić związki do ostygnięcia po pierwszym okresie przebywania w LT200 (60 min.) lub HT200S (15 min.). Następnie trzeba dodać kolejną porcję czynnika utleniającego (2 łyżeczki z zestawu Crack Set) i podgrzewać przez kolejne 60 lub 15 minut w termostacie.

Stopniowe dodawanie utleniacza gwarantuje, że również po pierwszym roztwarzaniu w próbce obecna będzie wystarczająca ilość czynnika utleniającego.

Inne substancje roztwarzające

W przypadku oznaczania całkowitej zawartości chromu substancja roztwarzająca znajduje się w opakowaniu testu kuwetowego LCK313. Tylko w przypadku mocno zanieczyszczonych próbek, zawierających wysoką zawartość czynników redukujących lub zmętnień po roztwarzaniu, należy postępować według specjalnej procedury analitycznej (LYW513).

Dwukrotne roztwarzanie – procedura. Należy pozostawić związki do ostygnięcia po pierwszym okresie przebywania w LT200 (60 min.) lub HT200S (15 min.). Następnie trzeba dodać kolejną porcję czynnika utleniającego (2 łyżeczki z zestawu Crack Set) i podgrzewać przez kolejne 60 lub 15 minut w termostacie. Stopniowe dodawanie utleniacza gwarantuje, że również po pierwszym roztwarzaniu w próbce obecna będzie wystarczająca ilość czynnika utleniającego. W przypadku oznaczania całkowitej zawartości srebra konieczne jest wykonanie procedury dla testu: LCW954.

Prawidłowe wyniki pomiarowe dzięki kontroli zgodności

W przypadku analizy metali ciężkich szczególnie istotne są informacje na temat interferencji w badanej próbce. Prostym rozwiązaniem, pozwalającym na wyeliminowanie zakłóceń, jest rozcieńczenie próbki. Dlatego też w ramach badań wstępnych należy wyjaśnić, czy i w jakim stopniu konieczne jest rozcieńczenie próbki oraz który wariant roztwarzania jest najlepszy.

Rozcieńczanie

Podczas kontroli zgodności poprzez rozcieńczenie próbki jest ona rozcieńczana za pomocą destylowanej lub dejonizowanej wody. Zgodny wynik podczas oznaczania zawartości substancji powinien zostać uzyskany w co najmniej dwóch próbach roztwarzania z użyciem odczynników z zestawu Crack Set przy rozcieńczeniu na różnym poziomie, np. 1:5 (2 mL próbka + 8 mL woda dest.) oraz 1:10 (1 mL próbka + 9 mL woda dest.).

Naturalnie należy przy tym uważać, aby wyniki mieściły się w podanym zakresie dokładności pomiaru. Przy niskich stężeniach metali zalecane jest wykorzystanie metody dodatku wzorca.

Metoda dodatku wzorca

W ramach tej metody przed roztwarzaniem dodaje się do próbki roztwór o znanym stężeniu badanego parametru (roztwór wzorcowy Addista), a następnie poddaje badaniu za pomocą odpowiedniego testu kuwetowego (E1). Jednocześnie dokonuje się pomiaru próbki bez dodatku wzorca (E2). Następnie wylicza się przyrost stężenia: (A = E1 – E2/2).

Jeśli przyrost stężenia mieści się w ramach podanego przedziału ufności (na odwrocie opakowania wzorca Addista), próbka nie zawiera substancji zakłócających i może zostać poddana analizie bez dalszego rozcieńczania.



Rysunek 2: Czynności potrzebne do ustalenia całkowitej zawartości metali ciężkich lub zawartości rozpuszczonych metali ciężkich.

Porady praktyczne

- Próbki o wysokiej zdolności buforowej mogą wymagać dodatkowych, różnych od normalnej procedury, ilości kwasu i roztworu buforowego (zob. Regulacja wartości pH).
- Zmętnienia w roztworzonej próbce mogą zostać odfiltrowane (filtr membranowy LCW904 lub LCW916).
- Zabarwienie roztworzonej próbki musi zostać uwzględnione poprzez określenie wartości próby zerowej (por. Aplikacja Hach „Specyficzna wartość dla próbki zerowej" DOC042.60.00280).
- Może się zdarzyć, że w mocno zanieczyszczonych próbkach nie wszystkie związki metali zostaną w wystarczającym stopniu roztworzone. W takim przypadku należy wykonać procedurę dwukrotnego roztwarzania (zob. Poprawa zdolności roztwarzania).
- Przy silnym zasoleniu lub dużym zanieczyszczeniu związkami organicznymi szybkie schłodzenie naczynia reakcyjnego po roztwarzaniu hamuje tworzenie się drobnych kryształków i zapobiega powstawaniu strąceń. Oznaczane jony metali nie są w nich wówczas zawarte. Po zakończeniu procesu roztwarzania i krótkim schłodzeniu (5-10 minut) próbka jest neutralizowana, a następnie chłodzona pod strumieniem zimnej wody (Uwaga: należy założyć odzież ochronną!) lub w lodówce. Następnie wierzchnią warstwę roztworu oddziela się od strąconego osadu poprzez ostrożne dekantowanie lub pobieranie za pomocą pipety.
- Zanieczyszczone naczynia reakcyjne mogą szybko doprowadzić do zawyżenia wyników. Czyste naczynie jest warunkiem otrzymania prawidłowych wyników pomiarowych, szczególnie w przypadku stężeń śladowych! Naczynia należy czyścić za pomocą szczotki do butelek, a następnie kilkakrotnie przepłukać wodą destylowaną. Silnie zanieczyszczone naczynia nie nadają się do ponownego użytku!
- Oczyszczanie ścieków za pomocą mleczka wapiennego prowadzi do zwiększenia stężenia wapnia w wodzie, co zakłóca analizę fotometryczną niklu, chromu VI (występują zmętnienia) i kadmu (występują zabarwienia). W takim przypadku należy skorzystać z zestawu do oddzielania wapnia LCW903 (Cr, Cd) lub postępować wg aplikacji A128 (Ni). Opisano tam, jak poprzez dodanie cytrynianu zapobiegać niepożądanemu zmętnieniu roztworu podczas oznaczania zawartości niklu.

Usługi Hach

Zadzwoń, aby złożyć zamówienie oraz uzyskać wsparcie techniczne.

Pomoc techniczna w terenie.

Seminaria i warsztaty. Dalsze szkolenia i wymiana doświadczeń dotyczacych wykonywania analiz w praktyce.

Zapewnienie jakości łącznie z roztworami wzorcowymi, serwisem i sprawdzeniem urządzenia.

Niezawodny serwis.

www.hach.com
Aktualne informacje.

Literatura

Opisy procedur dla zestawu odczynników Crack Set i testów kuwetowych dla ołowiu, kadmu, chromu, żelaza, miedzi, niklu, srebra, cynku, cyny.

Schemat poglądowy „Operational analysis in the metal industry", art. nr DOC062.60.00273



Autor: Petra Pütz, Inż. dypl. chemii
Zastosowania produktów laboratoryjnych Hach

DOC042.60.20006.Nov15