

# Stanovení kyanidů v průmyslových odpadních vodách

*Najmanová, Matějů, Vosáhlová, Mazalová*

[www.envisan.cz](http://www.envisan.cz)

A detailed ball-and-stick model of a complex organic molecule is shown on the right side of the slide. The atoms are represented by spheres of various colors: black for carbon, white for hydrogen, yellow for sulfur, blue for nitrogen, red for oxygen, and green for chlorine. The molecule has a branched structure with several functional groups.

# Kyanidy



$\text{H}-\text{C} \equiv \text{N}$  při pH ~ 7 (plynný, jedovatý – blokuje enzymy tkáňového dýchání, smrt v několika sekundách při koncentraci v krvi > 1 mg/l)

- jednoduché kyanidy – snadno uvolňují  $\text{CN}^-$  (KCN, NaCN)
- komplexní kyanidy – ( $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ )
- použití:
  - při těžbě zlata a stříbra pro ztekucení kovů
  - při pokovování – stabilizace kovů v elektrolytu
  - při výrobě koksu



# Odpadní voda z koksáren

- Složení:
  - amonné soli
  - fenoly
  - PAH (xylen, toluen, benzen, antracen, ...)
  - SCN<sup>-</sup>
  - CN<sup>-</sup>
- vysoká chemická spotřeba kyslíku (COD)



# Spektrofotometrické stanovení $\text{CN}^-$ po destilaci (ČSN 75 7415)

- stanovení celkových kyanidů
- mez stanovitelnosti: od 0,005 mg/l
- princip:
  - destilace vzorku s kys. sírovou a  $\text{MgCl}_2$  (uvolnění komplexních kyanidů)
  - jímání do roztoku hydroxidu
  - reakce s pyridinem a kys. barbiturovou
  - měření absorpance při 580 nm
- rušivé vlivy:
  - oxidační činidla, aldehydy, sacharidy, těkavé látky
  - $\text{SCN}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$  a  $\text{H}_2\text{S}$  (reakce  $\text{CN}^- \rightarrow \text{SCN}^-$ )
  - $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$



# Spektrofotometrické stanovení volných CN<sup>-</sup> (ČSN ISO 6703-2)

- stanovení volných a snadno uvolnitelných kyanidů ve vodě
- rozsah stanovitelnosti: 0,002 – 0,025 mg/l
- princip:
  - vybublávání vzorku při pokojové teplotě a pH 5,5
  - jímání do roztoku hydroxidu
  - reakce s pyridinem a kys. barbiturovou
  - měření absorbance při 578 nm
- rušivé vlivy:
  - oxidy dusíku, SO<sub>2</sub>
  - jiné rušivé vlivy norma nezmiňuje

# Kyvetový test pro stanovení $\text{CN}^-$ (Merck)

- stanovení volných a snadno uvolnitelných kyanidů
- rozsah stanovitelnosti: 0,01 – 0,5 mg/l
- princip:
  - tepelná digesce vzorku při 120°C
  - úprava pH na 4,5 – 8,0
  - reakce s chloraminem a kys. barbiturovou
  - měření absorbance při 605 nm
  
- rušivé vlivy:
  - oxidační a redukční činidla
  - **$\text{Ni}^{2+}$  a  $\text{SCN}^-$**
  - EDTA



# Stanovení CN<sup>-</sup> v odpadní vodě

Porovnání metod pro stanovení kyanidů  
na skutečném vzorku odpadní vody

OV 1	NORMA Celkové CN <sup>-</sup>	83	[mg/l]
	NORMA Volné CN <sup>-</sup>	N/A	[mg/l]
	Kyvet. test CN <sup>-</sup>	105	[mg/l]
.....●			
OV 2	NORMA Celkové CN <sup>-</sup>	20	[mg/l]
	NORMA Volné CN <sup>-</sup>	< 0,005	[mg/l]
	Kyvet. test CN <sup>-</sup>	13	[mg/l]
.....●			
OV 3	NORMA Celkové CN <sup>-</sup>	4,9	[mg/l]
	NORMA Volné CN <sup>-</sup>	< 0,005	[mg/l]
	Kyvet. test CN <sup>-</sup>	3,7	[mg/l]
.....●			

OV – odpadní voda z produkce koksu v Indii

N/A – nestanoveno

# Kyvetový test pro stanovení $\text{CN}^-$ (Merck) - pro a proti

+

- rychlý
- nenáročný na instrumentaci
- nízká spotřeba chemikálií – šetrný k životnímu prostředí

-

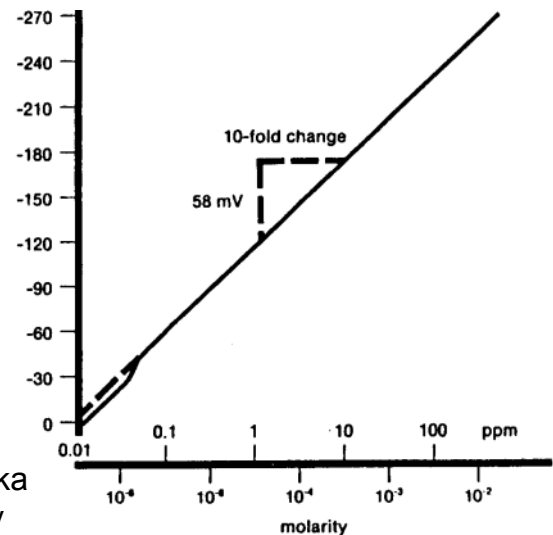
- nerozliší  $\text{CN}^-$  a  $\text{SCN}^-$
- nerozloží velice stabilní komplexní kyanidy
- vyšší mez stanovitelnosti než ČSN 75 7415



# Stanovení CN<sup>-</sup> iontově-selektivní elektrodou

- stanovení volných kyanidů
- rozsah stanovitelnosti: 0,026 – 26,0 mg/l
- princip:
  - úprava pH vzorku na 11,3 - 12,0
  - přímé měření elektrodou za stálého míchání vzorku
  - při každém měření nutno zároveň měřit koncentraci standardu
- rušivé vlivy:
  - Ag
  - S<sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>
  - redukční činidla

Typická kalibrační křivka kyanidové IS elektrody



# Stanovení CN<sup>-</sup> IS elektrodou - pro a proti

+

- bez předúpravy vzorku
- nenáročný na instrumentaci
- nízká spotřeba chemikálií – šetrný k životnímu prostředí

-

- časově náročný (ustalování elektrody)
- měření standardu s každým stanovením
- vyšší mez stanovitelnosti než ČSN ISO 6703-2

# Komplikace při stanovení $\text{CN}^-$ v odpadních vodách

## Problém

## Důsledek

## Řešení

nestálost volných kyanidů

možný únik HCN při odběru vzorku

okamžitá úprava  $\text{pH} > 11$

přítomnost  $\text{SCN}^-$  v odpadních vodách

interference při spektrofotometrickém stanovení

vyředění vzorku, 2 x destilace před stanovením

přítomnost dalších aniontů ( $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ )

interference při stanovení IS elektrodou

vyředění vzorku

# Závěr



- metody vhodné pro stanovení celkových kyanidů:
  - ČSN 75 7415
  - kyvetový test
  
- metody vhodné pro stanovení volných kyanidů:
  - ČSN ISO 6703-2
  - měření IS elektrodou

Děkuji za pozornost

ENVISAN-GEM, a.s.

