
Application Bulletin

Von Interesse für: Umweltschutz; Galvanik

A 1, 2, 10

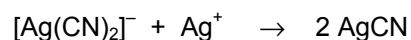
Potentiometrische Cyanidbestimmung

Zusammenfassung

Der Bestimmung von Cyanid kommt in galvanischen Bädern, bei der Entgiftung von (Galvanik-)Abwässern, aber, infolge seiner hohen Toxizität, auch in Wässern allgemein grosse Bedeutung zu. Bereits Konzentrationen von 0,05 mg/L CN^- können auf Fische tödlich wirken.

Nachfolgend werden Cyanidbestimmungen in Proben unterschiedlichster Konzentration mittels potentiometrischer Titration beschrieben.

Chemische Reaktionen:



Geräte und Zubehör

- SET/MET-Titrino 702, DMS-Titrino 716, GP-Titrino 736, GPD-Titrino 751 oder DMP-Titrino 785 oder Titroprocessor 726 mit Dosino 700 oder Dosimat 685
- Magnetrührer 2.728.0040
- Wechseleinheiten 6.3014.223 und/oder 6.3014.213
- Ag-Titrode 6.0430.100 mit Ag_2S -Überzug sowie Elektrodenkabel 6.2104.020

Reagenzien

- Titriermittel $c(\text{AgNO}_3) = 0,1 \text{ mol/L} \dots 0,0002 \text{ mol/L}$
- Natronlauge $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L}$
- Aufschlusschemikalien: siehe unter «3. Cyanidspuren in Wässern nach Probenvorbereitung»

Analyse

1. Galvanische Bäder (hohe Cyanidkonzentrationen): alkalische Bäder für Ag, Cd, Cu, Pb, Zn usw.

In ein Becherglas gibt man ca. 50 mL dest. Wasser sowie 5 mL $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L}$. Man versetzt mit 2,0 mL Badprobe und titriert mit $c(\text{AgNO}_3) = 0,1 \text{ mol/L}$ bis über den ersten Äquivalenzpunkt.

Berechnung

1 mL $c(\text{AgNO}_3) = 0,1 \text{ mol/L}$ entspricht 2,6018 mg CN^- bzw. 6,5116 mg KCN bzw. 4,9007 mg NaCN

$$\text{g/L Cyanid} = \text{EP1} * \text{C01} / \text{C00}$$

EP1 = Titrimittelverbrauch bis zum ersten EP in mL

C00 = 2,0 (Probenvolumen in mL)

C01 = 2,6018 bzw. 6,5116 bzw. 4,9007 (Äquivalentgewicht von CN^- bzw. KCN bzw. NaCN in mg/mL)

2. Abwässer zur Entgiftung (1 ... 100 mg/L CN^-)

In ein Becherglas gibt man 5 mL $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L}$. Man versetzt mit 10 ... 100 mL Probenlösung (je nach zu erwartender CN^- -Konzentration) und titriert mit $c(\text{AgNO}_3) = 0,01 \text{ mol/L}$ bis über den ersten Äquivalenzpunkt.

Berechnung

1 mL $c(\text{AgNO}_3) = 0,01 \text{ mol/L}$ entspricht 0,2602 mg CN^-

$$\text{mg/L } \text{CN}^- = \text{EP1} * \text{C01} * \text{C02} / \text{C00}$$

EP1 = Titrimittelverbrauch bis zum ersten EP in mL

C00 = 10 ... 100 (Probenvolumen in mL)

C02 = 0,2602 (Äquivalentgewicht von CN^- in mg/mL)

C03 = 1000 (Umrechnungsfaktor in mL/L)

3. Cyanidspuren in Wässern nach Probenvorbereitung

Die Zersetzung und Abtrennung der Cyanide erfolgen gemäss DIN 38405 D13/D14.

Man unterscheidet zwischen leicht freisetzbaren Cyaniden und dem Gesamtcyanid-Gehalt.

Apparatur zur Zersetzung und Abtrennung der Cyanide

Die Apparatur besteht aus einer Waschflasche, einem Dreihals-Rundkolben, einem Kühler sowie einem Absorptionsgefäss (siehe Abb. 1).

3.1 Bestimmung der leicht freisetzbaren Cyanide

Diese werden aus der Probe mit Hilfe eines Luftstroms bei Raumtemperatur und einem pH-Wert von ca. 4 als HCN freigesetzt und in Natronlauge absorbiert.

Reagenzien

- Natronlauge $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L}$ (für Absorptionsgefäss und Waschflasche)
- Salzsäure $c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol/L}$
- $\text{ZnSO}_4/\text{CdSO}_4$ -Lösung:
100 g $\text{ZnSO}_4 * 7 \text{ H}_2\text{O}$ sowie 100 g $\text{CdSO}_4 * 8 \text{ H}_2\text{O}$ in dest. Wasser lösen und auf 1 L auffüllen.
- EDTA-Lösung:
100 g $\text{Na}_2\text{EDTA} * 2 \text{ H}_2\text{O}$ in 940 mL dest. Wasser unter Erwärmen lösen.

- Pufferlösung pH = 4,0:
80 g Kaliumhydrogenphthalat in 920 mL dest. Wasser unter Erwärmen lösen.
- Zinkpulver, p.a.

Abtrennung der leicht freisetzbaren Cyanide

Das Absorptionsgefäß wird mit 10 mL $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L}$ gefüllt, direkt auf den Dreihalskolben aufgesetzt und an die Saugleitung angeschlossen. Durch den Einfülltrichter werden je 10 mL EDTA- und $\text{ZnSO}_4/\text{CdSO}_4$ -Lösung, 50 mL Pufferlösung pH = 4 sowie 100 mL Wasserprobe zugegeben und gemischt. Man stellt – sofern erforderlich – den pH-Wert der Mischung auf $3,9 \pm 0,1$ ein durch tropfenweise Zugabe von $c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol/L}$ bzw. $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L}$ durch den Einfülltrichter. Anschliessend gibt man durch den Seitenhals noch 0,3 g Zinkpulver zu und verschliesst dann wieder. Die Waschflasche, die ca. 100 mL $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L}$ enthält, wird angeschlossen und die Saugpumpe eingeschaltet. Luftdurchsatz auf 60 L/h einstellen und während 4 h Luft durchsaugen.

Bei Wässern, die weniger als 0,1 mg/L CN^- enthalten, wird ein Probenvolumen von 200 mL eingesetzt. In diesem Fall sind die Zugaben an EDTA-, $\text{ZnSO}_4/\text{CdSO}_4$ - sowie Pufferlösung dann ebenfalls zu verdoppeln.

Es ist erforderlich, den Blindwert der eingesetzten Chemikalien zu bestimmen. Hierfür werden anstelle der Probe 100 mL dest. Wasser verwendet. Die Blindwertbestimmung ist zu wiederholen, wenn neue Chemikalienpackungen angebrochen werden.

Analyse

Der Inhalt des Absorptionsgefäßes wird mit ca. 20 mL dest. Wasser in ein Becherglas gespült.

Bei CN^- -Konzentrationen von 0,2 ... 10 mg/L wird mit $c(\text{AgNO}_3) = 0,002 \text{ mol/L}$, bei CN^- -Konzentrationen von 0,01 ... 0,5 mg/L mit $c(\text{AgNO}_3) = 0,0002 \text{ mol/L}$ unter Verwendung der folgenden Parametereinstellungen titriert:

Messpkt.dichte	6
Min.Inkrement	10.0 μL
Titrgeschw.	max.
Messw.Drift	20.0 mV/min
Wartezeit	20 s
Pause	60 s
EP-Kriterium	20

Zwecks Konditionierung wird die Elektrode vor der ersten Analyse für 20 min in Natronlauge der Konzentration $c(\text{NaOH}) = 0,4 \text{ mol/L}$ gestellt, die zusätzlich 0,3 mg/L CN^- enthält.

Berechnung

1 mL $c(\text{AgNO}_3) = 0,002 \text{ mol/L}$ entspricht 0,052 mg CN^-

1 mL $c(\text{AgNO}_3) = 0,0002 \text{ mol/L}$ entspricht 0,0052 mg CN^-

$$\text{mg/L CN}^- = (\text{EP1} - \text{C31}) * \text{C01} * \text{C02} * \text{C30} / \text{C00}$$

EP1 = Titrimittelverbrauch in mL

C00 = 100 ... 200 (Probenvolumen in mL)

C01 = 0,052 bzw. 0,0052 (Äquivalentgewicht von CN^- in mg/mL)

C02 = 1000 (Umrechnungsfaktor in mL/L)

- C30 = Titer des Titriermittels
C31 = Titriermittelverbrauch für den Blindwert in mL

Bemerkungen

- Der Titer des Titriermittels wird mit 0,1 mg [bei Verwendung von $c(\text{AgNO}_3) = 0,002 \text{ mol/L}$] bzw. 0,05 mg CN^- -Standard [bei Verwendung von $c(\text{AgNO}_3) = 0,0002 \text{ mol/L}$] in 30 mL $c(\text{NaOH}) = 0,4 \text{ mol/L}$ bestimmt:
Titer = 1,923 / EP1 bzw. Titer = 9,615 / EP1
- Bei geringen CN^- -Konzentrationen ist die Elektrode zu Beginn etwas träge und spricht nur langsam an. Daher wird am Titrator eine Pause von 60 s programmiert.

3.2 Bestimmung des Gesamtcyanid-Gehalts

Die Cyanidverbindungen werden in Gegenwart von Cu(I)-Ionen mit HCl in der Siedehitze zersetzt, das gebildete HCN mit einem Luftstrom ausgetrieben und in Natronlauge absorbiert.

Reagenzien

- Natronlauge $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L}$ (für Absorptionsgefäß und Waschflasche)
- Konzentrierte Salzsäure $w(\text{HCl}) = 35 \dots 37\%$
- CuSO_4 -Lösung:
200 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ in dest. Wasser lösen und auf 1 L auffüllen.
- Sn(II)-Lösung:
50 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ sowie 40 mL $c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol/L}$ in dest. Wasser lösen und auf 100 mL auffüllen. Die Lösung ist ca. eine Woche haltbar.

Zersetzung und Abtrennung des Gesamtcyanids

Das Absorptionsgefäß wird mit 10 mL $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L}$ gefüllt, auf den Rückflusskühler aufgesetzt und an die Saugleitung angeschlossen. Durch den Einfülltrichter werden in dieser Reihenfolge ca. 30 mL dest. Wasser, 10 mL CuSO_4 -Lösung, 2 mL Sn(II)-Lösung sowie 100 mL Wasserprobe zugegeben. Nach Zusatz von 10 mL konz. HCl wird die Waschflasche, die ca. 100 mL $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L}$ enthält, an den Einfülltrichter angeschlossen und der Kolbeninhalt zum Sieden erhitzt. Der Luftdurchsatz wird auf ca. 20 L/h eingestellt; der Rückfluss soll ca. 1 ... 2 Tropfen/s betragen. Nach 1 h ist die Zersetzung beendet.

Bei Wässern, die weniger als 0,1 mg/L CN^- enthalten, wird ein Probenvolumen von 200 mL eingesetzt. In diesem Fall sind die Zugaben an CuSO_4 -Lösung, Sn(II)-Lösung sowie konz. HCl dann ebenfalls zu verdoppeln.

Es ist erforderlich, den Blindwert der eingesetzten Chemikalien zu bestimmen. Hierfür werden anstelle der Probe 100 mL dest. Wasser verwendet. Die Blindwertbestimmung ist zu wiederholen, wenn neue Chemikalienpackungen angebrochen werden.

Analyse

Der Inhalt des Absorptionsgefäßes wird mit ca. 20 mL dest. Wasser in ein Becherglas gespült. Die Analyse erfolgt dann in gleicher Weise wie unter «3.1 Bestimmung der leicht freisetzbaren Cyanide» beschrieben.

Abbildungen

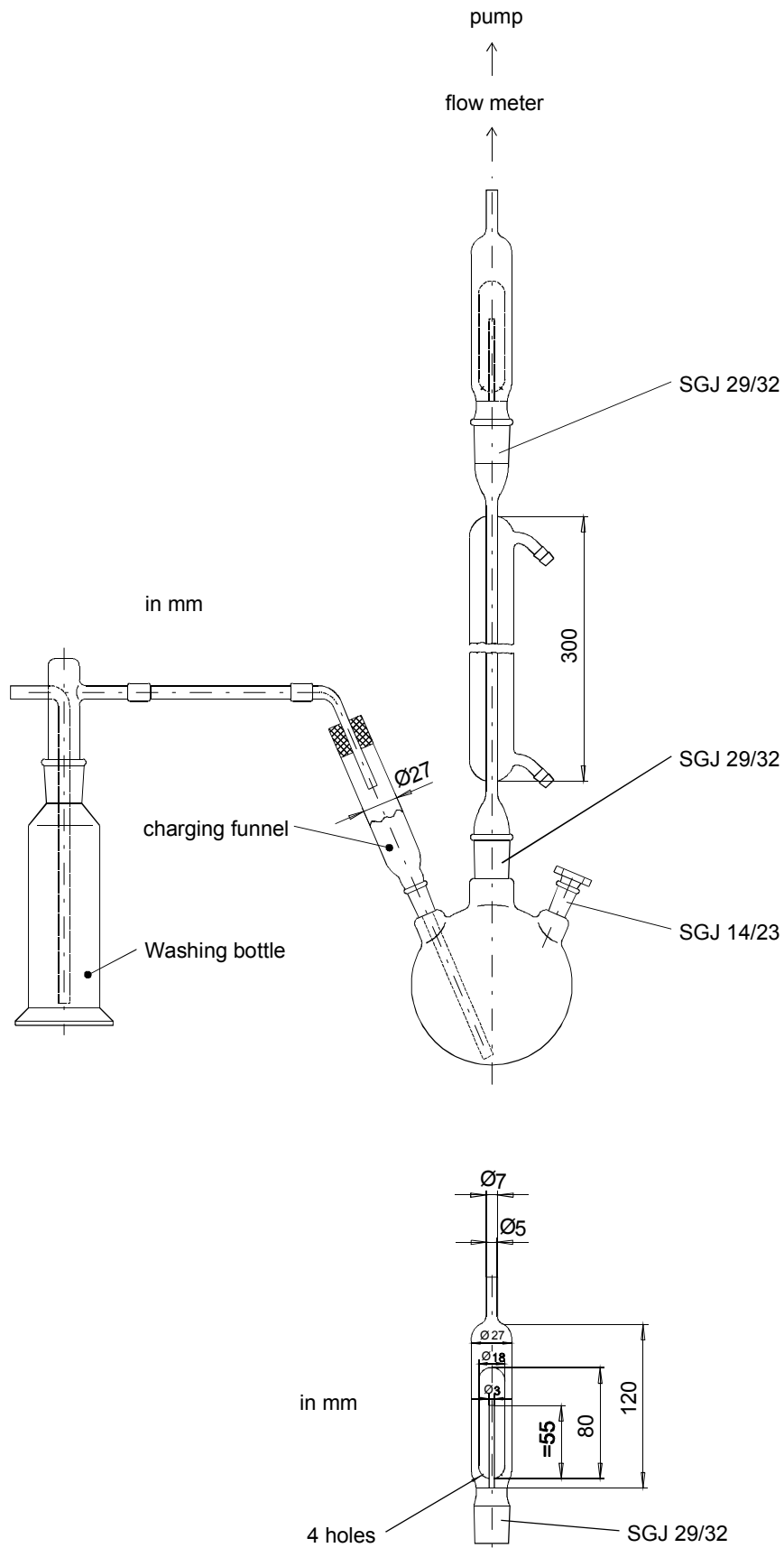


Abb. 1: Apparatur zur Zersetzung und Abtrennung der Cyanide.

```
'pa
785 DMP Titrino          02287  785.0010
date 1999-07-16      time 11:07      5
DET U          *****
parameters
>titration parameters
  meas.pt.density      4
  min.incr.           10.0 µl
  dos.rate             max. ml/min
  signal drift        50 mV/min
  equilibr.time       26 s
  start V:            OFF
  pause               0 s
  meas.input:         1
  temperature         25.0 °C
>stop conditions
  stop V:             abs.
  stop V              3 ml
  stop U              OFF mV
  stop EP            9
  filling rate       max. ml/min
>statistics
  status:            OFF
>evaluation
  EPC                30
  EP recognition:    all
  fix EP1 at U      OFF mV
  pK/HNP:           OFF
>preselections
  req.ident:         OFF
  req.smpl size:    OFF
  limit smpl size:  OFF
  activate pulse:   OFF
-----
```

Abb. 2: Parametereinstellungen am DMP-Titrino 785 für die Bestimmung von Cyanid in Abwasser vor der Entgiftung.

```
'fr
785 DMP Titrino          02287  785.0010
date 1999-07-16      time 13:29      6
card label:Appl.751
U(init)              177 mV DET U      *****
smpl size            10 ml
EP1                  1.906 ml          -182 mV
Cyanid               49.59 mg/L
stop V reached
=====

'cu
785 DMP Titrino          02287  785.0010
date 1999-07-16      time 13:29      6
start V              0.000 ml DET U      *****
1.0 ml/div          dU=200.0 mV/div
```

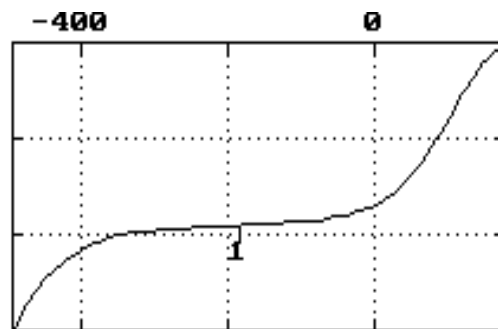


Abb. 3: Resultatblock und Titrationskurve.

```
'pa
785 DMP Titrino      02287  785.0010
date 1999-07-19    time 15:03      9
DET U               *****
parameters
>titration parameters
  meas.pt.density    6
  min.incr.          10.0 µl
  dos.rate           max. ml/min
  signal drift       20.0 mV/min
  equilibr.time      20 s
  start V:           OFF
  pause              60 s
  meas.input:        1
  temperature        25.0 °C
>stop conditions
  stop V:            abs.
  stop V             3 ml
  stop U             OFF mV
  stop EP            9
  filling rate       max. ml/min
>statistics
  status:           OFF
>evaluation
  EPC               73
  EP recognition:   all
  fix EP1 at U     OFF mV
  pK/HNP:          OFF
>preselections
  req.ident:        OFF
  req.smpl size:    OFF
  limit smpl size: OFF
  activate pulse:   OFF
-----
```

```
'fr
785 DMP Titrino      02287  785.0010
date 1999-07-19    time 14:30      9
card label:Appl.751
U(init)             48 mV DET U     *****
smpl size           100 ml
EP1                 1.208 ml        -225 mV
CN-                 0.63 mg/L
stop V reached
-----

'cu
785 DMP Titrino      02287  785.0010
date 1999-07-19    time 14:30      9
start V             0.000 ml DET U   *****
2.0 ml/div          dU=100.0 mV/div
```

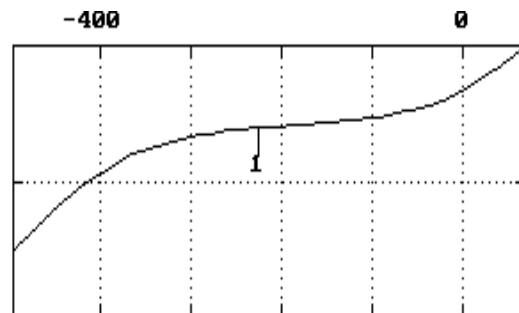


Abb. 4: Parametereinstellungen am DMP-Titrino 785 für die Bestimmung von Cyanidspuren in Oberflächenwasser nach Zersetzung gemäss DIN 38405 Teil 14.

Abb. 5: Resultatblock und Titrationskurve.

Literatur

- Metrohm Application Note T-22
Cyanide in alkaline plating baths for cadmium, copper, lead or zinc
Metrohm AG, Herisau.
- DIN 38405, Teil 13
Anionen (Gruppe D). Bestimmung von Cyaniden.
- DIN 38405, Teil 14
Anionen (Gruppe D). Bestimmung von Cyaniden in Trinkwasser, gering belastetem Grund- und Oberflächenwasser.