

TADEUSZ WIERZBICKI

BADANIA NAD ZAWARTOŚCIĄ CYKLOHEKSANOLU I CYKLOHEKSANONU
W NIEKTÓRYCH ŚCIEKACH POPRODUKCYJNYCH PRZEMYSŁU ORGANICZNEGO *)

Szybki rozwój przemysłu chemicznego i powstawanie coraz to nowych gałęzi produkcji, najczęściej wyprzedzają rozpoznanie wpływu odpadów poprodukcyjnych na zbiorniki wodne, co ma przede wszystkim istotne znaczenie dla gospodarki wodnej. Rozwijający się przemysł używa ogromne ilości wody, stając się przyczyną odwodnienia znacznych obszarów; pogłębia również deficyt wodny kraju przez zanieczyszczenie wód powierzchniowych ściekami.

Przemysł chemiczny jest największym konsumentem wody, a jednocześnie wytwarza trudne do oczyszczenia ścieki poprodukcyjne. Zwłaszcza ścieki wielkiej syntezy organicznej, tworzyw i włókien sztucznych oraz przemysłu farmaceutycznego - wymagają najbardziej uciążliwych procesów oczyszczania.

Znajomość fizykochemicznego składu tych ścieków nie jest zawsze możliwa ze względu na wielką ilość różnorodnych substancji chemicznych, znaczny stopień rozcieńczenia, a często brak odpowiednich sposobów analitycznego oznaczenia.

Rozwój przemysłu włókien sztucznych spowodował, że ścieki z produkcji kaprolaktamu stały się uciążliwe dla pewnych terenów, ponieważ zawierają one stosunkowo znaczne ilości cykloheksanolu i cykloheksanonu. Metoda ilościowego oznaczenia tych związków nie była dotychczas znana, co utrudniało kontrolę produkcji oraz ocenę szkodliwości na biocenozę wodną.

Niniejsza praca przedstawia wyniki badań nad zawartością cykloheksanolu i cykloheksanonu w niektórych ściekach poprodukcyjnych przemysłu organicznego i obejmuje:

1) opracowanie metody ilościowego oznaczenia cykloheksanolu i cykloheksanonu w roztworach wzorcowych, ściekach syntetycznych i poprodukcyjnych;

*) Artykuł jest częścią pracy doktorskiej.

2) badania nad wpływem tych związków na biocenozę odbiornika przy zastosowaniu *Daphnia magna* jako wskaźnika.

W toku poszukiwań metod oznaczania małych ilości cykloheksanolu i cykloheksanonu - okazało się, że alkaliczny roztwór jodortęcianu potasu wytrąca osad z wodnych roztworów tych związków. Dalsze próby polegały na stwierdzeniu, czy istnieją inne substancje reagujące z tym odczynnikiem. W tym celu przebadano znaczną ilość związków jakie mogą się znajdować w ściekach poprodukcyjnych kaprolaktanu. W rezultacie okazało się, że oprócz wyżej wymienionych, tylko jon amonowy i kaprolaktam reagują z alkalicznym roztworem jodortęcianu potasu, a fenol i niektóre jego homologi redukują alkaliczny roztwór jodortęcianu potasu, prawdopodobnie do rtęci metalicznej lub wodorotlenku.

Ponieważ dostępna literatura nie podaje żadnych danych dotyczących jodortęciowego osadu cykloheksanolu i cykloheksanonu, podjęto próbę ich identyfikacji oraz zastosowania przy oznaczaniu cykloheksanolu i cykloheksanonu w ściekach poprodukcyjnych.

Badanie składu chemicznego nowo otrzymanych związków przeprowadzono trzema metodami:

- 1) klasyczną metodą analityczną;
- 2) metodą amperometrycznego miareczkowania z zastosowaniem dwu elektrod wskaźnikowych oraz
- 3) przez analizę roztworu wodnego omawianych związków.

Ad 1. Klasyczną metodą analityczną oznaczono:

- a) zawartość wody (przez suszenie, destylację azeotropową przy zastosowaniu dwóch substancji azeotropujących);
- b) zawartość rtęci (metodą rodankową, wagową oraz z dwutiofluoresceiną);
- c) zawartość potasu (metodą fotometryczną, -azotynkobaltanową i chloranową);
- d) zawartość jodu (po stopieniu z sodem metodą Mohra i Volharda).

Ad 2. Metodą amperometrycznego miareczkowania z zastosowaniem dwu elektrod wskaźnikowych (platynowych) określono stosunek ilościowy cykloheksanolu (cykloheksanonu) do jodortęcianu potasu i do wodorotlenku potasu.

Badania te polegały na:

- a) wykreśleniu krzywych amperometrycznego miareczkowania poszczególnych związków oraz znalezieniu wpływu ich stężenia na przewodnictwo prądu elektrycznego;
- b) wykreśleniu krzywych amperometrycznego wpływu jodortęcianu potasu na wodorotlenek potasu;
- c) amperometrycznym określeniu stosunku jodortęcianu do cykloheksanolu (cykloheksanonu);
- d) amperometrycznym określeniu stosunku sumy jodortęcianu potasu i cykloheksanolu (cykloheksanonu) znalezionej w badaniach poprzednich - do wodorotlenku potasu.

Ad 3. Metodą opartą na analizie roztworu wodnego określono poszczególne pierwiastki wchodzące w skład omówionych związków jakie rozpuściły się w wodzie destylowanej.

Przy zastosowaniu tej metody oznaczano:

- a) rtęć (przy użyciu dwutiofluoresceiny),
- b) potas (fotometrycznie),
- c) suchą pozostałość (metodą wagową).

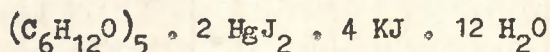
Poniższe tabele przedstawiają wyniki stosunków stechiometrycznych, uzyskane przy zastosowaniu trzech wyżej podanych metod.

Rodzaj metody	Wody	Rtęć	Potas	Jod	Cykloheksanol
Klasyczna metoda analityczna	12,0	2,0	4,0	8,0	5,0
Metoda amperometryczna	-	2,0	-	-	5,0
Metoda analizy roztworu wodnego	-	2,0	4,0	-	-

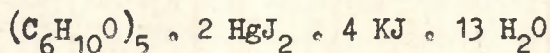
Rodzaj metody	Woda	Rtęć	Potas	Jod	Cyкло- heksanon
Klasyczna metoda analityczna	13,0	2,0	4,0	8,0	5,0
Metoda amperometryczna	-	2,0	-	-	5,0
Metoda analizy roztworu wodnego	-	2,0	4,0	-	-

Porównanie zawartości poszczególnych składników jodortęciowych osadów cykloheksanolu i cykloheksanonu wyżej podanymi metodami pozwoliło stwierdzić, że są one zgodne, i na ich podstawie przyjęto następujące sumaryczne wzory chemiczne:

dla jodortęciowego osadu cykloheksanolu



a dla jodortęciowego osadu cykloheksanonu



Po oznaczeniu składu ilościowego jodortęciowych osadów cykloheksanolu i cykloheksanonu, przeprowadzono próby mające na celu zastosowanie otrzymanych związków w analizie chemicznej do ilościowego oznaczania cykloheksanolu i cykloheksanonu. Próby wykonywano na roztworach wzorcowych, następnie na ściekach syntetycznie preparowanych wg danych technologicznych Zakładów Przemysłu Azotowego im. F. Dzierżyńskiego w Tarnowie oraz na ściekach poprodukcyjnych wypuszczanych przez ZPA w Tarnowie i przez Zakłady Tworzyw Sztucznych "Stilon" w Gorzowie Wlkp.

W oparciu o powyższe badania, opracowano dwie metody ilościowego oznaczania cykloheksanolu i cykloheksanonu w ściekach:

- 1) metodę nefelometryczną znajdującą zastosowanie dla stężenia wynoszącego poniżej 50 mg/l cykloheksanolu (cykloheksanonu),
- 2) metodę wagową znajdującą zastosowanie powyżej 50 mg/l.

Błąd pomiaru przy oznaczaniu cykloheksanolu metodą nefelometryczną wahał się w granicach - 5,6 do + 3,8%, a metodą wagową od - 2,0 do - 0,7%, natomiast przy oznaczaniu cykloheksanonu - metodą nefelometryczną w granicach - 8,3 do 3,6%, a metodą wagową od - 5,0 do - 0,3%.

Oznaczenie zawartości cykloheksanolu lub cykloheksanonu w mieszaninie tych związków polegało na kolorymetrycznym porównaniu powstałych jodortęciowych osadów ze skalą wzorców zawierającą zestaw cylindrów Nesslera w granicach 100% wagowych jodortęciowego osadu cykloheksanolu do 100% wagowych jodortęciowego osadu cykloheksanonu. Stwierdzono, że najdokładniejsze wyniki uzyskuje się przy stężeniu wynoszącym 100-300 mg/l sumy cykloheksanolu i cykloheksanonu.

Powyżej przedstawione prace uzupełniono badaniami nad wpływem cykloheksanolu i cykloheksanonu na biocenozę wodną przy zastosowaniu *Daphnia magna* jako wskaźnika, ponieważ w dostępnej literaturze nie znaleziono żadnych danych dotyczących stopnia toksyczności tych związków.

Doświadczenia przeprowadzono wg metodyki stosowanej w PZH. Dla każdego ze związków przebadano 5 cykli po 2 serie równoległe. Podczas przeprowadzanych badań oznaczono:

- 1) odczyn,
- 2) temperaturę,
- 3) stężenie badanego związku,
- 4) zawartość tlenu,
- 5) utlenialność.

Jako mierniki dawki toksycznej badanych związków przy zastosowaniu *Daphnia magna* przyjęto:

zachowanie się dafni w okresie 5, 24, 48, 72, 96 i 120 godzin od chwili dodania cykloheksanolu wzgl. cykloheksanonu do wody, przy czym za dawkę toksyczną uważano najmniejsze stężenie przy którym traci oznaki życia co najmniej 50% dafni w okresach podanych powyżej.

Za oznakę utraty życia uznano trwałą nieruchliwość dafni.

Porównując uzyskane wyniki toksyczności dla cykloheksanolu i cykloheksanonu - stwierdzono, że w danym przypadku bardziej toksycznym jest związek zawierający grupę $\text{C}=\text{O}$ niż $\text{C}-\text{OH}$.

Wnioski końcowe

- 1) Wykryto jodortęciowe osady cykloheksanolu i cykloheksanonu.
- 2) Określono fizykochemiczne własności i sumaryczny wzór chemiczny przy zastosowaniu trzech metod analitycznych:
 - a) klasyczną metodę analityczną,
 - b) metodę amperometrycznego miareczkowania,
 - c) przez analizę roztworów wodnych omawianych związków.
 Wszystkie metody dały wyniki zgodne.
- 3) Na tej podstawie opracowano metodę ilościowego oznaczenia cykloheksanolu i cykloheksanonu w rozcieńczonych roztworach wodnych i ściekach.
- 4) Najniższe stężenia wykrywalne tą metodą wynoszą:
 - dla cykloheksanolu 5 mg/l
 - dla cykloheksanonu 8 mg/l.
- 5) Oznaczeniu przeszkadza obecność jonu amonowego, dlatego przed oznaczeniem należy go odpędzić przez gotowanie pod chłodnicą zwrotną.
- 6) Przy oznaczaniu małych stężeń (do 50 mg/l) cykloheksanolu lub cykloheksanonu, należy stosować metodę nefelometryczną, a przy większych - metodę wagową względnie rozcieńczać do stężenia wynoszącego ok. 50 mg/l.
- 7) Omawiana metoda pozwala na orientacyjne określenie stosunku cykloheksanolu do cykloheksanonu.
- 8) Badania wpływu cykloheksanolu i cykloheksanonu na biocenozę wodną wykazały, że związki te są dość toksyczne, przy czym cykloheksanon jest ok. 4 razy bardziej toksyczny niż cykloheksanol.

9) Opracowanie szybkich metod analitycznych oraz określenie progu toksyczności dla cykloheksanolu i cykloheksanonu pozwala na dokładną kontrolę wypuszczanych ścieków, w celu uniknięcia zatruwania organizmów żywych odbiornika.

LITERATURA

- [1] HORSLEY L.: Tablice azeotropnych smesej. Izdatielstwo Inostronnoj Literatury, Moskwa 1951, str.28 Lp. 68 i 70.
- [2] RUPP E.J.: Chem. Soc. 112, I. 670, 1917.
- [3] GUEVARA I.D.: Bol. Soc. Quin 4, 224, 1939.
- [4] DANNING F., FARINHALET L.H.: J.Am.Chem. Soc. 51, 804, 1929.
- [5] Standard Methods for the Examination of Water Sewage and Industrial Wastes - Am.Publ.Health Ass.Inc. New York 1955.
- [6] ADAMS B.A.: The lethal effect of various chemical on Cyklops and Daphnia Water Works Eng. 29, 361, 1927.
- [7] ELLIS M.M.: Detection and measurement of stream pollution Bulletin of the Bureau of Fisherces 48, 366, 1937.
- [8] FREEMAN L.: Astanderdized metod for the determination of the toxicity of pure compounds to fish. Sewage and Industrial Wastes 25, 845, 1953.
- [9] MARCZAK E., ZIELIŃSKI J.: Badania nad wpływem ścieków posiarczynowych na życie ryb - Gaz, Woda i Technika Sanitarna 29, 368, 1954.
- [10] WALLIEN I.E., GREER W.C., LASATER R.: Toxicity to Gambusia affinis of certain pure chemicals in turbid waters. Sewage and Industrial Wastes 29, 695, 1957.

- [11] ANDERSON B.C.: The toxicity thresholds of various sodium substances found in industrial wastes determined by the use of *Daphnia Magna*. *Sewage Works Journal* 16, 1156, 1944.
- [12] ANDERSON B.C.: The toxicity thresholds of various sodium salts determined by the use of *Daphnia Magna*. *Sewage Works Journal* 18, 82, 1946.
- [13] JUST J., SZNIOLIS A.: Germicidal properties of silver in water. - *J.A. W.W. Ass.* 28, 492, 1936.
- [14] CABEJSZEK I., JUST J.: Badania nad wpływem fenoli na biocenozę wodną przy zastosowaniu *Daphnia Magna*, jako wskaźnika - *Roczniki PZH X Nr 1 1959 PZWL*.
- [15] WRONSKI M.: Zastosowanie związków rtęcioorganicznych w analizie chemicznej. *Zeszyty Naukowe Uniw. Łódzkiego II*, 4, 1958.
- [16] Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlamuntersuchung. Weinheim 1954.
- [17] LALIKOW J.S.: *Fizykochemiczne metody analizy* - Warszawa PWN. 1956.
- [18] LURIE J.J., RYBNIKOWA A.J.: *Metody analizy chemicznej ścieków przemysłowych*. PWT Warszawa 1955.
- [19] BIERNACKI K.: *Ścieki fenolowe - W.B. i A.* Warszawa 1957.
- [20] WIERZBICKI T. - *Oznaczanie kaprolaktamu w ściekach przemysłowych* - *Zeszyty Nauk. Pol. Śl. - Inż. Sanit.* Nr 4.
- [21] SKALSKI K.: *Gospodarka ściekami przemysłu spożywczego* WPLiS Warszawa 1956.

ИССЛЕДОВАНИЯ ПО СОДЕРЖАНИЮ ЦИКЛОГЕКСАНОЛА
И ЦИКЛОГЕКСАНОНА В НЕКОТОРЫХ
ПОСЛЕПРОИЗВОДСТВЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОДАХ
ОРГАНИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Р е з ю м е
докторской диссертации

Развитие химической промышленности и возникновение новых отраслей производства опережают современные данные о влиянии отбросов образовавшихся в химических процессах на водохранилища, воздух и почву.

Промышленностью не только употребляется огромное количество воды, причиняя обезвоживание значительных пространств, но увеличивает также дефицит воды в стране путем загрязнения поверхностных вод сточными водами.

Промышленность искусственного волокна была причиной того, что сточные воды из производства капролактама вызвали большие затруднения для некоторых районов. Они содержат значительное количество циклогексанола и циклогексанона. Методы обозначения малого количества этих компонентов не были до сих пор известны, что затрудняло контроль производства, а также оценку вредности на водной биоценоз.

Работа включает:

1. Разработку количественного метода обозначения циклогексанола и циклогексанона в образцовых растворах, синтетических и послепроизводственных сточных водах.
2. Исследования по влиянию циклогексанола и циклогексанона на водной биоценоз при применении *Daphnia magna* в качестве индикатора.

Технологические испытания были произведены на синтетических сточных водах, приготовленных согласно заданиям, предусмотренным технической документацией Завода Азотной Промышленности - За-

вод капролактама в Тарнове, а также на производственных сточных водах из Завода искусственных пластмасс в Гожове Велькопольским.

Разработка скоростного количественного метода определения циклогексанола и циклогексанона, а также определение пороговой токсичности - позволяет на точный контроль выпускаемых сточных вод и избежание отравления живых организмов водоема.

RECHERCHES SUR LA TENEUR EN CYCLOHEXANOL ET CYCLOHEXANONE
DANS CERTAINES EAUX RÉSIDUELLES DE L'INDUSTRIE ORGANIQUE

(Résumé des thèses de doctorat)

L'ouvrage contient:

- 1) La mise au point d'une méthode de détermination quantitative du cyclohexanol et du cyclohexanone dans des solutions étalonnées, dans des eaux résiduelles préparées artificiellement et dans des eaux résiduelles provenant des usines.
- 2) Des recherches sur l'influence du cyclohexanol et du cyclohexanone sur la biocénose aquatique, en employant la *Daphnia magna* comme indice.

Les essais technologiques ont été fait avec des eaux résiduelles préparées artificiellement suivant les données de la documentation technique des Etablissements de Caprolactame à Tarnów, ainsi qu'avec des eaux résiduelles effectives de cette usine et des Etablissements de Matières Synthétiques à Gorzów Wlkp.

L'élaboration d'une méthode rapide de dosage du cyclohexanol et du cyclohexanone, ainsi que la détermination du seuil de leur toxicité permettent de contrôler exactement les eaux résiduelles et d'éviter l'intoxication des organismes vivants dans le récipient.