

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

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure vervangt de procedure CMA/2/I/C.2.1 van april 2002.

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

Chlooroxydeerbare (gelijkgesteld aan vrije) 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⁻ 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.

Opmerking: De in kobaltcomplexen gebonden cyanide worden niet gemeten bij de metaalcomplex gebonden cyanide en draagt afhankelijk van de concentratie, slechts 5 tot 15 % bij tot de bepaling van het totale gehalte aan cyanide.

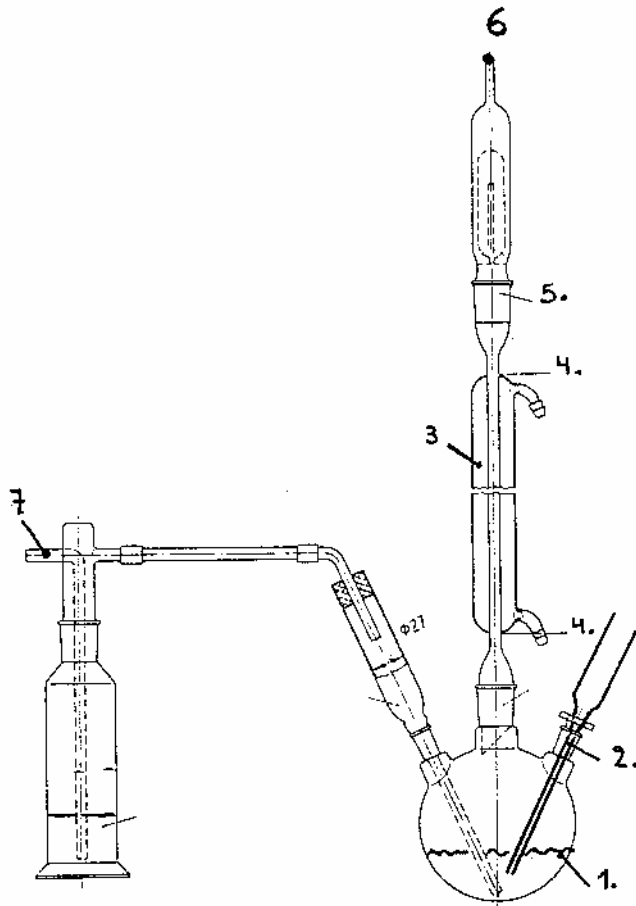
3 MONSTERBEHANDELING

Het watermonster wordt met NaOH op pH>12 gebracht en in het donker bewaard.

4 APPARATUUR EN MATERIAAL

- 4.1 destillatie apparaat bestaande uit:
- 3 halskolf (1000 ml)
 - Liebigkoeler
 - 2 absorptievaatjes (20 ml)
 - verwarmmantel
 - toevoegtrechter
 - waterstraalpompe
 - wasfles

Een schematische weergave van de gebruikte opstelling wordt gegeven in Figuur 1.



1. 3 halskolf
2. toevoegtrechter
3. koeler
4. koelwater
5. absorptievat
6. waterstraalpomp
7. wasfles

Figuur 1: Cyanide destillatie opstelling

- 4.2 spectrofotometer geschikt voor uitvoering van metingen bij een golflengte van 578 nm
- 4.3 cuvetten (padlengte 1 cm)
- 4.4 maatkolf 25 ml

5 REAGENTIA EN OPLOSSINGEN

Gebruik alleen reagentia van een analytisch zuivere kwaliteit en ultra puur water: (elektrische geleidbaarheid kleiner dan 0,1 mS m⁻¹, equivalent met een weerstand groter dan 0,01 MΩ m bij 25°C). Het wordt aangeraden water te gebruiken van een water zuiveringssysteem dat ultra puur water levert met een weerstand groter dan 0,18 MΩ m (doorgaans door leveranciers uitgedrukt als 18 MΩ cm).

- 5.1 zoutzuur, HCl, geconcentreerd (d= 1,18 g/l)
- 5.2 zoutzuur, HCl, 1 M
 - 84 ml zoutzuur (5.1) aanlengen met ultra puur water tot 1 l
- 5.3 natriumhydroxide oplossing, NaOH, 1 M
 - los 40 g natriumhydroxide op in 1 l ultra puur water
- 5.4 tin (II)chloride oplossing, SnCl₂·2H₂O
 - los 50 g tinchloride op in 40 ml zoutzuur 1 M en verdun met ultra puur water tot 100 ml. Deze oplossing dient dagelijks vers bereid te worden

- 5.5 kopersulfaat oplossing, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
- los 200 g kopersulfaat op in ultra puur water en verdun tot 1000 ml
- 5.6 natriumhydroxide, NaOH 0,4 M
- los 16 g natriumhydroxide op in 1 l ultra puur water
- 5.7 chlooramine-T, $\text{C}_7\text{H}_7\text{ClNNaO}_2\text{S}$
- los 1 g chloramine-T op in 100 ml ultra puur water. De oplossing is 1 week houdbaar indien gekoeld en donker bewaard
- 5.8 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 ultra puur 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 ultra puur water. Homogeniseren en in een ultrasoonwaterbad plaatsen tot het barbituurzuur volledig is opgelost. Deze oplossing dient dagelijks vers bereid te worden.
- 5.9 barnsteen zuur, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$
- 5.10 bufferoplossing pH = 5,4
- los 6 g natriumhydroxide op in 50 ml ultra puur water. Voeg 11,8 g barnsteen zuur (5.9) toe en leng aan met ultra puur water tot 100 ml
- 5.11 NaOCl 13%: commercieel verkrijgbaar
- 5.12 KI-zetmeel indicator papier
- kook 100 ml ultra puur water, neem van de verwarmplaat en voeg 1 g zetmeel (opgelost in beetje ultra puur 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
- 5.13 stock cyanide oplossing: Kaliumtetracyanozinkaatopl. $\text{K}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$, $c(\text{CN}) = 1000 \text{ mg/l}$, commercieel verkrijgbaar
- 5.14 cyanide standaardoplossing I, $c(\text{CN}) = 2,5 \text{ mg/l}$
- 250 μl stock cyanide oplossing (5.13) in een maatkolf van 100 ml pipetteren, aanlengen met natriumhydroxide (5.6)
- 5.15 kalibratieoplossingen met een meetbereik van 10 tot 200 $\mu\text{g/l}$
- bereid de standaarden in een maatkolfje (4.4) op analoge wijze als aangegeven in de tabel, uitgaande van de cyanide standaardoplossing I (5.14) en aanlengen met NaOH (5.6) tot 10 ml. De werkstandaarden dienen dagelijks vers aangemaakt te worden

| Standaard ($\mu\text{g/l}$) | Volume (μl) (5.14) |
|-------------------------------|---------------------------------|
| 10 | 100 |
| 20 | 200 |
| 40 | 400 |
| 80 | 800 |
| 100 | 1000 |
| 200 | 2000 |

- 5.16 natriumthiosulfaat, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ vast

6 ANALYSEPROCEDURE

6.1 Vrijstelling en absorptie van HCN

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

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

6.2 Voorbereiding voor bepaling van niet-chlooroxydeerbare cyanide

Voor vaste monsters: weeg 10 g (juist gekend) monster af in een erlenmeyer. Voeg hieraan 100ml NaOH 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 toe. Voeg indien nodig NaOHc (geconcentreerd of 1 M) toe tot de pH >12. Roer de oplossing gedurende 2 uur, beschut van licht, om met behulp van een magneetroerder. Vernietig vervolgens de overmaat NaOCl met Na₂S₂O₃ 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 in een maatkolf. Voeg 2 ml bufferoplossing en 4 ml zoutzuuroplossing 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.

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 reactie beïnvloeden. De gekoelde reagentia dienen voor gebruik op kamertemperatuur te worden gebracht.

6.4 Opstellen van de kalibratiecurve

Aan de kalibratieoplossingen worden dezelfde reagentia toegevoegd als beschreven voor de monsters (zie procedure 6.3). De uiteindelijke concentraties van de kalibratiestandaarden bedragen 10, 20, 40, 80, 100 en 200 µg/l.

De kalibratiecurve 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 kalibratiecurve wordt het aantal µg CN⁻ overeenstemmend met de gemeten absorbantie rechtstreeks afgelezen. Bereken het cyanide gehalte in het monster aan de hand van onderstaande formule:

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

waarbij

conc. CN^- : totaal cyanidegehalte in $\mu\text{g/l}$

m_x : hoeveelheid cyanide die in de ijkgrafiek overeenstemt met de gemeten absorptantie voor het monster x, in μg

m_{bl} : hoeveelheid cyanide die in de ijkgrafiek overeenkomt met de gemeten absorptantie voor de blanco, in μg

V_0 : hoeveelheid geanalyseerd monster, in l

V_2 : hoeveelheid destillaat die in bewerking is genomen bij de fotometrische bepaling, in ml

V_3 : volume van de maatkolf (25), in ml

Voor de bepaling van het gehalte niet-chlooroxydeerbare cyanide:

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

waarbij

conc. CN^-_{Cl} : gehalte aan niet-chlooroxydeerbare cyanide in $\mu\text{g/l}$

1.1: correctiefactor rekening houdend met de gebruikte verdunning bij chlorinatie

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, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$

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

- ISO 6703-1:1984 Water quality – Determination of cyanide – Part 1: determination of total cyanide.
- ISO 11262:2003 Soil quality – Determination of cyanide.
- EPA method 9010A:1990 Total and Amenable Cyanide.
- ISO 5667-3:2003 Water quality – Sampling – Part 3: Guidance on the preservation and handling of samples.