

Zbigniew Gregorowicz, Joanna Kulicka,
Jerzy Czerniec, Piotr Górka

Katedra Chemii Analitycznej i Ogólnej

UWAGI O DESTYLACYJNYM ODZYSKU JONÓW CYJANKOWYCH

W trakcie prowadzonych prac nad ulepszeniem i doбором właściwych metod analitycznych oznaczania cyjanków pochodzących z wód ściekowych zaistniała konieczność wydzielenia i zagęszczania tych jonów z zanieczyszczonych różnorodnie ścieków.

Najczęściej stosuje się w tym celu metody destylacyjne. Wiele publikacji [1-4] omawia sposoby oznaczania cyjanków podając równocześnie przepisy destylacji stosowane do wydzielenia oznaczanych jonów. W naszych badaniach napotkano na szereg trudności w odzyskiwaniu całkowitej ilości cyjanków na drodze destylacji stąd też pochodzi krytyczna ocena zebranej literatury źródłowej. Okazuje się bowiem, że w publikacjach na temat oznaczania cyjanków, a co gorzej - w normach krajowych i zagranicznych - sprawy dotyczące destylacji potraktowane są jako oczywiste i nie znalaziono jakiegokolwiek uwagi nakazującej szczególną troskliwość w doborze parametrów destylacyjnych. W tej sytuacji należy zdać sobie jasno sprawę, że wiele oznaczeń jonów cyjankowych jest wykonywanych wadliwie i obarczonych dużymi błędami. Sprawa jest o tyle niepokojąca, że jony cyjankowe są bardzo toksyczne, a źródła ich występowania mnożą się ze wzrostem nowych technologii wytwarzających lub posługujących się tymi jonami. Zabezpieczenie wód oraz życia biologicznego w rzekach wymaga ostrych kryteriów rzetelności oznaczeń tych toksycznych jonów. Zagadnienie to jest trudne do roz-

wiązania ze względu na specyficzne własności jonów cyjankowych, z jednej strony zdolności do wytworzenia związków kompleksowych z jonami metali, często o znacznej trwałości, z drugiej zaś lotności wolnych jonów cyjankowych, co powoduje konieczność oddzielnego rozpatrywania każdego przypadku oznaczania cyjanków wraz ze szczególnym doбором optymalnych parametrów.

Cześć doświadczalna

Odczynniki i aparatura

Chlorek magnezowy cz.d.a. - roztwór wodny o zawartości 31 g $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ w 100 ml wody.

Chlorek rtęciowy cz.d.a. - roztwór wodny o zawartości 34 g $HgCl_2$ w 500 ml wody.

Polarograf LP-60 - produkcji czechosłowackiej.

Spekol - firmy Zeiss Jena.

Przepływniki: mydlowy.

Metody analityczne oznaczania jonów cyjankowych w alkalicznym destylacie

Badania nad opracowaniem najwłaściwszych metod destylacyjnego wydzielenia jonów cyjankowych wymagają stosowania analityki gwarantującej możliwie najdokładniejsze oznaczenie badanych jonów. W pracy niniejszej zastosowano metody, które zdaniem autorów stwarzają te możliwości. Przy zawartości jonów cyjankowych w granicach od 1 do 25 μg w próbce stosowano równoległe metodę barbituranową [5] i ferroinową [6]. Większą zawartość oznaczanych jonów (do 150 μg) wyznaczano metodą ferroinową i polarograficzną [7]. Dokładniejszych przepisów cytowanych metod nie podano ze względu na pomocniczy charakter części analitycznej niniejszej pracy.

Dobór warunków destylacyjnego wydzielenia jonów cyjankowych

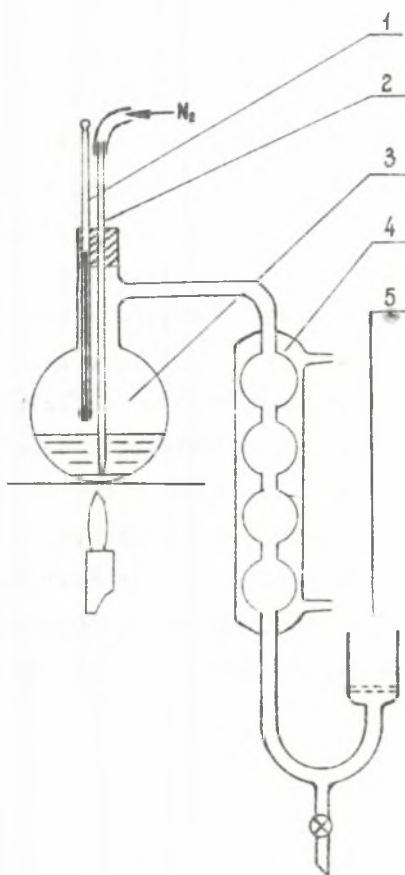
W trakcie badań początkowych przyjęto technikę destylacji polecaną w literaturze polskiej przez Hermanowicza [4] oraz w literaturze francuskiej przez Brebiona i współpracowników [3]. Metoda polega na wprowadzeniu do kolby destylacyjnej zawierającej wolne i związane jony cyjankowe roztworu chlorku magnezu oraz chlorku rtęciowego wraz z kwasem siarkowym. Mieszanina wymienionych soli powinna ukażać rozkład trwałych kompleksów cyjankowych. W czasie destylacji stosuje się przepływ powietrza przez aparaturę destylacyjną w celu lepszego przeprowadzenia cyjanowodoru do odbieralnika z roztworem żużla sodowego. Przeprowadzone destylacje dawały niepowtarzalne wyniki. Fakt powyższy skłonił autorów do przebadania niektórych czynników, mogących mieć wpływ na wyniki destylacji. Przebadano wpływ objętości i konstrukcji aparatury destylacyjnej, rodzaj i szybkość przepływu gazu przez aparaturę, objętość wyjściową mieszaniny do destylacji, kwasowość oraz obecność soli innych metali.

Aparatura do destylacji

Przebadano zestawy destylacyjne proponowane w literaturze. Mając na uwadze osiągany odzysk cyjanków i łatwość obsługi w dalszych pracach stosowano zestaw destylacyjny przedstawiony na rys. 1. Wykonując analizy nie stwierdzono strat cyjanków w przypadku zastąpienia sztywnych szlifów prostszymi w obsłudze korkami gumowymi.

Przepływ gazu przez aparaturę

Stwierdzono wpływ rodzaju i szybkości przepływu gazu przez zestaw destylacyjny na wydajność odzysku jonów cyjankowych. Stosowano przepływ gazu czerpanego bezpośrednio z butli, wysoki stopień



Rys. 1. Proponowany zestaw do destylacyjnego wydzielania jonów cyjanokowych

1 - termometr, 2 - kapilarta doprowadzająca gaz \varnothing 0,3 mm, 3 - kolba destylacyjna o pojemności 500 ml, 4 - chłodnica 4 kulkowa o długości 40 cm, 5 - odbieralnik - płuczka (dno spiętkowe G-1) z roztworem wodorotlenku sodowego do pochłaniania cyjanowodoru

rozprężenia gazu powodował jego schłodzenie, a w następstwie stwierdzono również ochłodzenie mieszaniny destylacyjnej, co ujemnie wpływało na wydajność destylacji. Efekt powyższy zmniejszono stosując czerpanie gazu z balonu lub dętki gumowej. Stwierdzono, że zarówno powietrze jak i azot stanowiły odpowiednie medium ułatwiające przeprowadzenie cyjanowodoru do odbieralnika. Użycie dwutlenku węgla utrudniało oznaczanie jonów cyjanokowych w odbieralniku. Proponowany w normach sposób przeprowadzenia destylacji, mimo czasochłonności i wytworzenia dużej ilości destylatu nie gwarantował pełnej wydajności, prawdopodobnie z powodu schłodzenia roztworu destylowanego przy zbyt słabym grzaniu. Postępując zgodnie z sugestią Hamamury [8] poprowadzono destylację przy kontrolowanej temperaturze. Zawartość kolby ogrzewano do określonej temperatury, a następnie utrzymując ją przepuszczano przez 15 minut azot. Uzyskane wyniki zestawiono w tablicy 1.

Przytoczone zestawienie wyników uzasadnia słuszność kontroli tem-

peratury roztworu w trakcie destylacji, a co się z tym wiąże, uściślenie szybkości przepływu gazu. Za pomocą przepływomierza mydlowego pomierzono szybkości przepływu gazu uzyskując wartości w granicach od 50 do 100 ml/min, co w przybliżeniu odpowiada dwom pęcherzykom gazu na sekundę (zależnie od kapilary wprowadzającej gaz).

Tablica 1

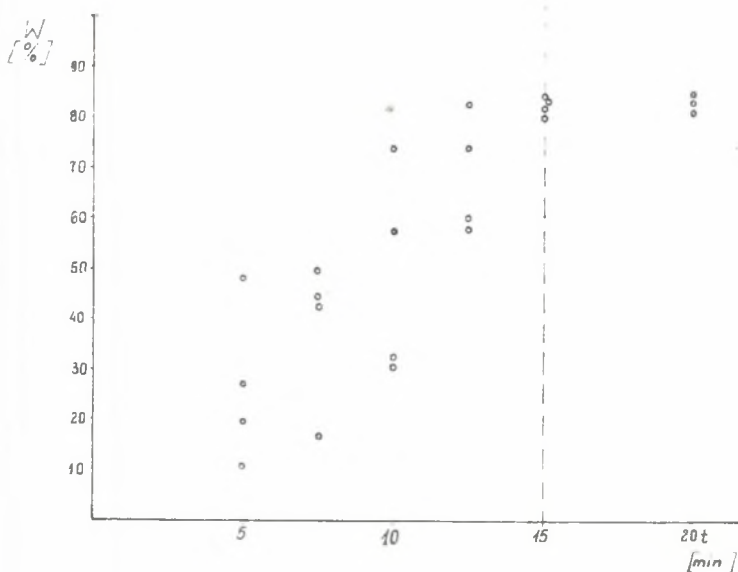
Wpływ temperatury destylacji na odzysk cyjanków

Lp.	Temperatura °C	Wydajność ^{x)} %
1	40	10
2	60	25
3	80	30
4	95	85
5	100	95

x) Wynik średni trzech oznaczeń dwoma metodami.

Dalsze badania zmierzały do ustalenia czasu przepływu gazu niezbędnego do maksymalnego odzysku cyjanków. W tym celu wykonano szereg oznaczeń dla różnych czasów trwania barbotacji przy kontrolowanej temperaturze $\sim 100^{\circ}\text{C}$ (rys. 2).

W podanym przykładzie ponad 15-minutowe przepuszczanie azotu gwarantuje maksymalny i stały odzysk cyjanków. W miarę zwiększania objętości próby czas niezbędnej barbotacji rośnie, i tak: dla 250 ml wynosi 15 minut, dla 500 ml - 25 minut, i dla 1 litra - 30 minut. W miarę zwiększania objętości próby stwierdzono również obniżenie maksymalnej, możliwej do osiągnięcia wydajności.



Rys. 2. Zależność wydajności destylacji od czasu przepuszczania azotu w temperaturze około 100°C dla objętości próby 250 ml

Kwasowość roztworu destylowanego w przebadanym zakresie nie wpływała w sposób zasadniczy na wyniki destylacji. Przeprowadzono destylacje z objętości 250 ml z użyciem 25 ml kwasu siarkowego stężonego, 1:1, 1:50, kwasu fosforowego stężonego 1:1 oraz kwasu winowego. Odzysk cyjanków wolnych w każdym przypadku wahał się w granicach około 95% wydajności. W przypadku cyjanków związanych koniecznym było stosowanie roztworu kwasu siarkowego 1:1 lub roztworu kwasu fosforowego 1:1. Stwierdzono, że na odzysk cyjanków wpływa zawartość ługu w odbieralniku. Ilość wodorotlenku sodowego wystarczająca do związania jonów cyjankowych rzędu 200 μg wynosi 20 ml 0,03 n roztworu.

Wpływ obecności jonów metali na odzysk destylacyjny cyjanków

Badania warunków destylacji odnosiły się do odzysku cyjanków wolnych. Obecność w roztworze destylowanym jonów metali tworzących

cyjanokompleksy powoduje obniżenie wydajności destylacji, przy zachowaniu poprzednio ustalonym warunków, proporcjonalnie do trwałości tworzonego kompleksu (tabl. 2).

Tablica 2

Wpływ obecności kationów na wydajność destylacji cyjanków

Lp.	Kation 1 mg/15 g CN^- /250 ml	Wydajność ^{x)} %
1	Cd^{2+}	92
2	Zn^{2+}	91
3	Ni^{2+}	89
4	Co^{2+}	81
5	Cu^{2+}	80
6	Hg^{2+}	60

x) Podano wydajność średnią trzech pomiarów.

Dla dostatecznego efektu rozkładu tych kompleksów, jak również uzyskania powtarzalnych wyników do destylowanej mieszaniny dodaje się roztworu chlorku magnezowego i chlorku rtęciowego. W tablicy 3 wykazano wpływ dodatku powyższych roztworów na wydajność destylacyjnego odzysku jonów cyjankowych w obecności zmiennych ilości jonów miedziowych.

Dopracowane uprzednio warunki destylacyjnego wydzielenia jonów cyjankowych zastosowano z dobrym wynikiem do odzysku tych jonów z roztworu żelazocyjanków (tabl. 4).

Tablica 3

Wpływ dodatku roztworu chlorku magnezu i chlorku rtęciowego na wydajność destylacji cyjanków

Lp.	Cu ²⁺ w próbce (μg)	Wydajność destylacji ^{x)}		
		CN ^{xx)} + Cu ²⁺	CN ⁻ +Cu ²⁺ +MgCl ₂	CN ⁻ +Cu ²⁺ +MgCl ₂ +HgCl ₂
1	30	96	98	76
2	100	95	97	78
3	250	90	98	75
4	1000	80	96	78

x) Podano wyniki średnie trzech pomiarów.

xx) Wszystkie próby wykonano dla stałej zawartości jonów cyjankowych równej 15 μg.

Tablica 4

Wydajność destylacyjnego odzysku jonów cyjankowych z roztworów żelazocyjanków

Lp.	Teoretyczna zawartość CN ⁻ w żelazocyjanku g	Oznaczono CN ⁻ x) po destylacji g	Wydajność %
1	2,50	2,50	100,0
2	2,50	2,45	96,0
3	2,50	2,50	100,0
4	15,00	14,40	96,0
5	15,00	13,40	89,4
6	15,00	14,00	93,4

x) Podano wartość średnią oznaczeń metodą barbituranową i ferriinową.

Proponowany tok destylacyjnego wydzielenia jonów cyjanekowych

Próbkę 250 ml badanego ścieku wprowadzono do 500 ml kolby proponowanego zestawu destylacyjnego a następnie dodano: 20 ml roztworu chlorku rtęciowego, 10 ml chlorku magnezowego oraz 50 ml kwasu fosforowego (1:1) lub siarkowego (1:1). W celu związania wydzielającego się w wyniku destylacji cyjanowodoru umieszczono w odbieralniku 50 ml 0,1 n NaOH. Następnie ogrzewano kolbę destylacyjną i z chwilą gdy badana ciecz osiągnęła temperaturę 97°C, przez aparaturę przepuszczano azot z szybkością około 50-100 ml/min [dwa pęcherzyki na sek.], tak by nie nastąpiło obniżenie temperatury próbki. Po 15 minutach przedmuchiwanie azotem, destylację przerywano i w odbieralniku oznaczano zawartość jonów cyjanekowych. W wypadku oddzielnego oznaczenia jonów cyjanekowych "wolnych" i "związanych" destylację wykonywano dwukrotnie z kwasem winowym a następnie siarkowym lub fosforowym.

LITERATURA

- [1] Branżowa norma, Badanie ścieków gospodarczych i miejskich. Oznaczanie zawartości cyjaneków w ściekach.
- [2] LURIE J.J., RYBNIKOWA A.J.: Chimiczeskij analiz proizwodstwiennych stocznych wod, Moskwa 1966.
- [3] BREBION G., CABRIDENE R., HURIET B.: L'eau, 53, 463 (1966).
- [4] HERMANOWICZ W., DOŻAŃSKA W., SIKORSKA C., KELUS J.: Fizyczno-chemiczne badania ścieków miejskich i osadów ściekowych, Warszawa 1967.
- [5] ASMUS E., GARSCHANGEN H.: Z.anal.Chem., 138, 414 (1953).
- [6] SCHILT A.A.: Anal.Chem., 30, 1409 (1958).
- [7] GREGOROWICZ Z., GÓRKA P.: Chem.Anal., w druku.
- [8] HAMAMURA N.; Eisei Kagaku, 13, 4 (1967), wg J.A. 68, 42954 Y.

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

Zbadano wpływ konstrukcji aparatury do destylacji, wpływ rodzaju gazu i sposobu jego przepuszczania przez zestaw destylacyjny, a także kwasowość roztworu i obecność roztworu i obecność jonów metali w roztworze, destylowanym na wydajność destylacyjnego wydzielania jonów cyjanowych.

ДИСТИДАЦИОННЫЕ ВЫДЕЛЕНИЕ ЦИАНИД ИОНОВ**Р е з ю м е**

Исследовано влияние конструкции состава к дистилляции, скорости перехода газа через дистилляционный состав, кислотность раствора и влияние металл-ионов на производительность выделения цианид-ионов с раствора.

NOTICE AT THE RECOVERY DESTILLATION OF THE CYANIDE IONS**S u m m a r y**

The influence of distillation - apparatus construction, a kind and way of gas passing through distillation set, solution acidity and metal ions presence in distilled solution on the yield of a distillation isolation of Cyanide ions has been investigated.