ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 1969
Seria: INŻYNIERIA SANITARNA z. 13 Nr kol. 242

ZBIGNIEW GREGOROWICZ, JERZY CZERNIEC
Katedra Chemii Sanitarnej

ELEKTROLITYCZNE WYDZIELANIE NA KATODZIE PLATYNOWEJ ŚLADÓW NIKLU ORAZ OZNACZANIE ICH W ŚCIEKACH PRZEMYSŁOWYCH I SOLANKACH

Oznaczanie niklu w ściekach przemysłowych utrudnia duży nadmiar jonów innych metali oraz obecność różnych związków organicznych. Dotychczasowe metody wydzielania i zagęszczania niklu w postaci: osadu, ekstrakcyjne, chromatograficzne, związane z sączeniem, przemywaniem oraz innymi czynnościami - utrudniają analizę i nie przy każdym roztworze analizowanym są możliwe.

Elektrolityczna metoda wydzielania niklu opracowana przez FRESENIUSA [1] stosowana była rzadko z uwagi na jednoczesne osadzanie się na katodzie jonów kobaltu, miedzi, ołowiu, cynku, kadmu i srebra, co w przypadku analizy kulometrycznej stanowi poważną przeszkodę. Stosowane ostatnio elektrolityczne zagęszczanie może dać nieocenione usługi jako technika wydzielania śladów z bardzo złożonych układów, jakimi są ścieki przemysłowe.

Warunki elektrolitycznego wydzielania niklu w analizie technicznej podaje DYMOW [2]. Katodę stanowi siatka platynowa, anodę spirala z drutu platynowego. Napięcie i natężenie prądu obliczano doświadczalnie w zależności od rozmiarów elektrody. Elektrolizę prowadzono z amoniakalnego roztworu z dodatkiem siarczanu amonu, mieszając elektrolit strumieniem dwutlenku węgla. CSOKAN [3] uzyskiwał dobre rezultaty wydzielając nikiel z jego kompleksu rodanku sześcioamoniklawego ($[Ni(NH_3)_6](SCN)_2$) w obecności siarczanu amonu.

W szeregu prac autorzy: PROCENKO [4], KOLTHOFF [5], KOWALENKO [6] podają warunki elektrolitycznego wydzielania nadmiaru innych kationów, przy czym nikiel pozostaje w roztworze.

Podczas elektrolizy roztworu zawierającego chlorek amonowy i winian sodowo-potasowy w urządzeniu z elektrodami Pt-Zn MAJUMDAR i BHOWAL [7] wydzielają ilościowo na katodzie platynowej nikiel (przy pH = 7,0-8,5), oraz kobalt (przy pH = 7,0-9,0).

W podany sposób pierwiastki te można oddzielić od Fe, Al, Cr, Ti, Th, Zr, Be, Zn, Mn, W, V, Mo, U, Te, Ta, a także jonów metali alkalicznych.

Oznaczanie jonów niklu obok jonów kobaltu przeprowadza się w amoniakalnym roztworze z dodatkiem cyjanku potasowego. Po wydzieleniu jonów niklu oznacza się w pozostałym roztworze elektrolitu jony kobaltu po ogrzaniu do wrzenia z rozcieńczonym H_2SO_4 (w celu rozłożenia cyjankowego kompleksu Co). Metoda umożliwia oddzielenie i oznaczenie obok siebie mikrogramowych ilości jonów niklu i kobaltu.

W niniejszej pracy doświadczenia własne uzyskane przy elektrolitycznym wydzielaniu ołowiu i miedzi [8] zastosowano do niklu posługując się syntetycznymi roztworami elektrolitów, a następnie ściekami galwanizerskimi o znanym składzie jakościowym i ilościowym

Część doświadczalna

Odczynniki:

Kwas azotowy cz.d.a., roztwór 2 n

Dwumetylogioksym, roztwór 1% w alkoholu etylowym

Cytrynian dwusodowy, roztwór 20%. Oczyszczony w sposób następujący: do 200 ml roztworu cytryniamu dodaje się 2 ml dwumetyloglio-

ksymu, 1 ml stężonego wodorotlenku amonu i 30 ml chloroformu. Po minutowym wytrząsaniu warstwę chloroformową odrzuca się i powtarza ekstrakcję z 20 ml chloroformu. Roztwór wodny cytryniamu wolny jest od śladów niklu.

Kwas solny cz.d.a., roztwór 12 n

Chlorowodorek hydroksylaminy, roztwór 20%

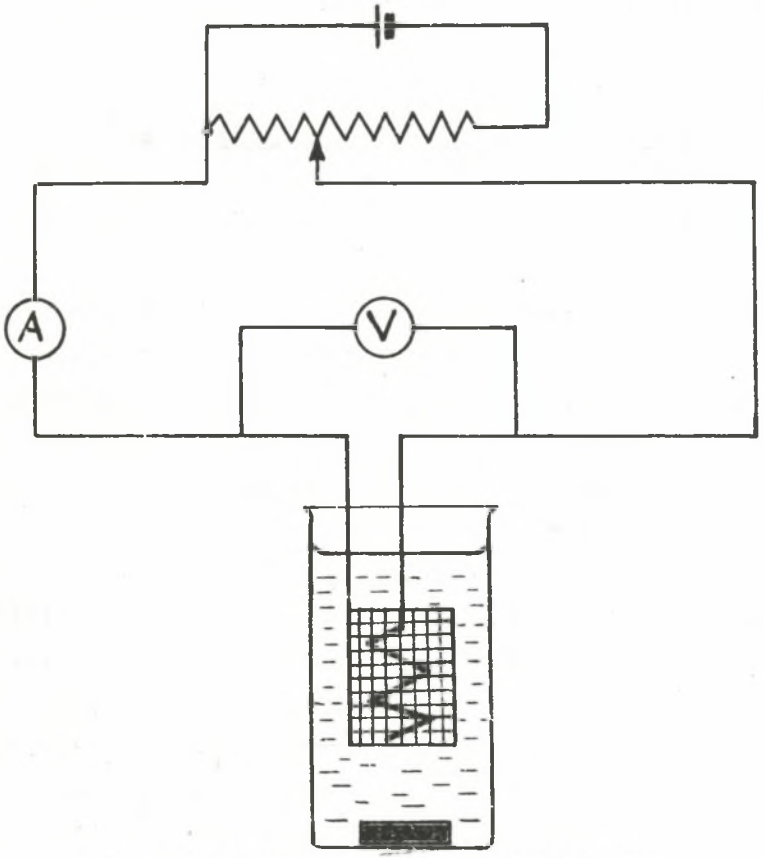
Fenoloftaleina, roztwór 0,1% w alkoholu etylowym

Wodorotlenek amonu, roztwór 0, 5 n

Kwas solny, roztwór 0,5 n

Woda bromowa, roztwór nasycony

Winian sodowo-potasowy cz.d.a.



Rys. 1. Schemat zestawu do elektrolizy

Aparatura:

Pehametr LBS-61

Elektroda platynowa Winklera

Katoda: siatka Pt o powierzchni 56 cm^2, masie 21,59 g

Anoda: spirala z drutu Pt Ø 1 mm, długość 25 cm

Elektryczne mieszadło magnetyczne, 420-450 obr/min z grzejnikiem 100 W. Mieszalnik w koszulce polietylenowej.

Opornica suwakowa 2000Ω

Prostownik selenowy 24 V, 4 A

Amperomierz, zakres 0,02-2,0 A

Woltomierz, zakres 0,2-6,0 V

Fotometr Pulfricha

Badanie warunków elektrolitycznego wydzielania niklu

W pracach wstępnych posłużono się 20% wodnym roztworem chlorku sodu zawierającym około 10^{-4}% niklu.

250 ml roztworu wlewano do zlewki na 250 ml (typ wysoki) i prowadzono elektrolizę przy gęstości prądowej 0,0035 A/cm^2, stosując mieszanie elektrolitu oraz ogrzewanie roztworu do temperatury 75-80°C. Pierwszą przeszkodą, na jaką natrafiono w trakcie elektrolizy, było wydzielanie się osadów: ciemnofioletowego w roztworze elektrolitu oraz czarnego na katodzie.

Wykonane analizy osadu wydzielonego na katodzie wykazały zawartość około 10% niklu zawartego w roztworze elektrolitu wyjściowego. W celu sprawdzenia, czy wydzielający się fioletowy osad jest związkiem niklu, roztwór sączono przez sączek spiekowy G-4 uszczelniony azbestem. Bezbarwny przesącz nie zawierał niklu. Osad na sączku roztwarzano w kwasie azotowym 2 n i łącznie z osadem z katody uzyskano około 100% wprowadzonej do roztworu elektrolitu ilości niklu.

W warunkach oznaczeń, na podstawie danych literaturowych [9] można spodziewać się możliwości tworzenia się wodorotlenku niklowego w postaci $Ni_xO_y(OH)_z$ w dwóch modyfikacjach: β - modyfikacja nie posiadająca postaci krystalicznej i przechodząca na powietrzu w $Ni_3O_2(OH)_4$: γ - modyfikacja posiadająca strukturę krystaliczną w formie sześcianów względnie płytek.

Roztwory badane zawierały dużą zawartość jonów chlorkowych, z tego powodu zbadano wpływ ich stężenia na obserwowane zjawisko strącania się osadów. W tym celu zmniejszano stopniowo stężenie jonów chlorkowych, zastępując je jonami azotanowymi względnie siarczanowymi, aby całkowite stężenie elektrolitu było stałe. W wyniku przeprowadzonych doświadczeń okazało się możliwe elektrolityczne wydzielanie niklu przy stężeniu jonów chlorkowych nie przekraczającym 2%.

Celem dalszych badań było znalezienie takiego czynnika kompleksującego, który pozwalałby na elektrolityczne wydzielanie niklu przy stężeniach jonów chlorkowych przekraczających 2%. Jako czynniki kompleksujące zastosowano szczawian dwusodowy, winian sodowo-potasowy, cytrynian dwuamonowy, wersenian dwusodowy i siarczan dwuamonowy. Dobre wyniki uzyskano przy stosowaniu winianu sodowo-potasowego, który całkowicie zapobiega wytrącaniu się osadu wodorotlenku niklu umożliwiając 100% wydzielanie niklu na katodzie.

W trakcie badań nad zastosowaniem czynników kompleksujących okazało się, że duży wpływ na przebieg elektrolitycznego wydzielania niklu posiada pH roztworu elektrolizowanego.

Jak przedstawiono w tablicy 1, najpełniejsze wydzielenie jonów niklu uzyskuje się w roztworze elektrolitu analizowanego przy pH 6-7.

Uzyskane doświadczenia zastosowano następnie do elektrolitycznego wydzielania niklu ze ścieków przemysłowych.

. Tablica 1

Wpływ pH na elektrolityczne wydzielanie niklu

pH	Zawartość niklu mg/l	Oznaczono po elektr.wydz. mg/l	Błąd %
5,0		0,80	-43,5
6,0		1,68	- 2,3
7,0	1,72	1,71	- 0,6
8,0		0,76	-46,8
9,0		0,20	-88,4

Wykonanie oznaczenia

Do zlewki o pojemności 250 ml wprowadza się 250 ml analizowanego roztworu, dodaje 5 g winianu sodowo-potasowego. Roztwór ogrzewa się do 80°C, włącza mieszadło magnetyczne i zamyka obwód elektryczny.

Temperaturę roztworu w zakresie 75-80°C utrzymuje się przy pomocy grzejnika elektrycznego. Po 1 godzinie elektrolizy, elektrody wyjmuje się z roztworu nie wyłączając prądu i nie przerywając mieszania. Elektrody przenosi się do zlewki na 100 ml i wydzielone na katodzie metale roztworza na gorąco w około 80 ml 2 n kwasu azotowego. Po ostudzeniu roztwór przenosi się do kolby miarowej na 100 ml: jest to roztwór A.

W celu oznaczenia niklu odpowiednią część roztworu A (nie większą niż 50 ml - 0,02-0,05 mg Ni) zadaje się w rozdzielaczu małą ilością kwasu solnego 2 n, a następnie wprowadza się: 10 ml roztworu cytrynianu dwuamonowego, 1 ml chlorowodorku hydroksylaminy, 2 ml dwumetyloglioksymu, otrzymany roztwór zobojętnia się wodorotlenkiem

amonu wobec kropli fenoloftaleiny i dodaje 3 krople nadmiaru od - czynnika.

Do rozdzielacza wprowadza się 20 ml chloroformu i ekstrahuje w ciągu 1 minuty. Warstwę wodną odrzuca się, roztwór chloroformowy wytrząsa się z 10 ml wodorotlenku amonu (1+50). Następnie w celu przeprowadzenia niklu do warstwy wodnej wytrząsa się roztwór chloroformowy z 10 ml 0,5 n HCl w ciągu 1 minuty. Warstwę chloroformową odrzuca się.

Otrzymany kwaśny roztwór niklu przenosi się ilościowo do kolbki miarowej na 50 ml i zadaje kolejno: 2 ml roztworu dwumetyloglioksymu, 2 ml Br_2 aq., 5 ml NH_4OH stęż. Roztwór dopełnia się wodą destylowaną do kreski i po 10 minutach wykonuje pomiar kolorymetryczny przy długości fali świetlnej $\lambda = 460$ nm [10].

Załączone tablice podają przykładowe wyniki oznaczeń kationów niklu w solankach (tabl. 2) oraz ściekach przemysłowych (tabl. 3)

Tablica 2

Oznaczanie niklu w solankach

(Ujęte w tablicy wyniki są średnią z pięciu oznaczeń z tego samego roztworu

20% roztwór wodny	Oznaczono ekstrak.bezp. μg/l	Oznaczono po elektrol.zagęsz. μg/l	Błąd %
NaCl cz. PN-57/C-80083	34	36	+5,9
NaCl cz.d.a. PN-57/C-80083	23	25	+9,0
NaCl jadalna KPN-54/92002	18	19	+5,5

Tablica 3

Oznaczanie niklu w ściekach galwanizerskich

(Ujęte w tablicy wyniki są średnią z trzech oznaczeń z tego samego roztworu)

Rodzaj ścieków	Oznaczono z próby zmineraliz. mg/l	Oznaczono po elektrolit. wydzielaniu mg/l	Błąd wzgl. oznaczenia z próby zmineraliz.
Woda z Kłodnicy	0,011	0,012	+9,1
Ścieki przemysł.	0,150	0,162	+8,0
Ścieki galwaniz.I.	4,250	4,330	+2,0
Ścieki galwan.II.	7,200	7,350	+2,0

Dyskusja wyników i wnioski

Uzyskane wyniki oznaczeń niklu w solankach i ściekach przemysłowych wskazują na możliwość stosowania elektrolitycznego wzbogacania przez elektrolityczne wydzielanie. Stosowanie czynnika kompleksującego w postaci winianu sodowo-potasowego pozwala na prowadzenie elektrolizy bardzo różnych pod względem jakościowym i ilościowym analizowanych roztworów. Zastosowane postępowanie zabezpiecza całkowicie przed wytrącaniem się zasadowych soli niklu w roztworach elektrolizowanych próbek. W opracowanych warunkach wydzielają się kationy innych metali (miedzi, ołowiu, srebra i rtęci), co ułatwia równoczesne prowadzenie analizy na ich zawartość.

LITERATURA

[1] Fresenius H., Bergmann F.: Z.anal. Chem., 19, 314, 322, (1880)

[2] Dymow A.M.: Techniczeskij analiz rud i metałow, Moskwa 1949.

[3] Csokan P.: Z.anal. Chem., 119, 418 (1940).

[4] Procenko P., Kowalenko P.N.: Zaw. łab., 28, 23 (1962).

[5] Kolthoff J.M., Sendel E.B.: Koliczestwiennyj analiz, Moskwa 1948.

[6] Kowalenko P.N.: Elektrochimiczeskije i opticziskije metody analiza, Rostow na Domu 1963.

[7] Majumdar A.K., Bhowal G.: Mikrochim. Acta, 6, 1086, (1967).

[8] Gregorowicz Z., Czerniec J.: Zesz. Nauk. Polit. Śl., Inż. Sanit., w druku.

[9] Brauer G.: Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, Bd II, Stuttgart 1960.

[10] Oelschläger W.: Z anal. Chem., 146, 339, 346, (1955).

Wpłynęło do redakcji: 30.3.1968.

ELEKTROLITYCZNE WYDZIELANIE NA KATODZIE PLATYNOWEJ ŚLADÓW NIKLU I OZNACZANIE ICH W ŚCIEKACH PRZEMYSŁOWYCH I SOLANKACH

S t r e s z c z e n i e

Opracowano warunki oraz metodę elektrolitycznego wydzielania i zagęszczania śladów niklu ze ścieków przemysłowych i solanek na katodzie platynowej. Wydzielony metal roztwarza się na gorąco w kwasie azotowym, a następnie oznacza fotometrycznie w postaci dwumetyloglioksymianu.

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЛЕДОВ НИКЕЛЯ В ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОДАХ И СОЛЯНЫХ РАССОЛАХ

Р е з ю м е

Разработано условия и метод электролитического выделения и сгущения следов никеля в промышленных сточных водах и соляных рассолах на платиновом катоде. Выделенный металл поддаётся кислой варке в горячем состоянии в азотной кислоте, а потом фотометрически определяется в виде диметиллиоксиомата.

ELECTROLITIC PRECIPITATION AND DETERMINATION OF NICKEL TRACE ON THE PLATINUM CATHODE IN INDUSTRIAL SEWAGES AND BRINES

S u m m a r y

A method of electrolitic precipitation and concentration of nickel trace from the industrial sewages and brines on the platinum cathode has been worked out. The precipitated metal were being dissolved in the hot nitric acid and then determined photometrically in the shape of dimethylglyoximian.