ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

Nr 64 Inżynieria Sanitarna z.4 1962

TADEUSZ WIERZBICKI

OZNACZANIE KAPROLAKTAMU W ŚCIEKACH POPRODUKCYJNYCH

Wstęp

Rozwój przemysłu i powstawanie nowych gałęzi produkcji wyprzedzają przeważnie rozpoznanie wpływu wywieranego przez odpadki poprodukcyjne na wodę, powietrze i glebę. Przemysł zużywa coraz większych ilości wody i tym samym staje się przyczyną odwodniania znacznych obszarów, a jednocześnie pogłębia deficyt wodny kraju przez zanieczyszczanie wód powierzchniowych ściekami.

Przemysł chemiczny będący jednym z największych konsumentów wody, odprowadza jednocześnie ścieki dość trudne do oczyszczania. Zwłaszcza ścieki powstałe przy produkcji tworzyw i włókien sztucznych wymagają skomplikowanych i uciążliwych procesów oczyszczania. Poznanie chemicznego składu tych ścieków nie zawsze jest możliwe z uwagi na wielką ilość różnorodnych substancji chemicznych, znaczny stopień rozcieńczenia i często brak odpowiednich metod analitycznych.

Rozwijający się przemysł włókien sztucznych spowodował, że ścieki z produkcji kaprolaktamu stały się uciążliwe dla pewnych obszarów Polski. Zawierają one obok różnych związków nieorganicznych takich jak azotan i azotyn sodu, siarczan amonu, siarczyn sodowo-amonowy i in. - dość znaczne ilości fenolu, cykloheksanolu, heksenu, heksanu, oksymu cykloheksanonu i kaprolaktamu oraz ślady wyższych węglowodorów.

Brak metodyki ilościowego oznaczania niektórych z tych składników jak np. cykloheksanolu, cykloheksanonu i kaprolaktamu oraz utrudniał kontrolę produkcji oraz ocenę szkodliwości ścieków na biocenozę odbiornika.

W pracy niniejszej podjęto próbę przystosowania metody jakościowego oznaczania kaprolaktamu podaną przez Czerepkę i współprac. [1] do analizy ilościowej w ściekach poprodukcyjnych.x)

---

x) Metody oznaczenia cykloheksanolu i cykloheksanonu zostały już przez autora opracowane i będą podane oddzielnie.

Część doświadczalna

Oznaczanie kaprolaktamu w ściekach przeprowadzano metodą jodobizmutynową.

Odczynniki

Jodobizmutyn potasu: 10 g azotanu bizmutowego rozpuszczono w 50 ml 10% kwasu azotowego, a następnie dodawano porcjami 10% jodek potasu do momentu przejścia azotanu bizmutowego w jodobizmutyn potasu (ok. 15 g KJ), po czym uzupełniono wodą do 250 ml. Roztwór jodobizmutynu potasu z dodatkiem kilku miligramów kwaśnego siarczynu sodu - który zapobiega szybkiemu rozkładowi - przelano do ciemnej butelki. Trwałość tak sporządzonego i przechowywanego odczynnika wynosi 1 - 2 miesięcy.

Kaprolaktam: produkt handlowy poddany czterokrotnej krystalizacji z ligroiny. Do prób używano 0,1% roztwór wodny (1 ml = 1 mg kaprolaktamu).

Wyznaczenie poprawki wynikającej z rozpuszczalności jodobizmutynowej pochodnej kaprolaktamu.

Wyznaczenie tej wartości polegało na wytrząsaniu odważonej ilości - uprzednio wysuszonego w temperaturze 105°C badanego osadu z 1 l wody zawierającej 10 ml jodobizmutynu potasu. Po jednogodzinnym wytrząsaniu, zawartość butelki przesączono przez tygiel ze szkła spiekanego G4, suszono w temp. 105°C i ponownie ważono. Różnicę między ilością wprowadzoną i odzyskaną na tyglu przedstawia rozpuszczalność, Wyniki wykonanych oznaczeń zebrano w tabeli 1.

Tabela 1

Masa próbki wprowadzona	Masa próbki odzyskana na tyglu	Rozpuszczalność
mg/l	mg/l	mg/l
1780,6	1438,4	342,2
1324,4	949,8	374,6
1526,2	1163,4	362,8
1344,8	987,6	357,2
952,6	592,2	360,4

Do dalszych obliczeń przyjęto wartość średnią zaokrągloną do 360,0 mg/l (dla temperatury ok. 20°C). Wzór jodobizmutynowej pochodnej kaprolaktamu, określony na podstawie analizy ilościowej:

$$(C_6H_{11}ON)_3 \cdot 2\ BiJ_3 \cdot 6\ Hj \cdot 20\ H_2O \qquad (I)$$

pozwala ustalić stosunek masy drobinowej kaprolaktamu do masy drobinowej omawianej pochodnej.

Wartość ta wynosi

$$\frac{(C_6H_{11}ON)_3}{(C_6H_{11}ON)_3 \cdot 2\ BiJ_3 \cdot 6\ HJ \cdot 20\ H_2O} = \frac{339}{2662} = 0{,}128 \qquad (II)$$

przeto ostateczny wzór na zawartość kaprolaktamu w ściekach po wprowadzeniu poprawki przedstawia się jak następuje:

$$x = \frac{0{,}128 \cdot (a + 360{,}0) \cdot 1000}{V}\ mg/l \qquad (III)$$

gdzie:

a - waga osadu pozostałego na tyglu,

V - objętość próbki ścieków wzięta do oznaczenia.

Wykonanie oznaczenia

Do zlewki stożkowej wlać ściśle określoną ilość ścieków klarownych, próbkę zadać kwasem siarkowym do pH = 1-2 (w przypadku wytrącenia się osadu, próbkę przesączyć), a następnie wlać 1-2 ml jodobizmutynu potasu. Wytrącony osad barwy czerwonej (o różnych odcieniach zależnych od pH) przesączyć w temperaturze ok.20°C przez tygiel ze szkła spiekanego G-4, przemyć małą ilością eteru dwuetylowego, wysuszyć w temperaturze 105°C i zważyć. Uzyskaną wartość wstawić do wzoru III.

Powyższą metodą przeprowadzono oznaczenia kaprolaktamu w ściekach spreparowanych oraz w ściekach poprodukcyjnych Zakładów Przemysłu Azotowego w Tarnowie i Zakładów Tworzyw Sztucznych w Gorzowie Wlkp. Tabela 2 przedstawia wyniki uzyskane dla ścieków spreparowanych.

Tabela 2

Masa kaprolaktamu		Błąd pomiaru
wprowadzona	oznaczona	
mg/l	mg/l	%
286	264	- 6,9
340	352	+ 2,1
425	407	- 4,1
486	471	- 3,5
553	514	- 2,2
642	627	- 3,3
682	651	- 3,2

Ponadto stwierdzono, że wygląd oraz skład chemiczny osadu wytrąconego ze ścieków poprodukcyjnych kaprolaktamu nie odbiega od składu podanego powyżej (I).

Wnioski

Próby przeprowadzone na ściekach spreparowanych oraz poprodukcyjnych wykazały, że omawiana metoda może mieć zastosowanie do ilościowego oznaczania kaprolaktamu. Pozwala ona na stosunkowo szybkie dokonanie pomiaru (ok, 30 minut) i może być stosowana dla stężeń kaprolaktamu wynoszących ponad 0,055 mg/ml. W przypadku gdy zawartość kaprolaktamu jest mniejsza od podanej, ścieki należy częściowo odparować (najlepiej pod próżnią), tak aby stężenie osiągnęło wartość wykrywalną.

LITERATURA

1. Czerepko K., Sikorska-Tomicka H.: Chem. Anal. 2, 168 (1957).

BESTIMMUNG VON KAPROLAKTAM
IN INDUSTRIE-ABWÄSSERN

Es wurde eine quantitative Methode zur Bestimmung von Kaprolaktam in Industrie-Abwässern mittels $KBiJ_4$ untersucht. Diese Methode erlaubt eine ziemlich schnelle Bestimmung (Ungefähr 30 Min.) und dann bei Konzentrationen von 0,055 mg/ml ab angewandt werden.