

ANDRZEJ KOT

OZNACZANIE KADMU I OŁOWIU W WODACH MINERALNYCH I LECZNICZYCH Z UŻYCIEM SORBENTU CHELATUJĄCEGO

Streszczenie

Oznaczono metodą ASA zawartość Pb i Cd w wodach stołowych i leczniczych. Do zateżenia metali zastosowano sorbent z kalkonem. Zawartości kadmu i ołowiu w badanych wodach nie przekraczały dopuszczalnych norm przyjętych przez polskie ustawodawstwo.

Wstęp

Niezmiernie ważną rolą wody jest dostarczanie makroelementów i mikropierwiastków do ustroju człowieka. Tę funkcję spełniają naturalne wody mineralne. Są one spożywane w celach profilaktyczno-zdrowotnych, dietetycznych i orzeźwiających.

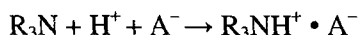
Wody mineralne w odróżnieniu od zwykłej wody pitnej charakteryzują się stałością składu chemicznego, obecnością pierwiastków śladowych, znaczną czystością mikrobiologiczną oraz odpowiednią, zrównoważoną ilością soli mineralnych (co najmniej $0,2 \text{ g/dm}^3$).

Naturalne wody mineralne zawierają też nieznaczne ilości pierwiastków toksycznych (kadm, ołów), których dokładne oznaczenie wymaga wstępnego zagęszczenia. Wstępne zagęszczanie i oddzielenie jest konieczne ze względu na bardzo niskie stężenie jonów, a także tzw. „efekt matrycy”. Zagęszczanie poprzez odparowywanie na palniku gazowym nie eliminuje matrycy (makropierwiastki). Przy zagęszczaniu na sorbencie chelatującym, jednocześnie pozbywamy się matrycy.

Celem niniejszej pracy było przebadanie naturalnych wód mineralnych i wód leczniczych na zawartość Pb i Cd. W celu zwiększenia precyzji oznaczeń i ich dokładności, do zagęszczania śladowych ilości pierwiastków użyto sorbentu chelatującego, zawierającego kalkon, który otrzymano w Katedrze Chemii Nieorganicznej i

Analitycznej AM w Lublinie [4, 5]. Sorbent ten otrzymano poprzez impregnację żelu krzemionkowego parami jonowymi złożonymi z kationu pochodzącego z ciekłego wymiennicza jonowego i anionu sulfonowanego odczynnika chelatującego.

Odczynnik chelatujący posiada w swojej strukturze jedną lub kilka grup funkcyjnych, kwasowych lub zasadowych, które tworzą z ciekłym wymienniczem jonowym trudno rozpuszczalną w wodzie parę jonową:



Zachowuje ona reaktywność w stosunku do wykrywanej lub rozdzielanej substancji. Jako ciekły wymiennicz stosowano Aliquat 336 (chlorek metylotrikapryloamoniowy), a odczynnikiem chelatującym był kalkon (granat eriochromowy R).

Material i metody badań

Oznaczono zawartość Pb (II) i Cd (II) w próbach 13 wód stołowych i 12 wód leczniczych.

Badano następujące wody mineralne:

Aqua Minerale, Bonaqua, Galicya, Juraj, Jurajska, Krynica Zdrój, Mazowszanka, Multi Vita (3 rodzaje), Nałęczowianka, Żywiec Zdrój. Wody te zostały zakupione w Przedsiębiorstwie Handlowym „Lumar” S.C. w Lublinie.

Wśród przebadanych naturalnych wód leczniczych znalazły się:

Ciechocińska, Franciszek, Henryk, Jan, Józef, Krynica, Krystynka, Kujawianka, Milusia, Słotwinka, Wielka Pieniawa, Zuber. Wody lecznicze zakupiono w Przedsiębiorstwie Zaopatrzenia Farmaceutycznego „Cefarm” w Lublinie. Wody były pakowane w 5 litrowe kartony, 1,5 litrowe butelki plastikowe oraz 0,33 litrowe butelki szklane.

Do badań pobrano 2 butelki plastikowe, 1 karton, 10 butelek szklanych. Oznaczenia prowadzono dla 5 serii próbek. Ponadto dla porównania przebadano próbki 4 wód wodociągowych, pochodzących z różnych regionów kraju: Warszawa, Lublin, Kąkolewnica (woj. białkopodlaskie), Mordy (woj. siedleckie).

Zawartość kadmu i ołowiu oznaczono metodą ekstrakcyjną atomowej spektrometrii absorpcyjnej w aparacie Pye Unicam. Jako czynnik kompleksujący kadm i ołów stosowano pirolidynokarboditionian amoniowy (APDC) oraz fazę organiczną 4-metylo-2-pentanon MIBK [6]. Wobec krzywych wzorcowych dla kadmu w zakresie od 0,1 do 1 $\mu\text{g}/5 \text{ cm}^3$ MIBK i ołowiu w zakresie od 0,50 do 3 $\mu\text{g}/5 \text{ cm}^3$ MIBK. Próbkę wody przed właściwym oznaczeniem zagęszczano:

- 1) poprzez odparowanie na palniku 1 l wody zakwaszonej 5 cm^3 6 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ HCL do objętości ok. 40 cm^3 i przenoszono do kolby miarowej na 50 cm^3 . Do analizy pobierano 25 cm^3 ;

- 2) na kolumnie chromatograficznej wypełnionej sorbentem zawierającym kalkon.

Oznaczanie zawartości ołowiu i kadmu w wodzie przy użyciu sorbentu chelatującego z kalkonem

Kolumny chromatograficzne o wymiarach $1,5 \text{ cm}^3 \times 15 \text{ cm}^3$ napełniono na mokro 4g kalkonu uprzednio przemytego $0,05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3-1} \text{ HClO}_4$ i przepłukano wodą redestylowaną w celu usunięcia zanieczyszczenia badanymi metalami.

Do 250 cm^3 wody leczniczej (z wcześniej oznaczoną zawartością Cd i Pb metodą ASA), dodano 5 cm^3 roztworu wzorcowego ołowiu zawierającego $5 \mu\text{g}$ Cd. Tak przygotowane próbki наносono na kolumny z kalkonem i po zaadsorbowaniu metali wyemywano je 10 cm^3 $0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3-1} \text{ HClO}_4$, a następnie 5 cm^3 wody redestylowanej. Wyciek z kolumny badano na zawartość ołowiu i kadmu metodą ekstrakcyjną ASA. Na tej podstawie oceniono odzysk, który dla kadmu wynosił 100,0 %, a dla ołowiu 100,5 % przy współczynniku zmienności odpowiednio 4,10 % i 5,02 %. Następnie wykonano oznaczenia kadmu i ołowiu w wodach mineralnych, наносząc na kolumnę $0,5 \text{ dm}^3$ badanej wody. Wody gazowane przed наносzeniem na kolumnę odgazowywano.

Wyniki i dyskusja

Efekt matrycy utrudnia oznaczanie pierwiastków śladowych w produktach spożywczych o znacznej ilości popiołu. W wodach mineralnych zawartość Pb i Cd są stosunkowo niskie, a z drugiej strony zawierają one znaczne ilości makropierwiastków. Zagęszczanie wody poprzez odparowanie nie usuwa matrycy z badanych wód. Zastosowanie sorbentu chelatującego z kalkonem eliminowało matrycę i powodowało zateżenie próby. Odzyski wynoszące dla kadmu 100,0 % i 100,5 % dla ołowiu, przy niskich współczynnikach zmienności (odpowiednio 4,10 % i 5,02 %), świadczą o dobrej dokładności i precyzji uzyskiwanych wyników oznaczeń po wycieku z kolumny.

Sorbent chelatujący z kalkonem okazał się bardzo przydatny do oznaczeń śladowych ilości metali w wodach, gdyż umożliwiał on szybkie usunięcie często dość znacznej matrycy. Jednocześnie metoda ta charakteryzowała się dużą prostotą, szybkością przygotowania prób, mało skomplikowanym sprzętem. Zastosowanie kolumn wypełnionych sorbentem skracało czas przygotowania próby do analizy oraz pozwoliło uniknąć uciążliwego i energochłonnego odparowywania wody na palnikach gazowych lub płytkach elektrycznych. Woda była dobrym materiałem do zagęszczania powyższą metodą, ponieważ nie wymagała długotrwałej mineralizacji i przeprowadzania w fazę ciekłą. Również pH wody było bliskie wartościom potrzebnym do prawidłowego przeprowadzenia toku analizy.

Zawartość ołowiu i kadmu w wodach stołowych i leczniczych przedstawiono w tabeli 1 i 2. Dla porównania w tabeli 3 przedstawiono stężenie Cd i Pb w wodach wodociagowych z czterech miejscowości w kraju.

Tabela 1

Zawartość ołowiu i kadmu w wodach mineralnych
Lead and cadmium content in table water

Lp.	Nazwa wody	Ilość prób	Zawartość ołowiu w $\mu\text{g}/\text{dm}^3$	Zawartość kadmu w $\mu\text{g}/\text{dm}^3$
			Zakres, średnia \pm odchylenie standardowe	Zakres, średnia \pm odchylenie standardowe
1	Aqua minerale	5	1,2 – 2,4	0,16 – 0,5
	2l plastik		$1,7 \pm 0,4$	$0,3 \pm 0,02$
2	Bonaqua	5	0,4 – 7,3	n.w. – 1,0
	2l plastik		$2,5 \pm 0,3$	$0,3 \pm 0,05$
3	Galicja 0,33l szkło	2	1,6	0,07
4	Juraj plastik	2	1,0	0,22
5	Jurajska	5	1,4 – 5,0	0,2 – 0,36
	5l plastik		$3,0 \pm 0,2$	$0,28 \pm 0,1$
6	Krynica Zdrój	5	1,0 – 2,2	n.w. – 0,43
	1,5l plastik		$1,4 \pm 0,5$	$0,17 \pm 0,08$
7	Mazowszanka	5	1,0 – 3,0	n.w. – 0,8
	1,5l plastik		$2,1 \pm 0,1$	$0,34 \pm 0,08$
8	Multi Vita gazowana	5	0,8 – 5,0	n.w. – 0,43
	1,5l plastik		$2,5 \pm 2,0$	$0,18 \pm 0,2$
9	Multi Vita niegazowana	5	n.w. – 7,8	n.w. – 0,2
	1,5l plastik		$3,0 \pm 0,8$	$0,10 \pm 0,10$
10	Multi Vita zmineralizowana	5	n.w. – 6,6	n.w. – 0,1
	1,5l plastik		$2,6 \pm 2,0$	$0,06 \pm 0,05$
11	Nałęczowianka	5	0,8 – 3,0	0,02 – 2,2
	1,5l plastik		$1,7 \pm 0,9$	$0,71 \pm 0,09$
12	Nałęczpianka 0,33 szkło	5	1,6 – 6,2	0,06 – 0,3
			$4,1 \pm 2,0$	$0,16 \pm 0,09$
13	Żywiec Zdrój	5	1,2 – 4,3	0,03 – 1,2
	1,5l plastik		$2,0 \pm 1,5$	$0,37 \pm 0,6$

n.w. – nie wykryto

Tabela 2

Zawartość ołowiu i kadmu w wodach leczniczych
Lead and cadmium content in therapeutic water

Lp.	Nazwa wody	Ilość prób	Zawartość ołowiu w $\mu\text{g}/\text{dm}^3$	Zawartość kadmu w $\mu\text{g}/\text{dm}^3$
			Zakres, średnia \pm odchylenie standardowe	Zakres, średnia \pm odchylenie standardowe
1	Ciechocińska 1,5l plastik	2	4,0	0,12
2	Franciszek 5l karton	2	1,2	0,2
3	Henryk 5l karton	5	n.w.	n.w.
4	Jan 0,33l szkło	5	n.w. – 4,4 1,9 \pm 0,6	n.w. – 0,2 0,27 \pm 0,4
5	Jan 5l karton	5	0,8 – 1,4 1,1 \pm 0,1	n.w. – 0,2 0,1 \pm 0,01
6	Józef 5l karton	2	1,2	0,07
7	Krynica 0,33l szkło	5	3,2 – 6,8 5,0 \pm 0,12	n.w. – 0,2 0,15 \pm 0,01
8	Krystynka 0,33l szkło	5	1,6 – 4,6 2,7 \pm 0,6	n.w. – 0,12 0,9 \pm 0,01
9	Kujawianka 0,33l szkło	5	0,8 – 4,4 2,9 \pm 2,0	n.w. – 0,12 0,11 \pm 0,11
10	Milusia 5l karton	2	2,0	n.w.
11	Słotwinka 5l karton	2	1,2	n.w.
12	Słotwinka 0,33l szkło	5	1,2 – 3,6 2,1 \pm 0,1	n.w. – 0,26 0,09 \pm 0,1
13	Wielka Pieniawa 5l karton	2	5,0	n.w.
14	Zuber 0,33l szkło	5	1,0 – 4,6 2,3 \pm 2,0	0,06 – 0,26 0,13 \pm 0,1
15	Zuber 5l karton	2	n.w. – 1,6 1,6	n.w.

n.w. – nie wykryto

Tabela 3

Zawartość ołowiu i kadmu w wodach wodociągowych
Lead and cadmium content in water

Miejsce pobrania	Zawartość ołowiu w $\mu\text{g}/\text{dm}^3$	Zawartość kadmu w $\mu\text{g}/\text{dm}^3$
Warszawa	1,8	0,08
Lublin	19,4	0,14
Kąkolewnica	4,0	n.w.
Mordy	5,8	0,23

n.w. – nie wykryto

Średnia zawartość ołowiu w naturalnych wodach stołowych wynosiła od $1\mu\text{g}/\text{dm}^3$ (Juraj) do $4,1\mu\text{g}/\text{dm}^3$ (Nałęczowianka). Najwyższą zawartość w pojedynczej próbie stwierdzono w wodzie Multi Vita $7,8\mu\text{g}/\text{dm}^3$ (tab. 1). Stężenie ołowiu w wodach leczniczych przedstawia tabela 2. Średnie stężenia ołowiu wynosiły od $1,1\mu\text{g}/\text{dm}^3$ (Jan szkło) do $2,9\mu\text{g}/\text{dm}^3$ (Kujawianka). Najwyższą ilość ołowiu w pojedynczej próbie wykryto w wodzie Kryniczanka $6,8\mu\text{g}/\text{dm}^3$. Wody wodociągowe zawierały od 1,8 do $19,4\mu\text{g}$ ołowiu w dm^3 , a więc znacznie poniżej dopuszczalnej normy [7]. Polskie ustawodawstwo [8]. dopuszcza w wodach mineralnych $10,0\mu\text{g Pb}/\text{dm}^3$. Wszystkie badane wody mineralne wykazywały wartości znacznie poniżej dopuszczalnej normy. Gromalicka-Mikołajczyk [1, 2] w wodach leczniczych i mineralnych pochodzących ze Świeradowa, Szczawna i Czerniawy Zdroju wykryła stężenia od 1,0 do $6,5\mu\text{g}/\text{dm}^3$. Latour [3] wykrywała w różnych wodach mineralnych od $2\mu\text{g}$ do $30\mu\text{g Pb}/\text{dm}^3$. Nie obserwowano istotnych różnic w zawartości ołowiu w wodach w zależności od rodzaju opakowania (szklane, plastikowe).

Zawartość kadmu w wodach stołowych i leczniczych zestawiono w tabelach 1 i 2. Średni poziom kadmu w naturalnych wodach mineralnych mieścił się w zakresie $0,06\mu\text{g}/\text{dm}^3$ w wodzie Multi Vita do $0,7\mu\text{g}/\text{dm}^3$ w Nałęczowiance. Woda Nałęczowianka wykazywała również największą zawartość kadmu w pojedynczych próbach $2,2\mu\text{g}/\text{dm}^3$.

Wody lecznicze zawierały podobne ilości kadmu jak wody stołowe. Średnie wartości wahały się od ilości niewykrywalnych do $0,27\mu\text{g}/\text{dm}^3$ (Jan, szkło). Badane wody wodociągowe charakteryzowały się niskim stężeniem tego metalu (od wartości niewykrywalnych metodą ASA do $0,23\mu\text{g}/\text{dm}^3$ w wodzie pochodzącej z miejscowości Mordy).

We wszystkich grupach wód (stołowe, lecznicze, wodociągowe), zawartość kadmu była niska w stosunku do normy [8] ustalonej na $3\mu\text{g}/\text{dm}^3$. Podane w pracy

wyniki są zbliżone do wartości uzyskanych przez innych autorów[1, 2, 3] i mieszczą się w zakresie uznawanym jako naturalna zawartość tego pierwiastka w wodach.

Wnioski

1. Zawartość ołowiu i kadmu w przebadanych naturalnych wodach mineralnych i leczniczych nie przekracza dopuszczalnych norm.
2. Sorbent chelatujący z kalkonem jest bardzo przydatny do zagęszczania śladów metali w wodach.

LITERATURA

- [1] Gromalicka-Mikołajczyk J.: Przydatność metody spektrometrii atomowej (ASA) do oznaczania zawartości ołowiu Pb (II) i kadmu Cd (II) w Sudeckich wodach leczniczych, *Balneologia Polska*, **37**, 1995, 71-77.
- [2] Gromalicka-Mikołajczyk J., Bąbelek T.: Badanie poziomu ołowiu (Pb II) jako wskaźnika zanieczyszczeń w wodach leczniczych Świeradowa i Czerniawy, *Balneologia Polska*, **37**, 1995, 78-83.
- [3] Latour T.: Pierwiastki potencjalnie toksyczne w naturalnych wodach leczniczych na tle współczesnych danych o ich właściwościach oraz obowiązującej klasyfikacji balneochemicznej, *Problemy uzdrowskowe*, **255/256**, 1989, 15-48.
- [4] Kocjan R.: Żel krzemionkowy modyfikowany niektórymi sulfonowanymi odczynnikami chelatującymi jako sorbent do zagęszczania i rozdzielania jonów metali. Praca habilitacyjna, AM Lublin 1992.
- [5] Kocjan R., Przeszlakowski S.: Calcon – Modified Silica Gel Sorbent Application to Preconcentration or Elimination of Trace Metals, *Talanta*, **39**, 1992, 63-68.
- [6] Pinta M.: Absorpcyjna spektrometria atomowa, PWN Warszawa 1974.
- [7] Rozprządzenie MZiOS z dnia 4 maja 1990r., zmieniająca rozporządzenie w sprawie warunków jakim powinna odpowiadać woda do picia i na potrzeby gospodarcze (Dz.U.Nr 35 poz. 205).
- [8] Rozprządzenie MZiOS z dnia 8 lipca 1997 r., w sprawie szczególnych warunków sanitarnych przy produkcji i w obrocie naturalnych wód mineralnych, mineralnych wód mieszanych, naturalnych wód źródłanych oraz wód stołowych. (Dz.U. Nr 85, poz. 544).

THE CADMIUM AND LEAD DETERMINATION IN THE MINERAL AND THERAPEUTIC WATERS WITH THE USE OF CHELATING SORBENT

Summary

The toxic metals Pb (II) and Cd (II) were determined in therapeutic and table waters by means of ASA. Those elements in the samples analysed were condensed with sorbent with calcon and then determined by extraction method using ammonium pirolidynoditiocarbonate (APDC). The element levels in the examined waters compared to Polish standards were relatively low and do not exceed the drinkable water standards. ☒