

## Določevanje cianida v galvanskih odpadnih vodah

*Na sintetiziranih alkalijskih kompleksnih cianidih smo proučevali dva destilacijska postopka. Enega za določevanje celotne množine cianida v odpadnih vodah, drugega pa za kontrolo čiščenja galvanskih odpadnih vod s klorom in hipokloritom. Eksperimentalno smo ugotovili, da z destilacijo po obeh postopkih ne dosežemo popolne sprostitve HCN iz kompleksnih cianidov, vendar smatramo, da je destilacijski postopek pri pH 5,2 do 5,5 z ozirom na natančnost, ki je zaželena, primeren za kontrolo čiščenja galvanskih odpadnih voda.*

Poleg prostega cianida so v galvanskih odpadnih vodah lahko tudi kompleksni srebrov, bakrov, železov, nikljev, cinkov in kadmijev cianid. Kompleksi so stabilni, zato so nekateri teh kompleksov celo pri večjih množinah v vodah skoraj nestrupeni. Kot mejo strupenosti za prosti  $CN^-$  navajajo koncentracijo cianida do 0,02 ppm (1).

Za analizo celotne množine cianida v odpadnih vodah uporabljamo destilacijo (2), kjer razkrojimo preiskovano raztopino z  $MgCl_2$ ,  $HgCl_2$  in  $H_2SO_4$  (pH od 0 do 2) in destiliramo nastali prosti HCN v raztopino NaOH ter ga v tej raztopini volumetrično ali fotometrično določimo. Tak postopek destilacije pa ni primeren za ocenjevanje kvalitete postopka za čiščenje galvanskih odpadnih vod s klorom ali hipokloritom. Pri tovrstnih postopkih se razkroje alkalijski cianidi in kompleksni cianidi Cu, Cd, Ni in Ag, medtem ko se ne razkroje železovi kompleksni cianidi. Za kontroliranje čiščenja bi bila ustrezna metoda, ki bi omogočala razlikovanje bakrovega, nikljevega, cinkovega, srebrovega in kadmijevega od železovega kompleksnega cianida. Do nedavnega pogosto predlagana metoda (3) destilacije cianovodikove kisline z vinsko kislino ni ustrezala, ker je koncentracija cianida v destilatu odvisna tudi od vrste kovinskega kompleksnega cianida. Novejši rezultati (4) nakazujejo, da se zelenim zahtevam najbolj približa destilacijski postopek pri pH 5,2 do 5,5. Pri tem postopku pretvorimo s cinkovim acetatom železov kompleksni cianid v težko topno spojino, s kalijevim bikromatom pa pretvorimo ( $Cu^I$ ) v lažje razkrojljivi ( $Cu^{II}$ ) kompleksni cianid. S tem postopkom razkrojimo vse omenjene kovinske kompleksne cianide razen železovega.

Zaradi predvidenega nepopolnega razkroja alkalijskih kompleksnih kovinskih cianidov smo proučevali dva destilacijska postopka. Enega za

določevanje celokupnega cianida (2), drugega pa za kontrolo čiščenja galvanskih odplak (4) s klorom ali hipokloritom. Destilacijo oziroma razkroj alkalijskih kompleksnih kovinskih cianidov smo študirali na spojinah, ki smo jih sintetizirali (5).

Med določitvenimi metodami so najpomembnejši volumetrični in fotometrični postopki. Pri naših raziskavah smo se omejili na jodometrično (6) in kompleksometrično (7) določevanje cianida. Za določitev mikrogramskih množin pa smo izbrali fotometrične postopke:

- Določevanje cianida s kloraminom T v prisotnosti piridina (8, 9)
- Določevanje cianida z dimedonom (10, 11)
- Določevanje cianida z 1-fenil-3-metil-5-pirazolonom in bis-pirazolonom (12, 13)
- Določevanje cianida z variamin modrim (14)

### Eksperimentalni del

Volumetrične metode, ki smo jih reproducirali so se ujemale s podatki v literaturi (6,7) in jih zato priporočamo za analizo HCN. S temi postopki smo standardizirali raztopino HCN, ki nam je služila za ocenitev fotometričnih postopkov.

- Določitev cianida s kloraminom T in piridinom

Postopek temelji na nastanku rumeno obarvane cianidne raztopine s kloraminom T v prisotnosti piridina in merjenjem intenzitete pri 430 nm. Beerov zakon velja v območju 4–16 ppm. Občutljivost:  $\epsilon = 3400$  pri 430 nm. Meritve moramo izvesti po 10 minutah. V kolikor ne določujemo cianida v destilatih nastanejo pozitivne napake v prisotnosti bisulfata, nitrita in borata pri koncentracijah, ki so večje od 40; 200 in 60 ppm. Reakcijo motijo tiosulfat, jodid, sulfid, bisulfit in arzenit pri koncentracijah, ki so večje od 1; 1; 20; 100 in 5 ppm. Zaradi motenj priporočamo destilacijo.

#### Reagenti:

- Standardna raztopina KCN
- 10 % vodna raztopina piridina
- 0,1 N raztopina kloramina T v vodi

#### Postopek:

Raztopini cianida dodamo 1 ml 10 % vodne raztopine piridina in 1 ml 0,1 N raztopine kloramina T. Po dodatku reagentov raztopino dobro premešamo in dopolnimo z vodo do 10 ml in po 10 minutah merimo absorpcijo pri 430 nm v 1 cm kivetah.

b) Določevanje cianida z dimedonom

Metoda temelji na pretvorbi cianida v klorocian, ki reagira z raztopino dimedona v piridinu tako, da dobimo vijolično obarvanje, stabilno pri pH = 7, katerega intenziteto merimo po 30 minutah pri 580 nm. Občutljivost:  $\epsilon = 48000$ . Zaradi številnih interferenc je nujna predhodna destilacija.

Reagenti:

- A. Standardna raztopina KCN
- B. 1 % raztopina kloramina T v vodi
- C. 3 % raztopina dimedona v 30 % piridinu
- Č. Fosfatni pufer: 29,63 ml 0,1 N NaOH  
50,00 ml 0,1 M  $\text{KH}_2\text{PO}_4$   
20,37 ml  $\text{H}_2\text{O}$

Postopek:

Raztopino cianida razredčimo s sveže prevreto vodo do približno 40 ml, dodamo 5 ml puferne raztopine ter 1 ml 1 % raztopine kloramina T. Dobro premešamo in po 1 minuti dodamo 3 ml raztopine dimedona. Ponovno dobro premešamo. Po 10 minutah razredčimo na 50 ml ter po 30 do 35 minutah izmerimo intenziteto nastale barve.

c) Določevanje cianida z 1-fenil-3-metil-5-pirazolonom in bis-pirazolonom

Metoda temelji na reakciji med cianidom, kloraminom T, 1-fenil-3-metil-5-pirazolonom in bis-pirazolonom pri pH 6-7. Pri reakciji se raztopina modro obarva. Intenziteto merimo po 30 minutah pri 630 nm. Občutljivost:  $\epsilon = 240000$  pri 630 nm.

Reagenti:

- A. Standardna raztopina KCN
- B. Raztopina I.: 0,5 g 1-fenil-3-metil-5-pirazolona raztopimo v 200 ml vroče destilirane vode in mešamo dokler se ne ohladi na sobno temperaturo.
- Raztopina II.: 0,025 g bis-pirazolon-3,3'-dimetil-1,1'-difenil-(4,4'-bis-2-pirazolon)-5,5'-diona raztopimo v 25 ml piridina in mešamo nekaj minut. Raztopino pripravimo vsak dan svežo.
- Č. Raztopina III.: 125 ml raztopine I zmešamo z vso raztopino II.
- D. Raztopina kloramina T: 1 g kloramina T raztopimo v 100 ml destilirane vode. Reagent si pripravimo vedno svež.

Postopek:

Raztopino, ki vsebuje 0,2 do 1  $\mu\text{CN}^-$  po potrebi nevtraliziramo z  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (1 + 4) do pH 6-7. Nato dodamo 0,25 ml raztopine kloramina T in dobro premešamo. Po 1 minuti dodamo 15 ml raztopine III in razredčimo do 50 ml. Raztopini, ki se obarva modro, izmerimo ekstinkcijo po 30 minutah v 1 cm kivetu pri 630 nm.

d) Določitev cianida z variamin modrim

Ako imamo v cianidni raztopini divalentni baker in redoks indikator lahko s spremembo bar-

ve indikatorja ugotovimo množino cianida. Ta reakcija je bila v literaturi predlagana za dokaz in za fotometrično določevanje cianida. Poleg različnih redoks indikatorjev, kot so benzidin, p-diaminodifenilamin itd., se je izkazal kot najprimernejši za fotometrično določitev cianida variamin modro. Intenziteto barve, ki se stabilizira po 30 minutah izmerimo pri 530 nm. Občutljivost:  $\epsilon = 13000$  pri 530 nm. Kot pri prej navedenih postopkih je tudi nujna predhodna destilacija HCN.

Reagenti:

- A. Standardna raztopina KCN
- B. Raztopina  $\text{CuSO}_4$ : 0,9822 g  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  raztopimo v 250 ml vode
- C. 0,01 % raztopina variamin modrega. 10 mg variamin modrega (baze) raztopimo v 2 ml 0,1 M očetne kisline in razredčimo na 100 ml.

Postopek:

Raztopini cianida (4-45  $\mu\text{g}$ ) dodamo 5 ml variamin modrega in 2 ml raztopine bakrovega sulfata ter dopolnimo z vodo do 50 ml. Po 30 minutah merimo ekstinkcijo vijolične barve pri 350 nm v 1 cm kivetah.

Rezultati in diskusija

Pri analizi raztopin, ki vsebujejo poleg prostega cianida tudi slabo disociirane kompleksne cianidne spojine, je potrebna predhodna destilacija HCN. V ta namen smo večkrat reproducirali ob enakih delovnih pogojih dve vrsti destilacij. Eno za določevanje celokupnega cianida (2), drugo pa za kontrolo čiščenja galvanskih odpadnih vod (4) s klorom ali hipokloritom. Za razliko od prvega, se pri drugem destilacijskem postopku ne razkroji železov kompleksni cianid. Oba destilacijska postopka HCN smo študirali na sintetiziranih alkaljskih kompleksnih cianidih (5). Rezultate, ki predstavljajo povprečno vrednost treh do petih destilacij po obeh postopkih prikazuje tabela 1.

Tabela 1

Kompleksna spojina (zatehta 50 mg)	Postopek z $\text{MgCl}_2$ , $\text{HgCl}_2$ , $\text{H}_2\text{SO}_4$ , pH=0-2 (2)	Postopek z $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , pH=5,2-5,5 (4)
	% HCN	% HCN
$\text{K}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$	98,9	98,3
$\text{K}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4]$	94,4	95,0
$\text{K}_3[\text{Cu}(\text{CN})_4]$	93,5	80,7
$\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$	76,0	70,7
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	97,3	0,5

Rezultati potrjujejo domnevo, da z destilacijo po obeh postopkih ne dosežemo popolne sprostitve HCN iz kompleksnih cianidov. Medtem, ko je pri večini oddestilirane nad 90 % HCN, pa tega ne dosežemo pri analogni nikljevi in bakrovi spojini. Zaradi rešitve problema sprostitve HCN iz kompleksnih cianidov smatramo, da bi bilo umestno raziskati nepopoln razkroj nikljeve in bakrove kompleksne spojine. Še prav posebno se nam zdi rešitev tega problema aktualna, ker sta bakrenje in nikljanje zelo pogosta galvanska procesa. Kljub temu pa smatramo, da bi bil destilacijski postopek (4) primeren z ozirom na natančnost, ki je zaželen pri kontroli čiščenja galvanskih odpadnih vod.

Množino oddestilirane HCN smo kontrolirali z jodometrično (6) in kompleksometrično metodo (7). Uporabljeni volumetrični metodi smo predhodno reproducirali, pri čemer smo ugotovili skladnost z literaturnimi podatki, zaradi česar ne navajamo rezultatov. Za določevanje mikrogramskih množin pa smo reproducirali štiri različno občutljive fotometrične postopke. Na ta način smo razširili koncentracijsko območje, ki ga po volumetričnih postopkih ni mogoče zajeti. Z izbiro enega izmed štirih fotometričnih postopkov lahko določimo cianid od 0,004 — 16 ppm.

In sicer: Z 1-fenil-3-metil-5-pirazolonom in bis-pirazolonom od 0,004—0,02 ppm, z dimedonom od 0,05—0,4 ppm, z variamin modrim od 0,08 do 0,9 ppm in s kloraminom T in piridinom od 4 do

16 ppm. Rezultati analiz fotometričnih postopkov predhodno standardiziranih raztopin cianida so pokazali, da dobimo v posameznih koncentracijskih območjih ponovljive vrednosti. V bolj razredčenih raztopinah cianida (< 0,05 ppm) pa so rezultati prenizki, in so verjetno posledica prisotnosti ogljikove kisline, katera izpodrine HCN iz raztopin. Temu pa se pri običajnih eksperimentalnih pogojih le težko izognemo na preprost način.

#### Literatura

1. Meinck, F., Stooff, H., in H. Kohlschütter: *Industrie-Abwässer*, 3. Auflage. Stuttgart: Gustav Fischer Verlag 1960
2. Welcher, F. J., *Standard Methods of Chemical Analysis*, Volume Two, Part B. London: D. Van Nostrand Company, Inc. 1966
3. Haase, L. W., *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung*, Weinheim: Verlag Chemie. GMBH 1954
4. Buchsteg, W., Kallweit G., in F. Dietz: *Z. Anal. Chem.* 200, 54 (1964)
5. Brauer, G.: *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, II. Bd. Stuttgart: Ferdinand Enke Verlag 1960
6. Schulek, E.: *Z. Anal. Chem.* 62, 337 (1923)
7. Huditz, F., in H. Flaschka: *Z. Anal. Chem.* 136, 185 (1952)
8. Desmukh, G. S., in Tatwawadi, S. V.: *J. Sci. Ind. Res., India*, 19 (6) 159 (1960)
9. *Analyt. Abstr.* (8), 971 (1961)
10. Kratochvil, V., *Czech. Chem. Comm.* 25, 299 (1960)
11. *Analyt. Abstr.* (7), 3697 (1960)
12. Epstein, J.: *Analyt. Chem.* 19, 272 (1947)
13. Kruse, J., in M. G. Mellon: *Analyt. Chem.* 25, 446 (1953)
14. Gregorowicz, Z., in F. Buhl: *Z. Anal. Chem.* 187, 1 (1962)

#### ZUSAMMENFASSUNG

Neben dem freien Zyanid können in galvanischen Abwässern auch die komplexen Silber, Kupfer, Eisen, Nickel, Zink und Kadmium Zyanide auftreten. Für die Analyse der gesamten Zyanidmenge in den Abwässern wird die Destillation angewendet. Die untersuchte Lösung wird durch  $MgCl_2$ ,  $HgCl_2$  und  $H_2SO_4$  (pH von 0 bis 2) zersetzt und der entstehende freie HCN in eine NaOH Lösung abdestilliert, und in dieser Lösung auch volumetrisch oder photometrisch bestimmt.

Dieses Destillationsverfahren ist aber für die Bewertung des Verfahrens für die Reinigung der galvanischen Abwässer mit Chlor oder Hypochlorit nicht geeignet. Bei diesen Verfahren werden die alkalischen Zyanide und die komplexen Zyanide des Cu, Cd, Ni und Ag zersetzt, während die komplexen Eisen-Zyanide nicht zersetzt werden. Für die Reinigkeitskontrolle sind solche Methoden geeignet, welche die Unterscheidung von Kupfer, Nickel, Zink, Silber und Kadmium Zyanid von dem komplexen Eisenzyanid ermöglichen. Den gewünschten Forderungen entspricht am besten der Destillationsprozess bei pH 5,2 bis 5,5, wobei der komplexe Eisenzyanid mit Zink-

azetat in eine schwer lösliche Verbindung und (Cu I.) mit Kalidichromat in ein leichter zersetzbares (Cu II.) komplexes Zyanid umgewandelt wird.

Mit diesem Verfahren werden alle genannte metallische komplexe Zyanide ausser Eisenzyanid, zersetzt.

Beide Destillationsverfahren für HCN sind an synthetischen alkalischen komplexen Zyaniden studiert worden. Indem bei dem grösseren Teil über 90 % HCN abdestilliert worden ist, wird das bei den analogen Nickel und Kupferverbindungen nicht erreicht. Wir sind trotzdem der Meinung, dass das Destillationsverfahren bei pH 5,2 bis 5,5 im Bezug auf die Genauigkeit, die bei der Kontrolle der galvanischen Abwässerreinigung erwünscht ist, geeignet sein könnte.

Die Menge der abdestillierten HCN ist mit der jodometrischen und komplexometrischen Methode kontrolliert worden. Für die Bestimmung der Mikrogrammengen sind vier verschieden empfindliche Photometrische Verfahren reproduziert worden. Sie ermöglichen die Bestimmung von 0,004 bis 16 ppm Zyanid.

#### SUMMARY

Besides the free cyanide in galvanic wastes also complex silver, copper, iron, nickel, zinc, and cadmium cyanide can be present. To analyze the total cyanide in wastes distillation is used so that the tested solution is decomposed by  $MgCl_2$ ,  $HgCl_2$ , and  $H_2SO_4$  (pH from 0 to 2), and free HCN is distilled into NaOH solution, and is

volumetrically or photometrically determined in the solution. This distillation procedure is not suitable to estimate the quality of purification of galvanic wastes by chlorine or hypochlorite. In such processes alkali metal cyanides and complex cyanides of Cu, Cd, Ni, and Ag are dissociated, but iron complex cyanides remain intact. To control

the purification the method which enables distinguishing copper, nickel, zinc, silver, and cadmium cyanide from the iron complex cyanide is suitable. Distillation procedure at pH 5.2 to 5.5 where iron complex cyanide is converted into low-soluble compound by zinc acetate, and cupro-cyanide is converted into easily dissociable cupri-complex-cyanide by potassium bichromate is the method which is the closest to the desired demands.

Both distillation procedures for HCN were studied on synthetic alkali metal complex cyanides. In majority

cases more than 90 % of HCN was distilled off, but this was not achieved with corresponding nickel and copper compounds. Nevertheless we are of opinion, that the distillation at pH 5.2 to 5.5 is suitable due to accuracy demanded for control of purification of galvanic wastes.

Amount of distilled off HCN was controled iodometrically and complexometrically. To determine amounts in micrograms four various sensitive photometric procedures were used by which cyanide amounts from 0.004 to 16 ppm could be determined.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Кроме свободного цианида в сточных гальванических водах могут находиться также комплексные цианиды серебра, меди, железа, никеля и кадмия. Для химического анализа всех этих цианидов в сточных водах гальванизации прибегают к дистилляции при чём раствор разлагают при помощи солей  $MgCl_2$ ,  $HgCl_2$  и кислоты  $H_2SO_4$  (pH 0—2) и свободную HCN кислоту перегоняют в раствор NaOH; циан определяют объёмным или фотометрическим методом.

Но этот способ дистилляции не пригоден для оценки качества способа очищения гальванических вод с хлором или гипохлоритом. При этом способе очищения происходит разложение щелочных и комплексных цианидов Cu, Cd, Ni и Hg; остаются в соединении лишь комплексные цианиды железа. Требованию лучше всего отвечает дистилляция при pH 5.2—5.5, при чём комплексный цианид железа с ацетатом цинка переходит в тяжело растворимое соеди-

нение а с дихроматом калия (CuI) в легко растворимый комплексный цианид (CuII). Этим способом разлагаются все упомянутые комплексные цианиды металлов с исключением цианида железа.

Оба способа дистилляции HCN исследованы на синтетических щелочных комплексных цианидах. Исключая соединения никеля и меди при дистилляции переходят свыше 90 % HCN, но, несмотря на это, можно считать, что этот метод дистилляции при 5.2—5.5 pH отвечает требованию что касается точности которая необходима для контроля сточной гальванической воды.

Количество полученно перегонкой HCN проверено иодометрическим и комплексометрическим методами. Для определения микрограммских количеств репродуцированы четыре метода фотометрического анализа различной чувствительности с которыми можно определить цианид в количестве до 0.0004 гр.

Odgovorni urednik: Jože Arh, dipl. inž. — Clani: Jože Rodič, dipl. inž., Janez Barborič, dipl. inž., Aleksander Kveder, dipl. inž., Edo Žagar, tehnični urednik.

Tisk: ČP »Gorenjski tisk«, Kranj