

Екол.Зашт.Живот.Сред.	Том 2	Број 1	стр. 91-99	Скопје 1994
Ekol.Zašt.Život.Sred.	Vol.	No.	p.p.	Skopje

Примено во редакција:
21. јуни 1993

ISSN 0354-2491
UDC 628.312.5:»353.243:546.711
оригинален научен труд

КОРЕКЦИИ НА МЕТОДИ ЗА ОПРЕДЕЛУВАЊЕ НА МАНГАН ВО ОТПАДНИ ВОДИ СО ВИДЛИВА СПЕКТРОФОТОМЕТРИЈА И АТОМСКА АПСОРПЦИОНА СПЕКТРОМЕТРИЈА И ИСПИТУВАЊЕ НА МОЖНОСТИТЕ ЗА НЕГОВО ОТСТРАНУВАЊЕ

Трајче СТАФИЛОВ

Институт за хемија, ПМФ, п. фах 162, Скопје, Македонија

ИЗВОД

Корекции на методи за определување на манган во отпадни води со видлива спектрофотометрија и атомска апсорпциона спектрометрија и испитување на можностите за негово отстранување. Екол. Зашт. Живот. Сред., Том 2, Бр. 1, Скопје.

Предложени се корекции на постапките за определување на манганот во отпадни води со ултра-виолетова-видлива спектрофотометрија и атомска апсорпциона спектрометрија. Постапката за спектрофотометриското определување на манган, преку негово претходно преведување во перманганатен јон (Лурие 1984), потребно е да се корегира со тоа што за проби кои содржат Fe со концентрација над 2000 mg • dm⁻³ оваа постапка не може да се применува директно поради изразеното влијание на Fe на намалување на апсорбанцата. Испитувањата покажаа дека присутното железо во отпадните води, исто така, влијае и на намалување на апсорбанцата на манганот при негово определување со атомска апсорпциона спектрометрија. Утврдено е дека ова намалување ево линеарна зависност од концентрацијата на Fe, па од таму, предложен е израз преку кој може да се пресметува точната концентрација на Mn (Умп), со корекција на најдената концентрација на Mn и концентрацијата на Fe (yFe):

$$\gamma_{Mn} = 3,605 \cdot 10^{-5} \cdot \gamma_{Fe} \cdot \gamma_{Mn}(\text{најдена}) + 0,996 \cdot \gamma_{Fe}(\text{најдена})$$

Испитувањата за можноста за отстранување на манганот од отпадните води покажаа дека со додавање на заситен раствор на Ca(OH)₂ во отпадните води, во кои е присутно и железо, успешно може да се намали концентрацијата на манганот преку неговото исталожување заедно со железото. Исталожувањето е можно при pH околу 7.

Клучни зборови: Манган, определување, отпадни води, видлива спектрофотометрија, атомска апсорпциона спектрометрија

ABSTRACT

Corrections of the methods for manganese determination in waste waters by UV-VIS Spectrophotometry and atomic absorption spectrometry and investigation of the possibility for its precipitation. Ekol.Zašt. Život.Sred., Vol. 2, No. 1, Skopje.

Corrections of the methods for determination of manganese in waste waters by ultraviolet-visible and atomic absorption spectrometry were proposed. A method for spectrophotometric determination of manganese by previous oxidation in permanganate ion, has to be corrected whenever iron is present in the water samples with concentrations higher than 2000 mg • dm⁻³.

The influence of iron was also found in the manganese determination by atomic absorption spectrometry. The iron present (in the concentration higher than 500 mg-dm⁻³), decreases the absorbance of manganese according to the (empirically) found relation :

$$\gamma_{Mn} = 3,605 \cdot 10^{-5} \cdot \gamma_{Fe} \cdot \gamma_{Mn}(\text{found}) + 0,996 \cdot \gamma_{Fe}(\text{found})$$

The investigations show that chloride ions do not influence on the manganese determination by AAS even they are present in concentration up to $5000 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$. The investigation of the possibility of elimination of manganese from waste water shows, that, by adding of saturated solution of $\text{Ca}(\text{OH})_2$, in the presence of iron(III) ions, it is possible to precipitate most of the manganese (the iron also precipitates). The optimum value of pH is about 7.

Key words: Manganese, determination, waste waters, VIS spectrophotometry, atomic absorption spectrometry

ВОВЕД

Манганот, односно неговите соединенија се јавуваат во многу индустриски гранки и тоа како кондензирани аеросоли (во сите технолошки процеси каде се применуваат високи температури, топење и испарување на манган) или како механички диспергирани аеросоли. Најчесто труење со манган се јавува кај работници вработени во постројки за мелници на манганови руди (пиролузит), потоа во индустријата за производство на суви елементи (акумулатори), како и при производството на манганови легури. Мангановата прашина се внесува во организмот преку дишните органи и храната, а во помали количества и преку кожата. Посебно се концентрира во ткивата кои се богати со митохондрии, односно се акумулира во мозокот, коските, црниот дроб, бубрезите, лимфните жлезди и крвта.

Концентрацијата на манганот во плазмата и крвта е ниска. Средната вредност на концентрацијата на манганот во серумот и плазмата се движи од 0,6 до $4,3 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ (Šarić 1986). Дозволената концентрација на манганот во воздухот е $0,3 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ (Stanković 1985), а во водата за пиење е $0,05 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ (Сл. весник на СРМ, 20 од 29.4.1974).

Манганот за живите организми е еден од есенцијалните елементи. Дефицит на манганот доведува до забавен раст и коскени аномалии. Од друга страна, кога манганот е застапен во токсични дози најсилно е влијанието врз нервниот систем. Првите знаци на труење кај човекот со манган се: замор, психичка депресија, намалена работоспособност, ревматични болести, се губи способноста за одржување на рамнотежа и друго. Како резултат на зголемено присуство на манган

во човечкиот организам се јавува заболување на нервниот систем, белодробни заболувања (туберкулоза), бронхитис, хроничен бронхитис, бронхиолна астма, заболувања на црниот дроб (кај животни).

Утврдено е дека манганот е неопходен за нормално растење на растенијата. Манганот влегува во составот на ензимите, а уште поважна е неговата каталитичка улога во однос на дејството на многу ензими: некои дехидрогенази, фосфоглукомутази, карбоксилази и др. Недостатокот на манган се манифестира со појавата на хлороза, листот добива ситно мрежаст изглед а потоа и до изумирање на листот. Од друга страна и вишокот од манган може да доведе до појава на хлороза.

Од сето погоре наведеното се гледа дека е голема важноста од редовно следење и точно определување на застапеноста на манганот во прашина како и во отпадните води во кои може да се јавува. Посебно е важно следењето на манганот во отпадните води од индустриските објекти кои третираат метали што содржат манган. Затоа и цел на ова испитување беше воведување на прецизни и сигурни методи за определување на точната концентрација на манган во отпадните води (посебно оние од железарниците, поради високата концентрација на железото). За таа цел беше применета видливата спектрофотометрија (UV-VIS) и атомската апсорпциона спектрометрија (AAS). Исто така, испитувана е и можноста за отстранување на манганот од отпадните води со таложење, односно со метода која се применува за отстранување на железото.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЕН ДЕЛ

Спектрофотометриско определување

Спектрофотометриските определувања се вршени со UV-VIS спектрофотометар од фирмата Pye Unicam, модел SP6-550.

Постапката се базира на оксидација на манганот до перманганатен јон во азотна киселина со помош на амониум персулфат во присуство на јони од сребро како катализатор (Лурие, 1984) дополнета со резултатите од нашите испитувања.

Постапка

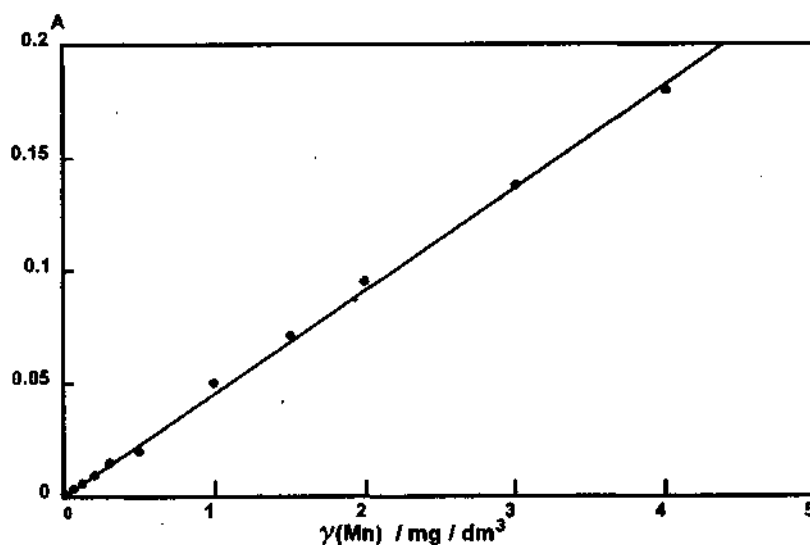
Во 100 cm^3 проба, претходно разредена или концентрирана, зависно од концентрацијата на манганот, се ставаат во чаша од 400 cm^3 , се додаваат 3 cm^3 концентрирана HNO_3 , 3 cm^3 на $0,05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ раствор од $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ кој е еквивалентен на содржината на хлорни јони во таа проба и во вишок 2 cm^3 . Потоа се додава 1 cm^3 концентрирана

H_3PO_4 , се загрева растворот до вриење и се додаваат $5 \text{ cm}^3 1,35 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ - раствор од $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (20% w/w) и две капки заситен раствор од AgNCh . По ладењето пробата се префрла во одмерна тиквичка од 200 cm^3 и се дополнува со дестилирана вода. Од присуството на перманганатниот јон растворот добива црвено виолетова боја. Овој раствор се спектрофотометрира на бранова должина од 535 nm .

Пред да се пристапи кон примената на оваа постапка потребно е да се определи концентра-

цијата на присутното железо во пробата. Во колку концентрацијата на железото е над $2000 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ примената на оваа постапка е можна само по евентуалното намалување на концентрацијата на железото.

За конструирање на калибрационен дијаграм се користи стандарден раствор од KMnO_4 со кој се приготвуваат проби со следните концентрации: 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0 и $4,0 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$. Калибрациониот дијаграм е прикажан на Сл. 1.



Сл. 1. Калибрационен дијаграм за спектрофотометриско определување на манган
Fig. 1. Calibration diagram for spectrophotometric determination of manganese

Како што се гледа од сл. 1, зависноста на апсорбанцата од концентрацијата на манганот во растворот е линеарна (коефициентот на корелација е 0,999475). Користејќи ја регресионата анализа, добиена е функционална зависност на апсорбанцата (A) од масената концентрација на манганот - умп (дадена во $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$) која е дадена изразот:

$$A = 0,045 \cdot \gamma_{\text{Mn}} + 0,00089$$

Од овој израз може да се пресметува концентрацијата на манган во непознати проби по определувањето на апсорбанцата.

Од добиените вредности на апсорбанцата за соодветните концентрации беше пресметан моларниот апсорпционен коефициент, кој за ова концентрационо подрачје изнесува $265,3 \text{ тоГ} \cdot \text{м}^{-1}$.

Атомска апсорпциона спектрометрија

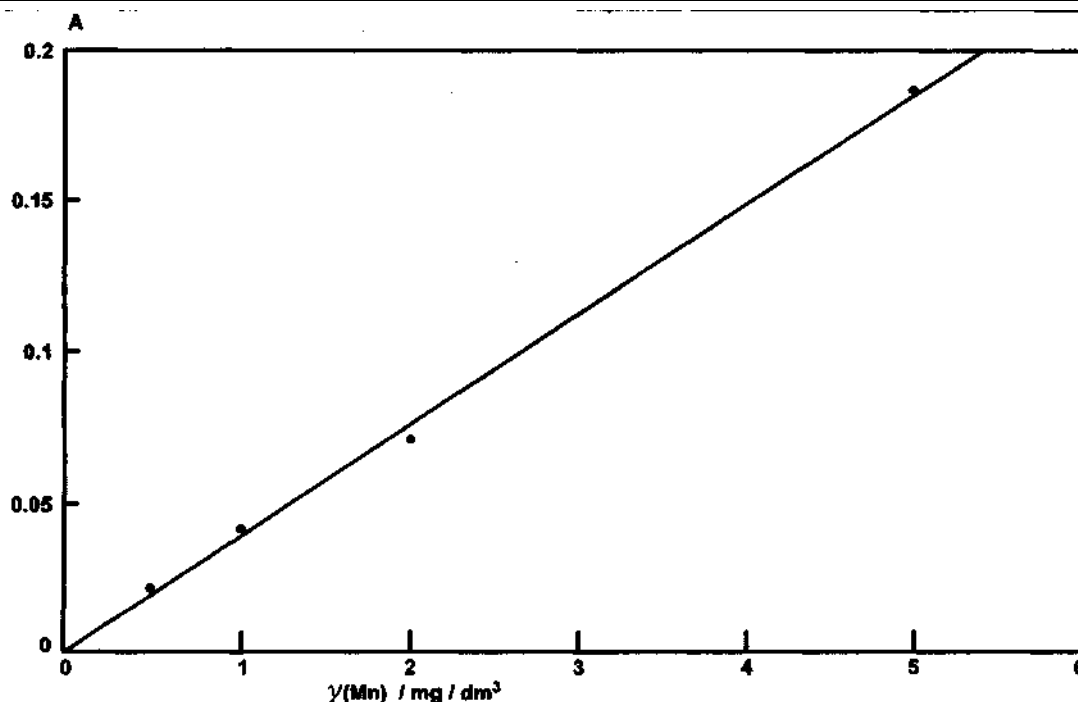
Определувањата на манган се вршени на атомски апсорпционен спектрофотометар од

фирмата Perkin-Elmer, модел 703. Како изворна светлина користена е ламба со манганова шутилка катода, при јачина на струјата од 20 тА. Работено е на бранова должина од $279,5 \text{ nm}$ и процеп од $0,7 \text{ nm}$. Пламенот е добиен од гасна смеша на ацетилен и воздух.

Определувањето на манганот со ААС се врши директно од пробата од отпадната вода. Потребно е претходно да се определи концентрацијата на железото во пробата поради корекцијата на експериментално добиената концентрација на манганот.

За конструирање на калибрационен дијаграм користени се стандардни раствори од MnSO_4 со концентрации на Mn^{2+} од 0,5; 1,0; 2,0 и $5,0 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-3}$. Како што се гледа од калибрациониот дијаграм (Сл. 2), зависноста на апсорбанцата од концентрацијата на манганот е линеарна и со помош на регресионата анализа добиена е равенката на оваа зависност (коефициент на корелација 0,999174):

$$A = 0,036 \cdot \gamma_{\text{Mn}} + 0,001$$



Сл. 2. Калибрационен дијаграм за определување на манган со AAC
Fig. 2. Calibration diagram for determination of manganese by MS

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Спектрофотометриско определување на манган

Многу често отпадните води од железарниците или фабриките за преработка на метали содржат зголемена концентрација на железо. Затоа, беше потребно, најчесто применуваната постапка за определување на манган во отпадни води (со преведување на манганот во перманганатен јон и примена на спектрофотометријата (Лурие 1984)), да се провери да-

ли може да се примени и во вакви случаи поради можноста од влијание на присутното железо. За таа цел, беше припремена серија од раствори во кои концентрацијата на манган е константна ($1,0 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$), додека концентрацијата на железото се менува од 0 до $5000 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$. По примената на постапката извршено е определување на апсорбанцата и резултатите се дадени во Таб. 1.

Таб. 1. Влијание на железото на спектрофотометријата за определување на манган
Tab. 1. Influence of iron on spectrophotometric determination of manganese

Реден број No	$\gamma_{\text{Fe}} / \text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$	A	$\gamma_{\text{Mn}} / \text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$	$\gamma(\text{најдено}) / \gamma(\text{додадено}) \cdot 100$ $\gamma(\text{found}) / \gamma(\text{added}) \cdot 100$
1	0	0,049	1,00	100
2	100	0,049	1,00	100
3	200	0,049	1,00	100
4	500	0,048	0,98	98
5	1000	0,047	0,96	96
6	2000	0,048	0,98	98
7	3000	0,041	0,84	84
8	4000	0,040	0,82	82
9	5000	0,040	0,82	82

Овие резултати покажуваат дека железото влијае на определувањето на манганот по предложената постапка, до колку неговата концентрацијата во пробите е повисока од $2000 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$. При повисоки концентрации на железото во пробите се забележува намалување на апсорбанцата на манганот. Ова покажува дека маскирањето на железото со H_3PO_4 е можно кога неговата концентрација е пониска од $2000 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$. Зголемувањето присуство на железото оневозможува целосно преведување на манганот во перманганат. Во колку не е додадено воопшто H_3PO_4 , железото ќе влијае на определувањето кога неговата концентрација е повисока од $5 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ (Љурие 1984).

Додавањето на $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ се врши со цел да се спречи влијанието на хлоридите. Во спротивно, нивното присуство со концентрација над $300 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ би довело до намалување на апсорбан-

цата на манганот (Љурие 1984). Со цел да се види евентуалното влијание на хлоридите над оваа концентрација беше припремена серија од проби во кои концентрацијата на манган беше константна додека концентрацијата на хлоридите се менуваше од 0 до $5000 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$. Резултатите од испитувањето покажаа дека хлоридите, кога се присутни во растворот со концентрација до $5000 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, не ја менуваат вредноста на апсорбанцата на манганот.

Со цел да се провери предложената постапка беа припремени проби од референтни стандардни челици во кои масениот удел беше точно познат. Подготвувањето на пробата се врши со растворање на челикот во HCl (1+1) а потоа пробата се испарува до суво. Сувиот остаток се раствора во HNO_3 и се дополнува до 50 cm^3 . Резултатите од овие определувања се дадени во Таб. 2.

Таб. 2. Резултати од определување на манган во стандардни проби од челик по предложената спектрофотометриска постапка
Tab. 2. Results from the manganese determination in standard samples of steel by proposed spectrophotometric procedure

Реден број No	Проба Sample	W _{Mn} (по сертификат) W _{Mn} (certified)	W _{Mn} (најдено) W _{Mn} (found)
1	RZS Int. st.	0,12	0,117
2	BCS 402	1,16	0,133
3	BCS 329	0,19	0,180
4	BCS 255 / I	0,287	0,270

Од резултатите дадени во Таб. 2 се гледа дека вредностите за масениот удел добиени по предложената спектрофотометриска метода се многу блиски со вредностите на масениот удел на манганот дадени во сертификатите на овие референтни стандардни проби. Ова укажува на фактот дека додадената фосфорна киселина успешно го маскира присутното железо, посебно што неговата концентрација во растворот е околу $1000 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Определување на манган со атомска апсорпциона спектрометрија

Од литературните податоци може да се види дека многу често, определувањето на манганот со ААС се врши директно од пробите од отпадни води или директно од пробата по нејзиното концентрирање (Price 1967, Per kin-Elmer 1982).

Меѓутоа, отпадните води од железарниците може да содржат метални јони, посебно водите кои потекнуваат од обработката на металните лимови, каде се врши декапирање на челичен

лим со HCl . Секако, во овие отпадни води присуството на железото може да биде значително. За таа цел беше извршено испитување на влијанието на присутното железо на определувањето на манганот со ААС, со тоа што беше припремена серија на проби во кои концентрацијата на манган е иста ($5 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$) а концентрацијата на железото се зголемува од 0 до $5000 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$. Резултатите од овие испитувања, односно графичката зависност на односот на најдената и точната концентрација на манган од концентрацијата на железо е дадена на Сл. 3.

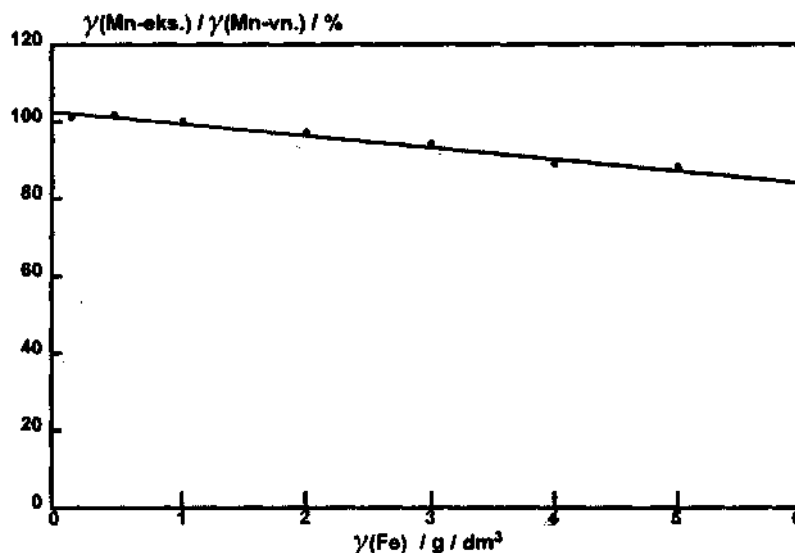
Како што се гледа од резултатите прикажани на Сл. 3, присуството на железото доведува до намалување на апсорбанцата на манганот, кога неговата концентрација сезголемува. Кога во растворот е присутно железо со концентрација над $500 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, влијанието е веќе забележливо. Ако со помош на регресиона анализа се изврши пресметување на зависноста на односот на најдената и точната концентрација на манган со концентрацијата на присутното железо се добива изразот на оваа функционална зависност (коэффициент на корелација $R = -0,99646$). Се гледа дека

оваа зависност е линеарна (Сл. 3). Овој израз може да се трансформира преку зависноста на точната концентрација на манган од концентрацијата на железо и најдената концентрација на ман-

ган:

$$УМп = 3,605 \cdot 10^{-3} \cdot \gamma(Fe) \cdot УМп(најдена)^{0,9\%} \cdot \gamma(Fe) \cdot УМп(најдена)$$

каде концентрациите се дадени во $mg \cdot dm^{-3}$.



Sl. 3. Zavisnost na odnosot na najdenata i tochnata koncentracija na mangan od koncentracijata na železo
Fig. 3. Dependence of found and correct concentration ratio of manganese and iron concentration

За потврдување на оваа метода беа користени референтни стандардни проби од челици кои по растворањето (со концентрација на железо од $1000 mg \cdot dm^{-3}$) беа анализирани со атомскиот апсорпционен спектрометар. Добиените резултати се дадени во Таб. 3 и од нив се гледа дека постои

големо совпаѓање помеѓу резултатите за масениот удел (w_{Mn}) на манганот дадени во сертификатот за овие стандардни и оние добиени по корекција на експериментално добиените вредности со AAS.

Таб. 3. Резултати од определување на манган во стандардни проби од челик по предложената метода со атомска апсорпциона спектрометрија
Tab. 3. Results from the manganese determination in standard samples of steel by proposed atomic absorption spectrometry procedure

Реден број No	Проба Sample	w_{Mn} (по сертификат) w_{Mn} (certified)	w_{Mn} (најдено) w_{Mn} (found)	w_{Mn} (пресметано) w_{Mn} (calculated)
1	RZS Int. st.	0,12	0,117	0,114
2	BCS 402	1,16	0,133	0,161
3	BCS 329	0,19	0,180	0,198
4	BCS 255 / I	0,287	0,270	0,290

Отстранување на манганот со таложување

При преработката на мангановата руда, добивањето на фероманган, потоа при преработката на мангански челик во процесите на ладното валање во железарниците, постои веројатност, во отпадните води, шпраз железото да има присуство и на манган. Обично, во вакви случаи постои погон за отстранување на железото со неговото

тааожување *ако хидроксид со помош на заситен раствор од $Ga(OH)_2$.

За таа цел, разгледувани се условите на отстранување на манганот со таложење со раствор од $Ca(OH)_2$. При тоа се следеше отстранувањето на манган при различни вредности на pH на растворот. Определувањето на манганот при овие испитувања се вршеше со веќе усвоените методи со AAS.

На почетокот беа вршени испитувања за исталожувањето на манганот со заситен раствор од Ca(OH)_2 од неутрална средина ($\text{pH}=7$). Припремена е серија од проби (со волумен од 100 cm^3) во кои концентрацијата на манганот е $5 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ и со додавање на различни волумени од засите-

ниот раствор од Ca(OH)_2 се врши исталожување на манганот како хидроксид, односно Mn(OH)_2 . По филтрирањето на пробата во растворот се врши определување на концентрацијата на манганот. Резултатите од ова определување се дадени во Таб. 4.

Таб. 4. Отстранување на Mn со таложење со заситен раствор од Ca(OH)_2 од неутрална средина
Tab. 4. Elimination of manganese by precipitation with the solution of Ca(OH)_2 in neutral media

Реден број No	pH почетно / starting	pH крајно / final	$V(\text{Ca(OH)}_2) /$ cm^3	$\gamma_{\text{Mn}}(\text{прес.}) /$ $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ (Calcul.)	$\gamma_{\text{Mn}}(\text{најден}) /$ $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ (found)	Отстранет Eliminated Mn / %
1	7,0	7,0	0	5,00	5,00	0,0
2	7,0	7,6	20	4,20	2,96	29,6
3	7,0	8,5	35	3,70	0,82	77,9
4	7,0	8,9	40	3,57	0,02	99,3
5	7,0	9,2	50	3,33	0,00	100

Од резултатите дадени во Таб. 4 може да се види дека манганот почнува да се таложи од $\text{pH} 7$ а потполно исталожување се постигнува при $\text{pH} = 9,2$.

Поради тоа што во пробите од железарниците обично е застапено и железо беше извршено испитување на отстранувањето на манганот преку исталожување со заситен раствор од Ca(OH)_2 во присуство на железо. Ова испитување беше

извршено со припремање на серија на проби во кои концентрацијата на Fe изнесува $1000 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ додека концентрацијата на Mn е $5 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$. Почетната вредност на pH изнесува 5,3-Како средство за таложење се користи раствор од Ca(OH)_2 со различна концентрација. По отстранување на добиениот талог се врши определување на манганот. Резултатите од овие испитувања се дадени во Таб. 5.

Таб. 5. Влијание на присутното Fe на отстранување на Mn при различни вредности на pH и различни додадени количества на Ca(OH)_2
Tab. 5. Influence of iron on the elimination of manganese in different pH values and different added amounts of Ca(OH)_2

Реден број No	pH почетно / starting	$V(\text{Ca(OH)}_2) /$ cm^3	$\gamma(\text{Ca(OH)}_2) /$ $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\gamma_{\text{Mn}}(\text{прес.}) /$ $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ (Calcul.)	$\gamma_{\text{Mn}}(\text{најден}) /$ $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ (found)	Отстранет Eliminated Mn / %
1	6,49	150	100	4,88	2,20	55,0
2	6,59	220	200	4,60	1,24	73,1
3	6,67	230	800	4,56	0,42	90,9
4	6,97	110	1600	5,06	0,00	100,0
5	6,99	70	800	5,25	1,31	77,8
6	6,93	230	800	4,56	0,36	92,1
7	6,67	130	800	4,97	0,87	82,4

Од резултатите прикажани во Табела 5 може да се забележи дека заедно со таложењето на Fe како Fe(OH)_3 , и при ниски вредности на pH , се таложи и голем дел од манганот. За да се троши помал волумен од растворот од Ca(OH)_2 потребно е овој раствор да биде што поконцентриран (заситен).

Отстранување на манганот од проби од отпадни води од железарницата во Скопје.

За да се испита однесувањето на манганот при таложење со заситен раствор од Ca(OH)_2 во отпадни води, земени се 2 проби од излезните води од Ладна валавница:

Проба 1. Земена на 13.5.1991

Проба 2. Земена на 20.5.1991

Секоја од овие проби е целосно анализирана. Утврдено е дека во проба 1 (со pH=6,00) има $2,88 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ додека во проба 2 (со pH=3,55) има $3,88 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ манган.

Од двете проби, посебно, беше припремена серија од проби (IOOcirr) на кои беше додаван заситен раствор од Ca(OH)г и беше следена промената на pH и концентрацијата на манганот.

Резултатите од овие испитувања се дадени во Таб. 6.

Од овие резултати се гледа дека вредностите на концентрацијата на манган во отпадните води се релативно високи. Меѓутоа, со додавање на раствор од Ca(OH)г успешно може да се исталожи присутниот манган, и тоа со висок процент на отстранување (во присуство на железо).

Таб. 6. Отстранување на манган со Ca(OH)г во проби од Ладна екаланица
Tab. 6. Elimination of manganese with Ca(OH)г in samples from Colt Folling plant

Реден број No	pH крајно / final	V(Ca(OH) ₂ / cm ³	γ _{Mn} (прес.) / mg · dm ⁻³ (Calcul.)	γ _{Mn} (најден) / mg · dm ⁻³ (found)	Отстранет Eliminated Mn / %
Проба 1 Sample 1					
1	6,00	0	-	2,88	-
2	7,21	30	2,21	0,31	86,0
3	7,25	50	1,92	0,005	99,75
4	7,45	150	1,15	0,00	100,0
5	7,95	250	0,82	0,00	100,0
Проба 2 Sample 2					
1	3,55	0	-	3,88	-
2	6,64	50	2,60	2,13	17,35
3	6,75	100	1,94	1,20	37,9
4	6,86	150	1,55	0,85	45,4
5	7,02	250	1,11	0,27	76,0

ЗАКЛУЧОЦИ

1. Предложената спектрофотометриска метода за определување на манган во отпадни води (со релативно висока концентрација на железо) се базира на преведување на манганот во перманганат и определување на апсорбанцата на добиениот обоен раствор на бранова должина од 525 nm. На ова определување влијае присуството на железото во повисоки концентрации. При тоа, испитувањата покажаа дека при присуство на Fe со концентрација над $2000 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ доаѓа до намалување на апсорбанцата. Хлоридите не влијаат на ова определување дури и кога нивната концентрација е над $5000 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$. Оваа постапка беше проверена со определување на манганот во стандардни проби од челик при што се добие-ни многу блиски вредности на Mn со оние дадени во сертификатите за овие проби.

2. Со примена на пламената атомска апсорпциона спектрометрија вршени се определувања на Mn во отпадни води. При ова, вршени

се испитувања на влијанието на присуството на железото (во форма на хлорид и сулфат) и на хлоридите. Испитувањата покажаа дека хлоридите не влијаат на определувањето и кога тие се присутни во растворот во концентрација и над $5000 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ додека Fe влијае на ова определување кога е присутно во растворот на ова определување над $500 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$. Констатирано е дека постои функционална зависност на намалувањето на апсорбанцата во зависност од концентрацијата Fe. Преку оваа функција може да се добие израз со кој може да се коригира експериментално добиената вредност на концентрацијата на Mn во зависност од концентрацијата на Fe:

$$\text{Умп} = 3,605 \cdot 10^{-5} \cdot \text{Fe} \cdot \text{умп(најдена)} + 0,996 \cdot \text{уре(најдена)}$$

3. Показано е дека со додавање на заситен раствор од Ca(OH)г, во присуство на железо, може успешно да се врши отстранување на манганот од отпадните води (секако и на железото).

Испитувањата покажаа дека ова отстранување на манганот преку таложење е најефикасно при вредности на pH околу 7 и во присуство на

железо. Истоатака, се покажа дека таложењето на манган е поефикасно со раствор од $\text{Ca}(\text{OH})_2$ отколку со раствор од NaOH .

РЕФЕРЕНЦИ

Лурие, Њ. Њ. (1984). Аналитическал химил сточних вод, Химил, Москва. Price, W. J. (1967). Effluent Water Treatment J., April 1967. Perkin-Elmer (1982). Analytical Methods for Atomic Absorption Spectrophotometry, Norwalk.

Stanković, D. (1985). Medicina rada, Medicinska knjiga, Beograd-Zagreb, p. 218. Sarić, M. (1986). Manganese, in Handbook on the Toxicology of Metals, 2nd edition, L. Friberg, G. F. Norberg and V. Vouk, editors, Elsevier Science Publishers B. V., pp 354-386.

CORRECTIONS OF THE METHODS FOR MANGANESE DETERMINATION IN WASTE WATERS BY UV-VIS SPECTROPHOTOMETRY AND ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY AND INVESTIGATION OF THE POSSIBILITY FOR ITS PRECIPITATION

Trajče STAFILOV

Institute of Chemistry, Faculty of Natural Science, p.o.b. 162, Skopje, Macedonia

Summary

Corrections of the methods for determination of manganese in waste waters by ultraviolet-visible and atomic absorption spectrometry were proposed. A method for spectrophotometric determination of manganese by previous oxidation in permanganate ion, has to be corrected whenever iron is present in the water samples with concentrations higher than $2000 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$. The influence of iron was also found in the manganese determination by AAS. The iron present (in the concentration higher than $500 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$), decreases the absorbance of manganese according to the (empirically) found relation :

$$y_{\text{Mn}} = 3,605 \cdot 10^{-5} \cdot y_{\text{Fe}} \cdot y_{\text{Mn}}(\text{found}) + 0,996 \cdot y_{\text{Fe}}(\text{found})$$

The Investigations show that chloride ions do not influence on the manganese determination by AAS even they are present in concentration up to $5000 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$.

The investigation of the possibility of elimination of manganese from waste water showed, that, by adding of saturated solution of $\text{Ca}(\text{OH})_2$, in the presence of iron(III) ions, it is possible to precipitate most of the manganese (the iron also precipitates). The optimum value of pH is about 7.