ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 1970

Seria: INŻYNIERIA SANITARNA z. 16 Nr kol. 278

Zbigniew Gregorowicz, Piotr Górka
Katedra Chemii Analitycznej i Ogólnej

POLAROGRAFICZNE OZNACZANIE JONÓW CYJANKOWYCH I CHROMIANOWYCH W ŚCIEKACH GALWANIZERSKICH

Ścieki galwanizerskie ze względu na silną toksyczność są przedmiotem wielu opracowań z zakresu ich neutralizacji. Skuteczność neutralizacji w dużym stopniu zależy od prawidłowej i szybkiej analizy ścieków. Metody analityczne podają sposób oznaczenia jonów cyjankowych, chromianowych oraz metali ciężkich. KRUSENSTJERN [1] MACHU [2] i BIŁOBRAN [3] podają schematy kompleksowego toku analizy pozwalającego oznaczać czynniki toksyczne metodą analizy miareczkowej, kolorymetrycznej i chromatograficznej. BEJAN [4] ze współpracownikami wykorzystując obecność jonów cyjankowych i tworzenie z metalami ciężkimi kompleksów o różnej trwałości, opracował ich oznaczanie kompleksometryczne za pomocą roztworu EDTA. Na wyniki oznaczeń jonów cyjankowych i chromianowych w ściekach ma wpływ ich wzajemny stosunek ilościowy. BOHEMSKY [5] proponuje zróżnicowane metody kolorymetrycznego oznaczania tych jonów w zależności od wartości ich względnego stężenia. W proponowanej metodzie polarograficznej zależności takiej nie stwierdzono. W oparciu o dane literaturowe [6] i prace własne [7] przebadano możliwość wykorzystania techniki polarograficznej do oznaczania jonów cyjankowych i chromianowych w ściekach galwanizerskich.

Część eksperymentalna

Aparatura

Polarograf LP-60 - produkcji czechosłowackiej.

Elektroda kroplowa rtęciowa - m_k = 3,8 mg/sek, t_k = 2,52 sek.

Oznaczanie zawartości jonów cyjankowych w ściekach

1 ml ścieków galwanizerskich przenoszono do kolby miarowej na 50 ml i uzupełniano do kreski mierniczej 0,01 n roztworem wodorotlenku sodowego. 10 ml otrzymanego w ten sposób roztworu przenoszono do naczyńka polarograficznego i odtleniano strumieniem azotu przez 10 minut. Tak przygotowaną próbkę polarografowano przy potencjałach od -0,6 V do -0,2 V. Otrzymano dobrze czytelną falę anodową jonów cyjankowych. Zawartość jonów cyjankowych określano metodą krzywej wzorcowej. W celu sprawdzenia rzetelności metody wykonano szereg oznaczeń próbek z określonym dodatkiem jonów cyjankowych. Otrzymane wyniki przedstawia tablica 1.

Tablica 1

Wyniki oznaczeń jonów cyjankowych w ściekach z określonym dodatkiem tych jonów

Lp.	CN^- [µg]		
	oznaczono w próbce	wprowadzono dodatkowo	oznaczono łącznie
1	47,5	100,0	145,0
2	80,0	100,0	178,0
3	47,5	50,0	96,5
4	80,0	50,0	130,0
5	47,5	20,0	67,0
6	80,0	20,0	100,0

Stwierdzono, że wartość identyfikowana oznaczanych jonów cyjankowych w ostatecznym przeliczeniu zależy od rozcieńczenia próbki - im większe rozcieńczenie ścieków, tym wyższa zawartość cyjanków. Fakt powyższy wiąże się ściśle z trwałością kompleksów jon metalu - jon cyjankowy, istniejących w mieszaninie ściekowej. Przeprowadzono analizę spektrograficzną badanego ścieku galwanizerskiego, która wykazała obecność jonów: miedziowego, srebrowego, kadmowego i niklowego, tworzących z jonem cyjankowym kompleksy. Otrzymywanie wyników różnych dla zawartości tzw. cyjanków wolnych w zależności od rozcieńczenia nie ma większego wpływu na wartość praktyczną otrzymanych danych jako wskaźnika do dalszego postępowania przy neutralizacji ścieków, gdyż w zależności od stosowanej metody analitycznej wyniki oznaczania jonów cyjankowych różnią się. Wpływ rozcieńczenia próbki ścieków na otrzymaną wartość cyjanków wolnych przedstawiono w tablicy 2.

Tablica 2

Wpływ rozcieńczenia roztworów ściekowych do objętości 50 ml na zawartość cyjanków wolnych

Lp.	Ścieki galwanizerskie [ml]	Oznaczono μg CN^-/ml
1	1	47,7
2	2	40,0
3	3	37,0
4	8	33,0

Przy zawartości cyjanków wolnych w ściekach rzędu 1-15 mg CN^-/l oznaczano te jony nie stosując tak znacznego jak uprzednio rozcieńczenia. 25 ml ścieków rozcieńczano do kreski w kolbie miarowej o pojemności 50 ml 0,02 n roztworem wodorotlenku sodowego. Otrzymany roztwór poddawano dalszej analizie polarograficznej w sposób opisany powyżej. Zawartość cyjanków całkowitych oznaczono

w destylacie alkalicznym metodą polarograficzną i ferroinową po ich wydzielaniu metodą destylacyjną.

Przeprowadzono próbę oznaczenia zawartości cyjanków w trakcie procesu ich neutralizacji za pomocą podchlorynu sodu lub wapna chlorowanego. Zgodnie z sugestiami literaturowymi nadmiar utleniaczy neutralizuje się przez potraktowanie próbki roztworem siarczynu sodowego do zaniku reakcji na papierek jodoskrobiowy. Wprowadzenie siarczynu sodowego uniemożliwia bezpośrednią analizę polarograficzną jonów cyjankowych w ściekach. Wykonano próbę z roztworem chlorowodorku hydroksylaminy jako czynnikiem redukującym i uzyskano wyniki zadowalające. Do zredukowania utleniaczy w 50 ml próbce ścieków poddanych neutralizacji zużywano około 10 ml 20% roztworu chlorowodorku hydroksylaminy. Dalszy tok analizy według podanego wyżej przepisu.

Oznaczenie zawartości jonów chromianowych

W ściekach galwanizerskich znajduje się chrom w postaci sześciowartościowej. Alkaliczny roztwór chromianowy nadaje się do polarograficznego oznaczenia tych jonów. Analizę polarograficzną jonów chromianowych wykonywano równolegle z jonami cyjankowymi. Przy potencjale -0,75 V otrzymuje się falę anodową jonów chromianowych, rzetelność polarograficznego oznaczenia zawartości jonów chromianowych sprawdzono metodą dwufenylokarbazydowa [8]. Wyniki oznaczeń ujęto w tablicy 3.

Oznaczenie zawartości pozostałych metali metodą polarograficzną jest możliwe po rozłożeniu cyjanokompleksów przez odparowanie próbki do sucha po uprzednim zakwaszeniu [9].

Tablica 3

Zestawienie wyników metody polarograficznej i dwufenylokarbazydowej oznaczenia jonów chromianowych[x)]

Lp.	CrO_4^{2-} [mg]	
	met. polarograf.	met. dwufenylokarbaz.
1	70,0	68,5
2	83,5	80,0
3	115,0	112,5
4	120,0	116,0
5	142,5	138,0

[x)] Podano wyniki średnie trzech pomiarów.

LITERATURA

[1] V. KRUSENSTHERN A., HARST H.: Metalloberflache, 13, 315 (1959).

[2] MACHU W.: Galvanotechnik, 51, 161 (1960).

[3] BIŁOBRAN S.: Prace Inst. Mech. Precyzyjnej, 11, 55 (1963).

[4] BEJAN C., NICULESCU I., POPESCU F., IANCU A.M.: Bul. Inst. Politek. Bukuresti, 26 (3), 87 (1964).

[5] BOHENSKY V., CHALUPKA J.: Galvanotechnik, 55, (12), 709 (1964).

[6] KOLTHOFF J.M., LINGANE J.J.: J.Am.Soc.Chem., 62, 852 (1940).

[7] GREGOROWICZ Z., GÓRKA P.: Chem.Anal., w druku.

[8] ASENDORF E.: Metallwarenindustrie und Galvanotechnik, 47 (2), (1956).

[9] ZAGÓRSKI Z.: Metoda polarograficzna w analizie chemicznej, Warszawa, PWN, 1956.

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

Przystosowano metody polarograficznego oznaczania jonów cyjankowych i chromianowych w środowisku alkalicznym do wyznaczania zawartości tych jonów w ściekach galwanizerskich.

ПОЛАРОГРАФИЧЕСКИЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИАНИД И ХРОМАТ ИОНОВ В ГАЛВАНИЧЕСКИХ СТОЧНЫХ ВОДАХ

Р е з ю м е

Принаравлено поларографический метод определения цианид-и хромат-ионов в щолочном среде к обозначению этих ионов в галванических сточных водах.

POLAROGRAPHIC DETERMINATION OF THE CYANIDE END CHROMATE IONS IN THE ELECTROPLATING WASTES

S u m m a r y

The methods of a polarographic determination of cyanide and chromate ions in alkaline medium have been adapted to the determination of these ions in galwanic wastes.