(19) DANMARK

Patentdirektoratet
TAASTRUP

(12) **PATENTSKRIFT** (11) **168580 B1**

(21) Patentansøgning nr.: **6947/87**
(22) Indleveringsdag: **30 dec 1987**
(24) Løbedag: **01 maj 1987**
(41) Alm. tilgængelig: **30 dec 1987**
(45) Patentets meddelelse bkg. den: **25 apr 1994**
(86) International ansøgning nr.: **PCT/US87/01022**
(86) International indleveringsdag: **01 maj 1987**
(85) Videreførelsesdag: **30 dec 1987**
(30) Prioritet: **02 maj 1986 US 859049**

(51) Int.Cl.5 **G 01 N 21/25**
G 01 N 31/22
G 01 N 35/08

(73) Patenthaver: **The *Metropolitan Sanitary district of greater Chicago; 100 East Erie Street; Chicago; Illinois 60611, US**
(72) Opfinder: **Cecil *Lue-Hing; US, Nabih P. *Kelada; US**

(74) Fuldmægtig: **Chas. Hude**

(54) Fremgangsmåde og anlæg til måling af cyanid

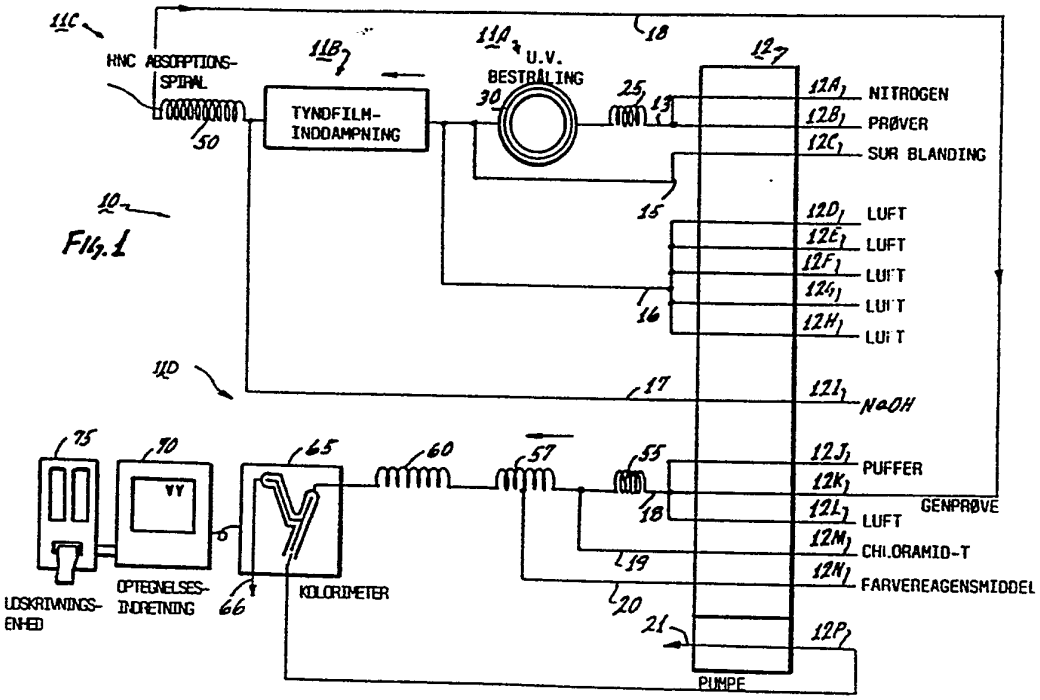
(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammendrag: 6947-87

Et anlæg til måling af cyanider i en prøve drager brug af en fotobelysningskomponent (11A) til frembringelse af ultraviolet stråling til at dissociere cyanider, som er indeholdt i en alkalisk prøve. Anlægget omfatter filtreringskomponenter (30), som er anbragt imellem fotobelysningskomponenten (11A) og en alkalisk prøve, der skal testes, med henblik på at lade ultraviolet stråling ved lavere frekvenser passere, så at der fremstilles en bestrålet prøve, hvori cyanider er blevet dissocieret, samtidigt med, at ultraviolet stråling med højere frekvenser blokeres, så at thiocyanatdissociation forhindres. En tyndfilmdestillationsenhed (11B) er inkluderet med henblik på at adskille cyanid fra den bestrålede prøve og producere genvundet cyanid til målingsformål. Endelig findes der en målekomponent (65) til modtagelse af gevundet cyanid og til frembringelse af et optegneligt signal, som angiver den genvundne cyanidmængde.

DK 168580 B1

fortsættes


11C
HNC ABSORPTIONS-SPIRAL
50
11B
TYNDFILM-INDDAMPNING
11A
U.V. BESTRÅLING
30
18
12J
25
13
15
16
17
55
57
60
65
70
75
18
19
20
21
66
12A NITROGEN
12B PRØVER
12C SUR BLANDING
12D LUFT
12E LUFT
12F LUFT
12G LUFT
12H LUFT
12I NaOH
12J PUFFER
12K
12L LUFT
GENPRØVE
12M CHLORAMID-T
12N FARVEREAGENSMIDDEL
12P
PUMPE
KOLORIMETER
OPTEGNELSES-INDRETNING
UDSKRIVNINGS-ENHED
10
Fig. 1

Opfindelsen angår et anlæg af den i krav 1's indledning angivne type samt en fremgangsmåde til måling af mængden af cyanid i en prøve.

Giftige forbindelser, som går under betegnelsen cyanider, truer vores helbred og miljø. Skadelige over for mennesker og også over for livet i vand fremstilles og indføres disse forbindelser i vores miljø på mange skadelige måder, hvorfor det er vigtigt at forstå og begrænse denne form for miljøforurening. Måling af cyaniderne i en udvalgt prøve er et vigtigt trin under processen med hensyn til at forbedre miljøet.

Af de forskellige eksisterende typer og former for analytiske metoder og hertil hørende apparatur, som anvendes til måling af cyanider samt automatisk virkende anlæg, har opnået bemærkelsesværdige resultater. F.eks. kan der henvises til US-patentskrift nr. 4.265.857 og et skrift med betegnelsen "Chemistry Of Wastewater Technologi", som er publiceret af Ann Arbor Science Publishers, Inc. of Ann Arbor Michigan, Library of Congress Catalog Card No. 76-50991, ISBN 0 250 40185-1.

Som beskrevet i kapitel 20 i "Chemistry Of Wastewater Technology" indebærer et sådant automatisk virkende anlæg adskillelsestrin, absorptionstrin og måletrin med ultraviolet bestråling anvendt til at dissociere cyanider i adskillelsesprocessen sammen med tyndfilmdestillation og kemiske absorptionsteknikker.

En typisk ultraviolet strålingsenhed omfatter en ultraviolet lampe, som er omgivet af en kvartsspiral, hvorigennem der ledes en sur prøve, der skal testes. Kvartsspiralen passerer alle de mange energiniveauer eller spektrallinier, der er forbundet med ultraviolet stråling, som fremstilles ved hjælp af den ultraviolette lampe ved bølgelængder imellem ca. 150 millimikron og 400 millimikron. Dette ultraviolette strålingsspektrum forårsager nedbrydelse af alle cyanidkomplekser om-

fattende de stærke jern- og koboltcyanidkomplekser. Koboltkomplekset dissocieres ved hjælp af ultraviolet stråling, både ved ca. 255 millimikron og ved ca. 310 millimikron. På denne måde dissocieres cyaniderne til efterfølgende måling.

Tyndfilmdestillationen adskiller den resulterende hydrogencyanidgas, og HCN-gassen absorberes derefter i en natriumhydroxidopløsning med henblik på efterfølgende kolorimetrisk måling. Alle cyaniderne kan således opspores og måles i et stort antal af forskellige prøver på en kontinuerlig automatisk virkende måde.

Kvartsspiralen i anlæggets konventionelle bestrålingsenhed er permeabel over for hele eller i det mindste i alt væsentligt hele det ultraviolette spektrum, hvorved der åbnes mulighed for, at den ultraviolette stråling nedbryder alle cyanidkomplekserne i den sure prøve. Thiocyanat (SCN) dissocieres imidlertid også, og derfor opspores det sammen med cyaniderne, hvilket giver anledning til en del unøjagtige, højere cyanidmålinger. Dissociationen af thiocyanat er derfor uønsket, hvilket gælder til de fleste anvendelser. Medens det foreliggende cyanidopsporende måleanlæg som følge heraf er tilfredsstillende til de fleste anvendelser, vil det være yderst ønskeligt at have et cyanidmåleanlæg, som vil dissociere alle cyanidkomplekserne, inklusive det stærke koboltkompleks uden at dissociere thiocyanat.

Det er derfor formålet med den foreliggende opfindelse at tilvejebringe en ny og forbedret målemetode og et nyt og forbedret anlæg til angivelse af mængden af cyanid i en prøve uden opsporing eller angivelse af tilstedeværelsen af thiocyanat på en hensigtsmæssig og præcis måde.

Formålet med opfindelsen er endvidere at tilvejebringe en sådan ny og forbedret fremgangsmåde og et sådant nyt og forbedret anlæg, som åbner mulighed for dissociation af stærke cyanidkomplekser omfattende kobolt og jernkomplekser uden

dissociation af thiocyanat.

Formålet med opfindelsen er også at tilvejebringe en forbedret fremgangsmåde og et forbedret anlæg, som kun kræver enkle modifikationer af eksisterende anlæg.

Kort beskrevet realiseres ovennævnte og yderligere formål ved den foreliggende opfindelse ved at tilvejebringe et nyt og forbedret anlæg til måling af cyanider i væskeprøver.

Anlægget ifølge opfindelsen er ejendommeligt ved de i krav 1's kendetegnende del angivne træk.

Fremgangsmåden og anlægget ifølge den foreliggende opfindelse afhjælper således ovennævnte ulemper ved de eksisterende teknikker. Filteret blokerer for ultraviolet stråling i intervallet fra ca. 150 millimikron til ca. 290 millimikron, så at thiocyanatdissociation forhindres, medens resterende længere ultraviolette bølgelængder får lov at passere.

Prøvens pH-værdi hæves for at muliggøre, at de stærke koboltcyanidkomplekser skal blive fuldstændigt opbrudt. I denne henseende er prøverne i de kendte anlæg sure, og de bestråles med ikke-filtrerede kvartsbestrålingsenheder, så at der tilvejebringes en fuldstændig dissociation af cyanidkomplekserne, såvel som frigørelse af den uønskede thiocyanat. Det har imidlertid vist sig, at en alkalisk prøve kombineret med den filtrerede bestråling opnår total nedbrydelse af cyanidkomplekser uden dissociation af thiocyanat. På denne måde tilvejebringes der mere hensigtsmæssige cyanidmålinger med kun en enkel modifikation af de eksisterende anlæg.

Ovennævnte og andre formål og træk ved den foreliggende opfindelse samt måden, hvorpå disse opnås beskrives nærmere nedenfor under henvisning til tegningen, hvor

fig. 1 viser delvis skematisk et blokdiagram over en foretruk-

ken udførelsesform for et cyanidmåleanlæg ifølge opfindelsen,

fig. 2 skematisk et diagram over en ultraviolet bestrålingsenhed i det i fig. 1 viste anlæg, og

fig. 3 et blokdiagram over et tokanalsystem til opsporing og måling af thiocyanat i prøver i overensstemmelse med den foreliggende opfindelse.

På tegningen og især i fig. 1 er der vist et cyanidmåleanlæg 10, som er konstrueret i overensstemmelse med den foreliggende opfindelse, og som anvendes til måling af forskellige mængder af forskellige cyanider, som er indeholdt i en række forskellige vandprøver, som tilføres anlægget 10 serievis ved et indløb 12B. Anlægget 10 omfatter generelt set en adskillelsessektion, som omfatter en fotobestrålingsenhed 11A til forårsagelse af nedbrydelse af cyanidkomplekser i de vandprøver, som pumpes herigennem. En tyndfilmdestillationsenhed 11B adskiller cyanid fra de bestrålede prøver for at producere genvundet cyanid til målingsformål. En absorptionssektion 11C er indrettet til natriumhydroxidabsorption af den hydrogencyanidgas, som udvikles fra prøverne. En målesektion 11D måler automatisk cyanidet i prøverne fra sektionen 11C.

En segmenteret strømningspumpe 12 overfører prøverne og reagensmidlerne til anlægget 10 ved indløb 12A-12N og 12P og til udløb 13, 15-21. Prøverne (som normalt er gjort alkaliske med henblik på konservering) blandes med en passende mængde af nitrogen ved via et indløb 13 at tilføre dem til en prøveblandende spiral 25, så at der tilvejebringes et befordringsmiddel for den segmenterede strøm af serierne af vandprøver, der skal testes. I anlægget 10 kan der anvendes luft i stedet for nitrogen.

Fotobelysningsenheden 11A har form af en filtreret ultraviolet bestrålingsenhed 30, som bestråler serierne af segmenterede prøver, som strømmer igennem den fra spiralen 25, for at dis-

sociere cyanidkomplekserne, der er indeholdt i prøverne. Enheden 30 udsender lys i kun en begrænset del af det ultraviolette spektrum, nemlig ultraviolet stråling ved bølgelængder på imellem ca. 290 millimikron og ca. 400 millimikron med henblik på at dissociere cyaniderne fra deres cyanidkomplekser, uden at dissociere thiocyanat.

De bestrålede prøver, som kontinuerligt strømmer fra bestrålingsenhedens 30 udløb, blandes med en passende sur blanding via en ledning 15, såvel som med luft under tryk, som modtages via en ledning 16. Den kontinuerlige tyndfilminddampningsenhed 11B modtager de gennemluftede og forsurede prøver med henblik på at adskille cyaniderne fra prøverne. Fordampningsenheden 11B er beskrevet mere udførligt i ovennævnte US-patentskrift. Tyndfilm-inddampningsenheden 11B bevirker, at hydrogencyanidgas frigives sammen med noget vand fra de forsurede prøver på en kontinuerligt forløbende segmenteret strømningsbasis. Vandet tilbagekondenseres, og hydrogencyanidgassen absorberes via absorptionssektionen 11C.

De segmenterede prøver, som strømmer ud fra tyndfilminddampningsenhedens udløb blandes med natriumhydroxid fra en ledning 17 i sektionen 11C, som er en absorptionsspiral 50. I denne henseende tvinges hydrogencyanidgassen med luft igennem spiralen samtidigt med natriumhydroxid, således som det er beskrevet mere udførligt i ovennævnte skrift, så at hydrogencyaniderne genvindes i hver prøve.

Det, der strømmer ud fra absorptionsspiralen 50, pumpes tilbage igennem pumpen 12 via en returledning 18 med henblik på at blive blandet med en passende puffer og segmenteret ved hjælp af luft, og derfra ledes det til en prøveblandespiral 55.

Det, der strømmer ud fra prøveblandespiralen 55, blandes med chloramin-T fra en ledning 19 i en blandespiral 57, hvor det blandes med et farvereagensmiddel fra en ledning 20 fra pumpen

12.

Det, der strømmer ud fra blandespiralen 57, ledes via en blandespiral 60 til et kolorimeter 65, hvorfra det ledes bort via en ledning 66, idet pumpen 12 driver anlægget og leder det bort via en ledning 21.

Kolorimeteret tilvejebringer et optegneligt signal, som angiver de genvundne cyanidmængder over for indgangen til en optegnelsesindretning 70, som er forbundet med en udskrivningsenhed 75.

Fremgangsmåden og anlægget ifølge opfindelsen tilvejebringer således dissociation af alle cyanidkomplekser, inklusive koboltkomplekser uden forstyrrelse af thiocyanat. Dette opnås ved at anvende en alkalisk prøve med en ny og forbedret ultraviolet bestrålingsenhed, som filtrerer udvalgte ultravioletenerginiveauer for at forhindre thiocyanatnedbrydelsen.

Et specielt træk ved den foreliggende opfindelse er, at prøverne gøres sure med den sure blanding via ledningen 15 efter bestrålingen snarere end før bestrålingen med det formål at forårsage, at de kraftigere cyanidkomplekser, såsom koboltkomplekserne nedbrydes uden nedbrydelse af thiocyanat.

Herefter betragtes den filtrerede ultraviolette bestrålingsenhed 30, som er vist i fig. 2. Et uigennemsigtigt metalhus 31 indeholder en lodret placeret ultraviolet lampe 32 til udsendelse af det fulde spektrum af ultraviolet stråling. Lampen 32 er omgivet af et klart glasrør 33, som bæres i lodret stilling ved hjælp af en første og en anden ring 34 og 35. Ringene 34 og 35 bæres selv hver for sig ved hjælp af flere bærestænger 36 og en bæreskærm 37.

En klar glasspiral 38 bæres ved hjælp af flere opretstående bærestænger 39 og omgiver den ultraviolette lampe 32. I denne position bestråles de segmenterede prøver, som strømmer igen-

nem glasspiralen 38 ved hjælp af ultraviolet stråling. En blæser 40 tjener til at afkøle enheden 30.

Glasrøret 33 er tildannet af klart glas og tjener som filter til passage af ultraviolette bølgelængder på imellem ca. 290 millimikron og ca. 400 millimikron og til blokering af kortere ultraviolette bølgelængder. Resultatet heraf er, at alle cyanidkomplekserne inklusive jernkomplekser dissocieres bortset fra, at de stærke koboltkomplekser kun dissocieres delvis. Ved brug af de alkaliske prøver i stedet for de sure prøver til bestråling, nedbrydes også koboltkomplekserne.

Under brug ledes prøver igennem glasrøret 38 med henblik på at fremstille de bestrålede prøver, hvori cyanider er blevet dissocieret, uden dissociering af thiocyanat.

Fig. 3 viser et blokdiagram over et tokanalsystem 100 til opsporing af thiocyanat i prøverne. I den ene kanal anvendes glassystemet 10 til at tilvejebringe udgangssignaler til angivelse af de komplette cyanider. Den anden kanal omfatter et konventionelt kvartssystem 110, som det, der er beskrevet i ovennævnte skrift, og som er indrettet til at tilvejebringe en angivelse af de komplette cyanider, såvel som thiocyanater fra de samme prøver.

Prøverne tilføres via en ledning 101, og reagensmidlerne tilføres via en ledning 102 og tilføres indgangene 111 og 112 til det ultraviolette cyanidsystem 110 af kvarts og det ultraviolette cyanidsystem 10 af glas. Systemet 110 er magen til systemet 10 og anvender en konventionel ultraviolet kvartsbestrålingsenhed (ikke vist) i stedet for den filtrerede ultraviolette bestrålingsenhed 30 til at tilvejebringe et fuldstændigt spektrum af ultraviolet stråling, hvorved alle cyanider og thiocyanater i hver prøve dissocieres.

Det, der kommer ud fra anlægget 110, er et elektrisk signal 113, som angiver hele den dissocierede cyanid og thiocyanat

fra hver prøve. Resultatet fra systemet 10 er et elektrisk signal 114, som angiver de dissocierede cyanider uden nogen form for thiocyanat (SCN). Disse to udgangssignaler kan fremstilles ved hjælp af udgangssignalet fra et kolorimeter, såsom kolorimeteret 65 i fig. 1. Der kan imidlertid også anvendes andre konventionelle teknikker til at frembringe signalerne. Disse signaler kobles til et passende konventionelt subtraktionskredsløb 130, som fremstiller et elektrisk udgangssignal 131 til angivelse af forskellen imellem indgangssignalerne 113 og 114. Udgangssignalet 131 angiver således mængden af thiocyanat (SCT) i prøverne under testen.

Fremgangsmåden og apparatet ifølge opfindelsen tilvejebringer således passende målinger af de komplette cyanider og også thiocyanatet, der er indeholdt i prøverne, hvis det ønskes.

Kvartssystemet 110 adskiller sig kun fra systemet 10 ved den kendsgerning, at glasrøret 33 er erstattet med et kvartsrør (ikke vist), og at den sure blanding tilføres prøverne sammen med nitrogen før bestrålingen. Der foreligger derfor kun mindre forskelle imellem de to systemer. Signalet 131 er derfor forskellen imellem de to målinger, som er foretaget ved hjælp af de to kanaler, og det tilvejebringer en indikation for thiocyanatet, der er indeholdt i hver prøve under testen.

En fordel ved tokanalteknikken til m åling af thiocyanat er, at prøvernes farve og turbiditet ikke generer målingerne. Konventionelle direkte kolorimetriske målinger af thiocyanat er udsat for forstyrrelser fra farve og turbiditet, når det er til stede i prøverne. Ved det automatisk virkende anlæg ifølge opfindelsen måles det totale cyanid, som fuldstændigt indeholder alle de stærke cyanidkomplekser (også det stærke koboltkompleks) på konventionel måde uden tilstedeværelsen af thiocyanat.

Den foreliggende opfindelse er blevet beskrevet under henvisning til en foretrukken udførelsesform. Der kan foretages

mange ændringer, uden at man herved afviger fra opfindelsens idé. F.eks. findes der andre teknikker til filtrering af den ultraviolette bestråling, såsom ved eliminering af røret 33 og brug af kun glasspiralen 38 som filter.

P a t e n t k r a v.

1. Anlæg til måling af cyanider i en alkalisk prøve, og som omfatter en ultravioletbestrålingsenhed (30) til at frembringe ultraviolet bestråling til dissociering af cyanider, som er indeholdt i den alkaliske prøve, samt en tyndfilmdestillationsenhed (11B) til at adskille cyanidet fra den bestrålede prøve med henblik på at fremstille genvundet cyanid til målingsformål, k e n d e t e g n e t ved, at der imellem bestrålingsenheden (30) og prøven er anbragt et filter (33) af klar glas til at lade ultraviolet stråling med en bølgelængde på imellem ca. 290 millikron og ca. 400 millikron passere og frembringe en bestrålet prøve, hvori cyaniderne er blevet dissocieret, medens højere frekvenser af ultraviolet stråling blokeres, så at thiocyanatdissociation forhindres, og at anlægget har en måleindretning (11D) til at modtage den genvundne cyanid og frembringe et optegneligt signal til angivelse af den genvundne cyanidmængde.

2. Anlæg ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at fotobestrålingsenheden (30) omfatter en ultraviolet lampe (32).

3. Anlæg ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at glasfilteret er et glasrør (33), som er anbragt omkring bestrålingsenheden (30).

4. Anlæg ifølge krav 2, k e n d e t e g n e t ved, at glasfilteret omfatter en glasspiral (30), som er placeret omkring lampen (32), og hvorigennem en prøve, der skal testes, ledes.

5. Fremgangsmåde til måling af cyanider i en prøve, k e n -

d e t e g n e t ved, at der anvendes fotobelysningskomponenter til at frembringe en ultraviolet bestråling med henblik på at bringe cyanider og thiocyanater, som er indeholdt i en første portion af en alkalisk prøve til at dissociere, at cyanid adskilles fra den bestrålede prøve fremstillet ved dissociation af cyanider og thiocyanater med henblik på at fremstille total genvundet cyanid til målingsformål, at den totale genvundne cyanid måles for at frembringe et første optegneligt signal til angivelse af den totale genvundne cyanidmængde, at der anbringes et filter imellem fotobelysningsmidlerne og en anden portion af alkalisk prøve, der skal testes, med henblik på at lade ultraviolet stråling med en bølgelængde imellem ca. 290 millimikron og ca. 400 millimikron passere og frembringe en bestrålet prøve, hvori cyanider er blevet dissocieret, medens højere frekvenser af ultraviolet bestråling blokeres, så at thiocyanatdissociation forhindres, at cyanid adskilles fra den bestrålede prøve med henblik på at fremstille genvundet cyanid til målingsformål, og at den genvundne cyanid måles, så at der frembringes et andet optegneligt signal til angivelse af den genvundne cyanidmængde, og at der anvendes et subtraktionskredsløb, som reagerer over for det første og det andet optegnelige signal med henblik på at frembringe et optegneligt signal, som angiver forskellen imellem det første og det andet signal, hvilken er thiocyanatmængden.

6. Fremgangsmåde ifølge krav 5, k e n d e t e g n e t ved, at den bestrålede prøve gøres sur og underkastes tyndfilmdestillation.

7. Fremgangsmåde ifølge krav 6, k e n d e t e g n e t ved, at der absorberes HCN fra det, der hidrører fra tyndfilmdestillationen.

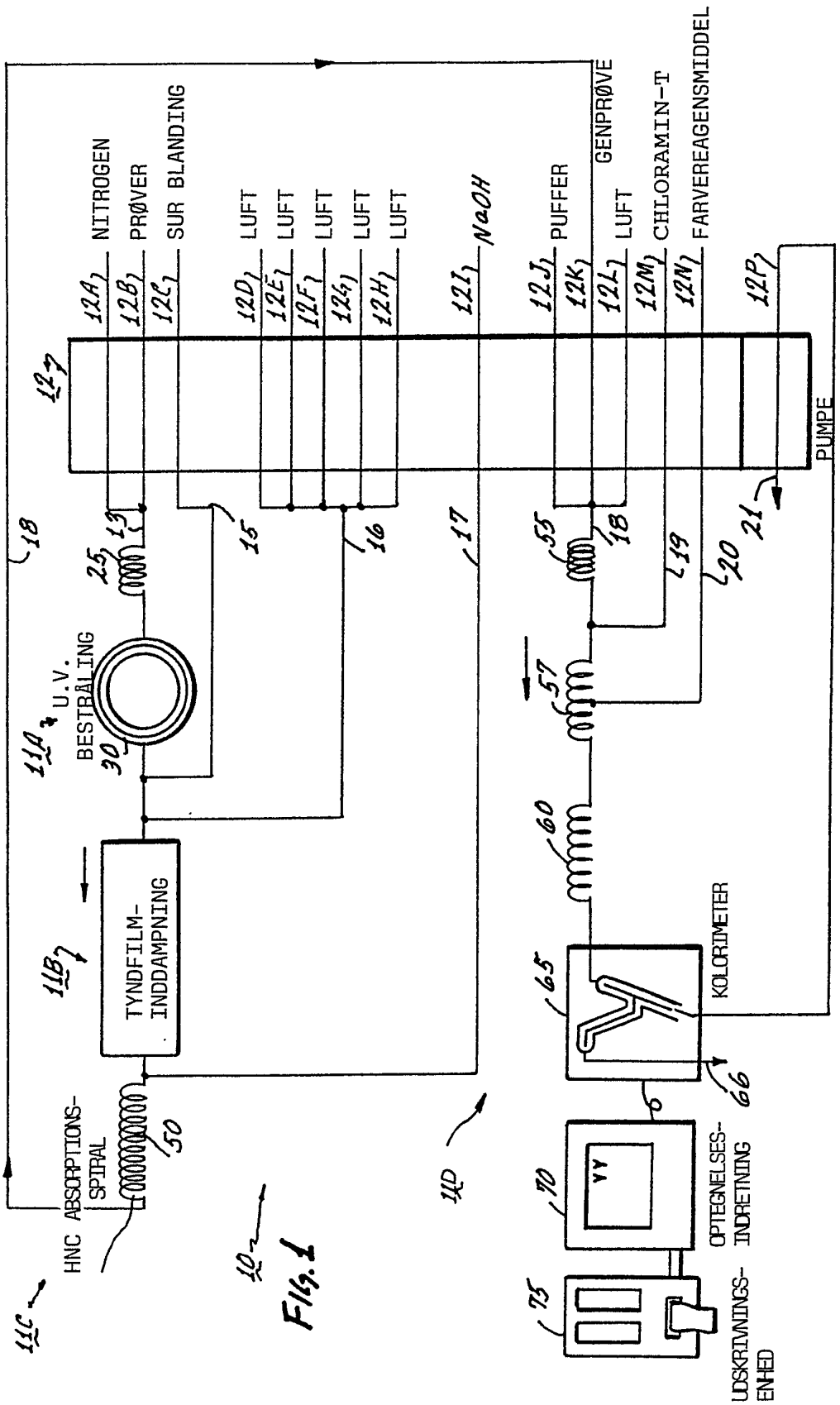
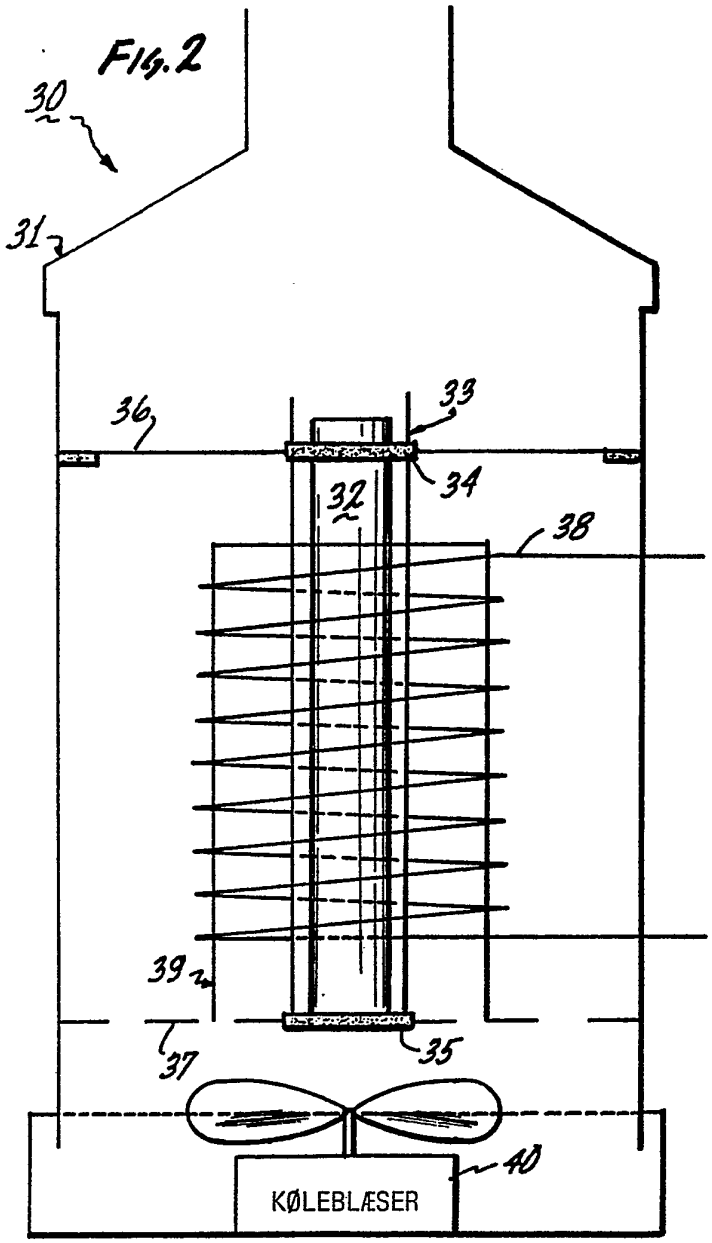

NITROGEN
PRØVER
SUR BLANDING
LUFT
LUFT
LUFT
LUFT
LUFT
NaOH
PUFFER
GENPRØVE
LUFT
CHLORAMIN-T
FARVEREAGENSMIDDEL
PUMPE
U.V. BESTRÅLING
TYNDFILM-INDDAMPNING
HNC ABSORPTIONS-SPIRAL
KOLORIMETER
OPTEGNELSES-INDRETNING
UDSKRIVNINGS-ENHED

Fig. 1

Fig. 2



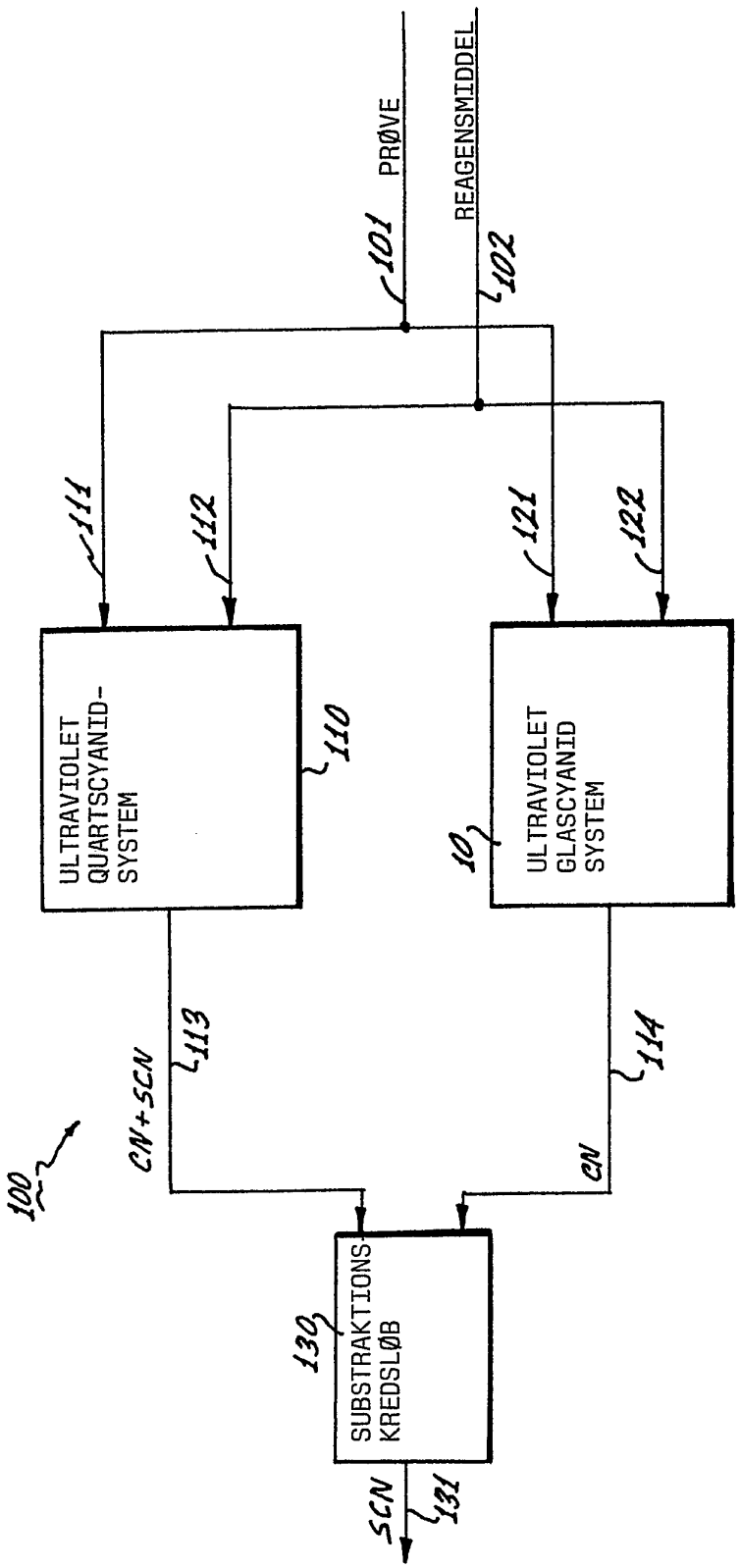

PRØVE
REAGENSMIDDEL
101
102
111
112
121
122
ULTRAVIOLET QUARTSCYANID-SYSTEM
110
ULTRAVIOLET GLASCYANID SYSTEM
10
CN+SCN
113
CN
114
100
130
SUBSTRAKTIONS KREDSLØB
SCN
131

Fig. 3