

# FOTOMETRISCHE BEPALING VAN HET TOTALE EN NIET-CHLOOROXYDEERBARE CYANIDEGEHALTE NA MANUELE DESTILLATIE

## 1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure vervangt de procedure AAC/2/I/C.2 van december 1991.

De beschreven methode laat toe het totale en niet-chlooroxydeerbaar gehalte aan cyanide (vrije en complexe) te bepalen in waterige oplossingen. Met het totale gehalte aan cyanide wordt bedoeld: het gehalte aan anorgaanisch en sommige organisch gebonden cyaniden met uitzondering van mononitriles (R-CN), cyanate (OCN), thiocynaat (SCN) ionen en cyanogeen chloride (CNCl).

Chlooroxydeerbare cyaniden zijn cyaniden die door behandeling met hypochloriet worden afgebroken. Na deze behandeling blijven in het monster de niet-chlooroxydeerbare cyaniden achter. Deze worden na chlorinatie op dezelfde wijze bepaald als totale cyaniden.

De toxiciteit van cyanideverbindingen wordt bepaald door het vermogen om CN ionen af te splitsen (en de daarmee gepaard gaande vorming van HCN).

## 2 PRINCIPE

De bepaling van het totaal CN<sup>-</sup> gehalte berust op vrijstelling van HCN door reflux destillatie bij kooktemperatuur in zoutzuur milieu in aanwezigheid van koper(I) ionen. Het vrijgekomen cyaanwaterstof wordt, na opvangen in een natriumhydroxide oplossing, spectrofotometrisch bepaald. Deze methode is gebaseerd op de reactie van cyanide met chlooramine-T onder vorming van chloorcyaan. Dit reageert met pyridine en barbituurzuur tot een rood-violette kleurstof.

De in kobaltcomplexen gebonden cyanide draagt afhankelijk van de concentratie, slechts 5 tot 15 % bij tot de bepaling van het totale gehalte aan cyanide.

## 3 MONSTERBEHANDELING

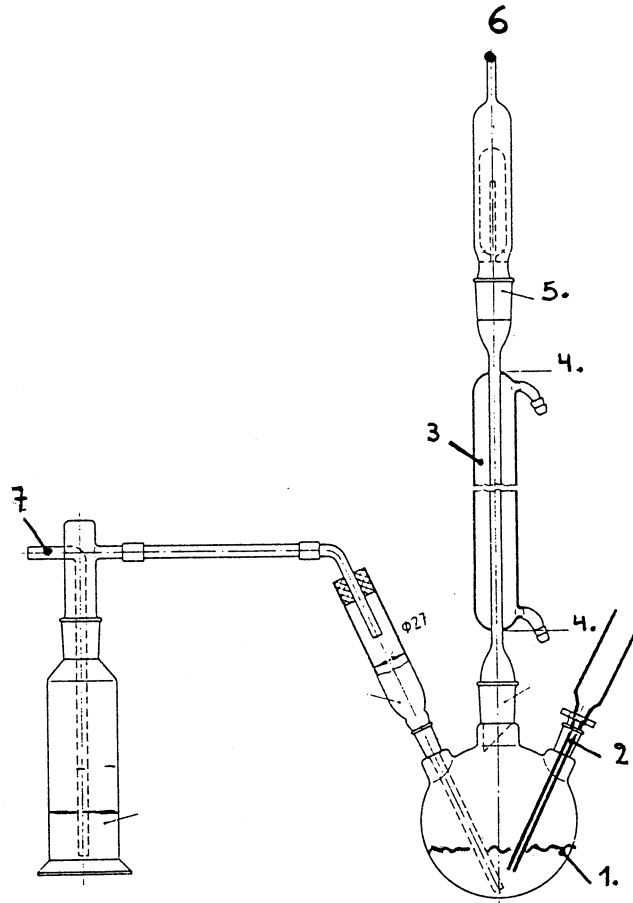
De monsters dienen in het donker bewaard te worden.

## 4 APPARATUUR EN MATERIAAL

Destillatie apparaat bestaande uit:

- 3 halskolf (1000 ml)
- liebigkoeler
- 2 absorptievaatjes (20 ml)
- verwarmmantel
- Toevoegtrechter
- waterstraalpomp
- wasfles

- Een schematische weergave van de gebruikte opstelling wordt gegeven in figuur 1.
- Spectrofotometer geschikt voor uitvoering van metingen bij een golflengte van 578 nm
  - Cuvetten (padlengte 1 cm)



1. 3 halskolf
2. toevoegtrechter
3. Koeler
4. Koelwater
5. Absorptievat
6. Waterstraalpomp
7. wasfles

Figuur 1 : Cyanide destillatie opstelling

## 5 REAGENTIA

Gebruik alleen reagentia van een analytisch zuivere kwaliteit en milli-Q-water.

### 5.1 Reagentia voor de destillatie

- Zoutzuur, HCl, 12 M
- Zoutzuur, HCl, 1 M
- Natriumhydroxide oplossing, NaOH, 1 M
- Tin (II)chloride oplossing,  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$   
Los 50 g tinchloride op in 40 ml zoutzuur 1 M en verdun met milli-Q-water tot 100 ml.  
Deze oplossing dient dagelijks vers bereid te worden.
- Kopersulfaat oplossing,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$   
Los 200 g kopersulfaat op in water en verdun tot 1000 ml.

### 5.2 Reagentia voor de fotometrische bepaling

- Natriumhydroxide, NaOH 0,4 M  
Los 16 g natriumhydroxide op in 1 l milli-Q-water
- Chlooramine-T,  $\text{C}_7\text{H}_7\text{ClNNaO}_2\text{S}$   
Los 1 g chloramine-T op in 100 ml milli-Q-water. De oplossing is 1 week houdbaar indien gekoeld en donker bewaard.
- Pyridine-barbituurzuur reagens oplossing,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3$   
Breng 3 g barbituurzuur over in een maatkolf van 50 ml met zo weinig mogelijk milli-Q-water (om de wanden na te spoelen en het overgebrachte barbituurzuur te bevochtigen). Voeg 15 ml pyridine toe. Voeg 3 ml geconcentreerd zoutzuur toe en meng. Leng aan tot 50 ml met milli-Q-water. Homogeniseren en in een ultrasoonwaterbad plaatsen tot het barbituurzuur volledig is opgelost.  
Deze oplossing dient dagelijks vers bereid te worden.
- Barnsteenzuur,  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$
- Bufferoplossing pH = 5,4  
Los 6 g natriumhydroxide op in 50 ml milli-Q-water. Voeg 11,8 g barnsteenzuur toe en leng aan met milli-Q-water tot 100 ml.

### 5.3 Overige reagentia:

- NaOCl 13%: commercieel verkrijgbaar
- KI-zetmeel indicator papier  
Kook 100 ml milli-Q-water, neem van de verwarmplaat en voeg 1 g zetmeel (opgelost in beetje milli-Q-water) toe en laat nog eventjes verder koken tot helder. Voeg 0,2 g kaliumjodide toe. Laten afkoelen. In reepjes gesneden filtreerpapier in de oplossing drenken en drogen bij 50 °C op een glazen plaat.
- Stock cyanide oplossing: Kaliumtetracyanozinkaato-pl.  $\text{K}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ ,  $c(\text{CN}) = 1000$  mg/l  
commerciëel verkrijgbaar
- Cyanide standaardoplossing I,  $c(\text{CN}) = 2,5$  mg/l  
250 µl stock cyanide oplossing in een maatkolf van 100 ml pipetteren, aanlengen met 0,4 M natriumhydroxide

Bereid uit standaardoplossing I door aangepaste verdunning de verschillende calibratie oplossingen in het werkgebied van 25 tot 500 µg/l.

De in de tabel weergegeven volumes standaardoplossing I worden gepipetteerd in een maatkolf van 10 ml en aangelengd tot de maatstreep met 0,4 M natriumhydroxide.

CN concentratie µg/l	aantal µl standaardoplossing I
25	100
50	200
100	400
200	800
250	1000
500	2000

## 6 ANALYSEPROCEDURE

### 6.1 Vrijstelling en absorptie van HCN

Breng in elk absorptievatje 10 ml natriumhydroxide oplossing 1 M. Breng achtereenvolgens 100 ml monster (of indien het om een vaste afvalstof gaat: 10 g overbrengen in de driehalskolf en 100 ml milli-Q-water toevoegen), 10 ml kopersulfaat, 2 ml tinchloride en 10 ml geconcentreerd zoutzuur in de driehalskolf. Kook gedurende 1 uur onder terugvloei-cooling met doorvoeren van lucht. Breng de absorptievloeistof (natriumhydroxide oplossing 1 M) van elk absorptievatje kwantitatief over in een maatkolf van 25 ml en leng aan met milli-Q-water.

Voer een blanco bepaling uit waarbij in plaats van het monster eenzelfde hoeveelheid milli-Q-water wordt behandeld zoals hierboven beschreven.

### 6.2 Voorbereiding voor bepaling van niet-chlooroxydeerbare cyanide

Voor vaste monsters: weeg 10g (juist gekend) monster af in een erlenmeyer. Voeg hieraan 100ml NaOH 1M toe, afgeschermd van licht en schud gedurende 16 uur. Filtreer vervolgens over een zwartbandfilter en bewaar in donkere glazen flesjes.

Voor watermonsters is geen voorbehandeling vereist.

Breng 50ml watermonster (of uitloging voor vaste monsters(zie hierboven)) over in een erlenmeyer van 250 ml en voeg hieraan 5ml NaOCl 13% toe. Voeg indien nodig NaOH<sub>c</sub> toe tot de pH >12. Roer de oplossing gedurende 2 uur, beschut van licht, om m.b.v. een magneetroerder. Vernietig vervolgens de overmaat NaOCl met Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> door test op KI-zetmeelpapier. Bewaar de oplossing in donkere glazen flesjes. Behandel het staal verder zoals beschreven in 6.1(watermonster).

### 6.3 Fotometrische bepaling

Pipetteer 10 ml van de verdunde absorptie oplossing (NaOH 0,4 M) in een 25 ml maatkolf. Voeg 2 ml bufferoplossing en 4 ml zoutzuuroplossing 1 M toe. Voeg vervolgens 1 ml chlooramine-T bij en meng. Laat de oplossing 5 minuten rusten. Controleer of voldoende chlooramine-T is toegevoegd (KI-zetmeel indicatorpapier vertoont blauwe kleur). Indien de test negatief is, zoveel chlooramine-T toevoegen (in incrementen van 0,5 ml) tot een overmaat wordt vastgesteld.

3 ml pyridine-barbituurzuur toevoegen en mengen. Deze oplossing aanlengen tot 25 ml en voldoende omschudden. Na 15 minuten wachten voor volledige kleurontwikkeling, wordt de gekleurde oplossing getransfereerd naar cuvetten met een padlengte van 1 cm. De metingen van de absorbantie, bij een golflengte van 578 nm, dienen voor alle ijk- en monsteroplossingen uitgevoerd te worden na eenzelfde wachttijd die minstens 15 minuten en maximum 25 minuten bedraagt.

Opmerking : Het initiële reactieproduct van de chlorinatie is het uiterst giftige chloorcyaan. Deze reactie dient dus te worden uitgevoerd in een trekkast.

De temperatuur van de reagentia kan de responstijd van de colorimetrische bepaling beïnvloeden. De gekoelde reagentia dienen voor gebruik op kamertemperatuur te worden gebracht.

### 6.4 Opstellen van de calibratiecurve

Na bereiding van de standaarden, wordt 10 ml van elke standaardoplossing gepipetteerd in een maatkolf van 25 ml. Vervolgens worden aan de standaardoplossingen dezelfde reagentia toegevoegd als beschreven voor de monsters (zie 6.3). De uiteindelijke concentraties van de standaarden bedragen dus 1/2,5 van deze die in de tabel vermeld staan zijnde : 10, 20, 40, 80, 100 en 200 µg/l.

De calibratiecurve wordt opgesteld aan de hand van de 6 bekomen meetwaarden gelegen in het werkgebied van 10 tot 200 µg/l. Voor de grafische weergave wordt in abscis de cyanide concentratie (µg/l) uitgezet, in ordinaat de overeenstemmende absorbanties.

## 7 CONTROLE-ANALYSEN

Ten minste één standaard (meestal de hoogste) wordt op analoge wijze als beschreven voor de monsters gedestilleerd. De meetwaarden bekomen voor de gedestilleerde standaarden dienen binnen de 10 % overeen te stemmen met deze van de niet gedestilleerde standaarden.

## 8 BEREKENINGEN

Na het opstellen van de calibratiecurve wordt het aantal µg CN<sup>-</sup>, overeenstemmend met de gemeten absorbantie rechtstreeks afgelezen. Bereken het cyanide gehalte in het monster aan de hand van onderstaande formule :

$$\text{conc.CN}^- = \frac{(m_x - m_{bl}) V_3}{V_0 V_2} \quad (\mu\text{g/l})$$

met

conc. CN<sup>-</sup> totaal cyanidegehalte in µg/l

m<sub>x</sub> hoeveelheid cyanide die in de ijkgrafiek overeenstemt met de gemeten absorbantie voor het monster x, in µg

m<sub>bl</sub> hoeveelheid cyanide die in de ijkgrafiek overeenkomt met de gemeten absorbantie voor de blanco, in µg

V<sub>0</sub> hoeveelheid geanalyseerd monster, in l

V<sub>2</sub> hoeveelheid destillaat die in bewerking is genomen bij de fotometrische bepaling, in ml

V<sub>3</sub> volume van de maatkolf (25), in ml

Voor de bepaling van het gehalte niet-chlooroxydeerbare cyanide:

$$\text{Conc}(\text{CN})_{\text{Cl}} = \frac{(m_{\bar{x}} - m_{\text{bl}}) V_3}{V_0 V_2} \times 1.1 \quad (\mu\text{g/l})$$

waarbij

1.1 correctiefactor die rekening houdt met de verdunning uitgevoerd bij chlorinatie  
Conc.CN<sub>Cl</sub> gehalte aan niet-chlooroxydeerbare cyanide in µg/l

## 9 VEILIGHEID

Kaliumcyanide, KCN

R : 26/27/28-32

S : 1/2/-7-28-29-45

- zeer giftig
- contact met de huid en inhalatie vermijden
- steeds werken met handschoenen aan en reacties uitvoeren in trekkast
- oplossingen goed afgesloten, gekoeld bewaren in afwezigheid van zuren

Chloorcyaan (cyanogeenchloride) ClCN

- uiterst giftig
- contact met de huid en inhalatie vermijden
- steeds werken met handschoenen aan en reacties uitvoeren in trekkast

Pyridine, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N

R : 11-20/21/22

S : 26-28

- licht ontvlambaar
- schadelijk
- sterk indringende geur
- in een gekoelde en goed geventileerde ruimte bewaren, verwijderd houden van warmtebronnen en oxidatiemiddelen

## 10 REFERENTIES

- Water, fotometrische bepaling van het totale gehalte aan cyanide, Nederlandse Norm NEN 6489, 1982
- Total and Amenable Cyanide, Method 9010A, EPA, 1990