

ANNA WRĘCZYCKA  
NATALIA ZELICHOWICZ

## ZASTOSOWANIE JONOSELEKTYWNEJ ELEKTRODY RODANKOWEJ W BEZPOŚREDNIM, POTENCJOMETRYCZNYM OZNACZANIU RODANKÓW W WODACH I ŚCIEKACH

### 1. Wstęp

Zawartość rodanków w wodach w zależności od ilości i kategorii wody oznacza się metodą argentometryczną lub kolorymetryczną [1]. Natomiast w ściekach rodanki można oznaczyć następującymi metodami: siarczanu miedziowego opisaną przez Kaya [2], pirydynowo-pirazolową Epsteina [3, 4], Aldrige'a [5], azotanu rtęciowego [6], kolorymetrycznie w postaci kompleksu żelazowego po uprzednim oddzieleniu związków fenolowych na kolumnie wymieniaacza anionowego [7].

W celu skrócenia czasu wykonania analizy, znacznego uproszczenia techniki jej wykonania oraz wyeliminowania substancji toksycznych, w pracy niniejszej zaproponowano oznaczanie rodanków metodą potencjometrii bezpośredniej z zastosowaniem jonoselektywnej elektrody rodankowej.

Jonoselektywna elektroda rodankowa opracowana przez autorów [8] należy do heterogennych elektrod stałych, bez roztworu wewnętrznego.

W przedstawionej pracy jako test wybrano 12 wód rzecznych województwa częstochowskiego objętych kontrolą Laboratorium Ośrodka Badań i Kontroli Środowiska w Częstochowie oraz ścieki z trzeciego etapu oczyszczania tj. po biologicznym oczyszczaniu w Oczyszczalni Ścieków w Częstochowie.

Analizowane ścieki i wody nie zawierały rodanków, dodawano je w określonych ilościach. Jako metodę porównawczą oznaczania rodanków w przypadku wód rzecznych przyjęto metody: spektrofotometryczną i argentometryczną — zakres stężeń rodanków odpowiadał dopuszczalnemu zakresowi dla wód II kategorii tj. od 5—50 mg/dm<sup>3</sup> [9]. W analizie ścieków natomiast metodą porównawczą była metoda spektrofotometryczna z solami żelaza [10].

### 2. Część doświadczalna

Aparatura, odczynniki i roztwory

— pehametr typ N 517 firma Mera-Elwro, dokładność odczytu 0,1 mV

- elektroda odniesienia — chlorosrebrowa z podwójnym kluczem elektrolitycznym
- elektroda wskaźnikowa — jonoselektywna elektroda rodankowa konstrukcji własnej
- spektrofotometr „Spekol” firmy Zeiss Jena
- rodanek potasowy    roztwór 0,1 M
- azotan srebra        roztwór 0,1 M
- chlorek potasowy    roztwór 0,1 M
- siarczan amonowo-żelazowy

Wszystkie roztwory przygotowano z odczynników czystości cz.d.a.

Sposób wykonania oznaczenia rodanków w wodach metodą potencjometrii bezpośredniej

Możliwość oznaczania rodanów w wodach rzecznych zbadano stosując wody o określonym składzie chemicznym jako testy, do których dodawano rodanów w granicach stężeń 5—50 mg/dm<sup>3</sup>. Krzywą wzorcową sporządzano na podstawie wyników pomiarów potencjału elektrody w roztworach testowanych o danym składzie, zbliżonym do analizowanych próbek. Zawartość rodanów w próbce oznaczono mierząc wartość potencjału elektrody w danym roztworze i odczytując z krzywej wzorcowej odpowiadające im stężenia. W tablicy 1 zamieszczono skład chemiczny próbek wód rzecznych.

Sposób wykonania oznaczenia rodanków w ściekach metodą potencjometrii bezpośredniej

Oznaczanie rodanów w ściekach wykonano w oparciu o uprzednio sporządzone krzywe wzorcowe, podobnie jak w przypadku wód, ścieki stanowiły tło, do którego dodawano znane ilości rodanów. Wykonano dwie serie pomiarów:

1. zawartość rodanów oznaczano w ściekach po uprzednim wydzieleniu na kolumnie anionitowej (wofatyt AD-41).
2. zawartość rodanów oznaczano w ściekach bezpośrednio.

### 3. Dyskusja wyników i wnioski

W przypadku oznaczania rodanów w wodach rzecznych, z przeprowadzonej oceny statystycznej testem t-Studenta wynika, że obliczona wartość „t” leży w przedziale  $(1 - \alpha) = 0,90 - 0,95$ , co świadczy o tym, że popełnione błędy są statystycznie nieistotne bądź też mało istotne. W tabeli 2 zamieszczono przykładowe wyniki oznaczania rodanów w wodach rzecznych metodą potencjometryczną i spektrofometryczną. Na podstawie oceny statystycznej stwierdzono, że wyniki uzyskane tymi metodami są porównywalne.

Jonoselektywną elektrodę rodankową można więc stosować do bezpośredniego potencjometrycznego oznaczania zawartości rodanów w wodach rzecznych II kategorii. Proponowana metoda w porównaniu z dotychczas stosowanymi metodami jest znacznie krótsza i łatwiejsza do przeprowadzenia.

Oznaczanie zawartości rodanów w ściekach w granicach stężeń od 1,2—11,6 g/dm<sup>3</sup> można wykonać w zależności od składu ścieków bądź po

rozdzieleniu na wymienniczu jonowym, jeżeli obecne są jony interferujące, lub bezpośrednio w badanej próbce, gdy zawartość jonów interferujących nie przekracza wartości określonych współczynnikami selektywności, co praktycznie można wykonać dla ścieków po biologicznym oczyszczeniu. W tabeli 3, 4 zamieszczono przykładowe wyniki oznaczania rodanów w ściekach za pomocą elektrody rodankowej.

Proponowana metoda nie jest pozbawiona błędów, ale według oceny statystycznej testem u-Lorda na 28 prób tylko 3 posiadają błąd statystycznie istotny, a rozpiętość R mieści się w zakresie 0,16—0,98.

Zaletą tej metody jest krótki czas wykonania analizy, wyeliminowanie substancji toksycznych oraz możliwość stosowania jej w szerokim zakresie stężeń.

Nr próbki	pH	tlen /dm <sup>3</sup>	zapach	barwa	wygląd	ilość zawiesiny		żelazo /dm <sup>3</sup>	chrom /dm <sup>3</sup>	chlor /dm <sup>3</sup>	N(NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ) /dm <sup>3</sup>	N(NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ) /dm <sup>3</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> /dm <sup>3</sup>	magnez /dm <sup>3</sup>
						mg/dm <sup>3</sup>	mV							
6	7,4	10,6	bz	20	przeź. śl. zaw.	0,1	3,0	0,2	0,0	21,0	0,37	2,35	0,42	0,0
7	7,6	6,4	ZIR	25	lekko mętne	6,0	5,0	1,5	0,0	38,8	5,2	1,35	1,6	0,6
12	6,8	8,9	bz	25	drob. zaw.	9,7	5,4	1,2	0,0	31,1	9,0	1,35	0,4	1,9

  

Nr próbki	fenol oranż zasadowość		cynk /dm <sup>3</sup>	nikiel /dm <sup>3</sup>	ołów /dm <sup>3</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /dm <sup>3</sup>	utlenial. /dm <sup>3</sup>	Chzt /dm <sup>3</sup>	BZ <sub>5</sub> /dm <sup>3</sup>
	mV	mV							
6	0,0	1,4	0,0026	0,0	0,004	46,7	6,9	46,9	4,2
7	0,0028	3,4	0,0025	0,005	0,005	97,7	8,6	74,4	5,5
12	0,0025	0,8	0,005	0,013	0,018	224,0	6,8	59,5	4,1

Tablica 1. Skład chemiczny próbek wód rzecznych  
Table 1. Chemical consistence of the river water sample

Nr próbki	wprowadzono NCS — mg/dm <sup>3</sup>	Metoda potencjometryczna		Metoda spektrometryczna		t = $\frac{ \bar{X}_A - \bar{X}_B }{\sqrt{\frac{S_A^2 + S_B^2}{2}}}$
		oznaczono NCS — $\bar{X}_I$ mg/dm <sup>3</sup>	$S_A = \frac{1}{n-1} \sum \times (\bar{X} - X_i)^2$	oznaczono NCS — $\bar{X}_B$ mg/dm <sup>3</sup>	$S_B = \frac{1}{n-1} \sum \times (\bar{X} - X_i)^2$	
6	50	46,070	0,929	46,317	1,784	2,445
		46,070				
		47,218				
		48,328				
7	35	34,975	0,973	34,166	1,218	1,286
		34,162				
		32,592				
		33,752				
12	20	20,126	0,756	19,395	0,344	0,639
		19,198				
		18,328				
		20,213				

Tablica 2. Ocena statystyczna wyników oznaczenia rodanków w wodach rzecznych testem t-Studenta

A — metoda potencjometryczna B — metoda spektrofotometryczna

Table 2. Statistical evaluation of the results of the thioyanite determination in the river water, using the Students test

A — potentiometric method B — spectrophotometric method



Nr próbki	u	$X_I$	$\bar{X}$	R	$u - \bar{X}$	$u_0 = \frac{ u - \bar{X} }{R}$
1	11,6	11,3	11,3	0,8	0,3	0,37
		11,7				
		10,9				
5	2,9	2,6	2,7	0,3	0,2	0,66
		2,9				
		2,6				
6	1,16	1,0	1,07	0,2	0,09	0,54
		1,2				
		1,0				

Tablica 3. Ocena statystyczna wyników oznaczenia rodaników w ściekach testem u-Lorda z zastosowaniem jonoselektywnej elektrody rodankowej po rozdzieleniu na wymienniaczu jonowym

Table 3. Statistical evaluation (by the u-Lord test) of the results of the thiocyanite determination in the waste water, using the thiocyanite ion selective electrode after the separation on the ion exchanger

Nr próbki	u	$X_I$	$\bar{X}$	R	$u - \bar{X}$	$u = \frac{ u - \bar{X} }{R}$
1	5,8	5,16	5,35	0,85	0,45	0,53
		5,04				
		5,86				
2	4,35	4,35	4,89	0,81	0,45	0,66
		5,16				
		5,16				
7	0,058	0,058	0,06	0,005	0,002	0,4
		0,063				
		0,059				

Tablica 4. Ocena statystyczna oznaczenia rodanków w ściekach testem u-Lorda z zastosowaniem jonoselektywnej elektrody rodankowej (pomiar wykonano bezpośrednio w próbce)

Table 4. Statistical evaluation of the thiocyanate determination made by the u-Lord test in the waste water using ion selective thiocyanate electrode. The measurements have been made directly at the sample

## BIBLIOGRAFIA

- [1] T. Lipiec, Z.S. Szmal. Chemia analityczna z elementami analizy instrumentalnej, PZWL Warszawa 1976. London 1938.
- [2] A. Key, Gas Works Effluents and Ammonia, The Institution „S” Gas Engineers,
- [3] I. Epstein, Anal. Chem. 19, 272 (1947).
- [4] J.M. Kruse, M.G. Mellon. Anal. Chem. 25, 446 (1953).
- [5] W.N. Aldrige, Analyst, 69, 262 (1944), 70, 474 (1945).
- [6] Whiston T.G., Cherry G.W., Analyst 87, 819 (1962).
- [7] Z. Marczenko, Kolorymetryczne oznaczanie pierwiastków, WNT Warszawa 1968.
- [8] N. Zelichowicz, A. Wręczycka, Heterogenna elektroda rodankowa, Prace Naukowe Politechniki Częstochowskiej, Nauki Podstawowe 22, 123 (1982).
- [9] Norma Branżowa BN-71, Oznaczanie zawartości rodanków w ściekach.
- [10] W. Hermanowicz, W. Dożańska, J. Dojlido, B. Koziorowski, Fizyczno-chemiczne badania wody i ścieków, Arkady. Warszawa 1976.

ANNA WRĘCZYCKA  
NATALIA ZELICHOWICZ

**THE APPLICATION IONOSELECTIVE THIOCYANATE ELECTRODE FOR DIRECT  
QUANTITATIVE POTENTIOMETRIC ANALYSIS OF THIOCYANATE IN RIVERS  
WATER AND WASTE WATER**

SUMMARY

The test of the use of ionselective thiocyanate electrodes for quantitative analysis of thiocyanate in waters and effluents were conducted. The statistic evaluation of the results of the quantitative analysis of thiocyanate have been made by means of t-Student test in waters and u-Lord test in effluents. The statistic evaluation proved that the ionselective thiocyanate electrodes can be used for direct quantitative analysis of thiocyanate in waters and effluents.