



جمهوری اسلامی ایران

موسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران

مشهارة استاندارد ایران

3069



روش اندازه گیری مقدار کل سیانور در آب

چاپ اول

موسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران

موسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران تنها سازمانی است در ایران که بر طبق قانون میتواند استاندارد رسمی فرآورده‌ها را تعیین و تدوین و اجرای آنها را با کسب موافقت شورایی عالی استاندارد اجباری اعلام نماید. وظایف و هدفهای موسسه عبارتست از:

(تعیین، تدوین و نشر استانداردهای ملی - انجام تحقیقات بمنظور تدوین استاندارد بالا بردن کیفیت کالاهای داخلی، کمک به بهبود روشهای تولید و افزایش کارائی صنایع در جهت خودکفائی کشور - ترویج استانداردهای ملی - نظارت بر اجرای استانداردهای اجباری - کنترل کیفی کالاهای صادراتی مشمول استاندارد اجباری و جلوگیری از صدور کالاهای نامرغوب بمنظور فراهم نمودن امکانات رقابت با کالاهای مشابه خارجی و حفظ بازارهای بین المللی کنترل کیفی کالاهای وارداتی مشمول استاندارد اجباری بمنظور حمایت از مصرف کنندگان و تولیدکنندگان داخلی و جلوگیری از ورود کالاهای نامرغوب خارجی راهنمایی علمی و فنی تولیدکنندگان، توزیع کنندگان و مصرف کنندگان - مطالعه و تحقیق درباره روشهای تولید، نگهداری، بسته بندی و ترابری کالاهای مختلف - ترویج سیستم متریک و کالیبراسیون وسایل سنجش - آزمایش و تطبیق نمونه کالاها با استانداردهای مربوط، اعلام مشخصات و اظهارنظر مقایسه ای و صدور گواهینامه های لازم).

موسسه استاندارد از اعضاء سازمان بین المللی استاندارد میباشد و لذا در اجرای وظایف خود هم از آخرین پیشرفتهای علمی و فنی و صنعتی جهان استفاده مینماید و هم شرایط کلی و نیازمندیهای خاص کشور را مورد توجه قرار میدهد.

اجرای استانداردهای ملی ایران بنفع تمام مردم و اقتصاد کشور است و باعث افزایش صادرات و فروش داخلی و تأمین ایمنی و بهداشت مصرف کنندگان و صرفه جوئی در وقت و هزینه‌ها و در نتیجه موجب افزایش درآمد ملی و رفاه عمومی و کاهش قیمت‌ها میشود.

کمیسیون استاندارد - روش اندازه گیری مقدار کل سیانور در آب

رئیس

فتوحی - علی مهندس شیمی بازنشسته سازمان آب

اعضاء

ترک زاده - مهندس شیمی بازنشسته سازمان آب
غلامرضا

قماشچی - طلعت مهندس شیمی دانشگاه تهران - دانشکده فنی

عطاران - ماندانا مهندس شیمی سازمان حفاظت محیط زیست

مجد - نشاط مهندس شیمی سازمان آب منطقه‌ای تهران

دبیر

حق شناس - فریده فوق لیسانس بیولوژی مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران

فهرست مطالب

روش اندازه‌گیری مقدار کل سیانور در آب

مقدمه

هدف و دامنه کاربرد

تعریف

بخش 1- آزادسازی و جذب هیدروژن سیانید

اصول آزمون

مواد شیمیائی مورد نیاز

لوازم مورد نیاز

نمونه برداری و نمونه‌ها

دستور کار

موارد کاربرد

اصول آزمایش

مواد شیمیائی مورد نیاز

لوازم مورد نیاز

دستور کار

بیان نتایج آزمون

بخش 3- تعیین مقدار یونهای سیانور روش تیتراسیون

با استفاده از پدیده تیندال

موارد کاربرد

اصول آزمایش و واکنشها

مواد شیمیائی مورد نیاز

لوازم مورد نیاز

دستور کار

محاسبه نتایج آزمون

بخش 4- تعیین مقدار یونهای سیانور -

روش تیتراسیون با استفاده از یک شناساگر

موارد کاربرد روش

اصول آزمایش

مواد شیمیائی مورد نیاز

لوازم مورد نیاز

دستور کار

محاسبه نتیجه آزمون

گزارش آزمون

بسمه تعالی

پیشگفتار

استاندارد روش اندازه‌گیری مقدار سیانور در آب که بوسیله کمیسیون فنی آب تهیه و تدوین شده و در هشتاد و چهارمین کمیته ملی استاندارد فرآورده‌های کشاورزی و غذائی مورخ 68/11/23 مورد تأیید قرار گرفته ، اینک به استناد ماده یک قانون مواد الحاقی به قانون تأسیس مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران مصوب آذرماه 1349 به عنوان استاندارد رسمی ایران منتشر می‌گردد .

برای حفظ همگامی و هماهنگی با پیشرفتهای ملی و جهانی در زمینه صنایع و علوم ، استانداردهای ایران در مواقع لزوم مورد تجدید نظر قرار خواهند گرفت و هرگونه پیشنهادی که برای اصلاح یا تکمیل این استانداردها برسد در هنگام تجدید نظر در کمیسیون فنی مربوط مورد توجه واقع خواهد شد .

بنابراین برای مراجعه به استانداردهای ایران باید همواره از آخرین چاپ و تجدید نظر آنها استفاده نمود .

در تهیه و تدوین این استاندارد سعی شده است که ضمن توجه به شرایط موجود و نیازهای جامعه حتی المقدور بین این استاندارد و استانداردهای کشورهای صنعتی و پیشرفته هماهنگی ایجاد شود .

لذا با بررسی امکانات و مهارتهای موجود و اجرای آزمایشهای لازم این استاندارد با استفاده از منابع زیر تهیه گردیده است :

International standard ISO – 6703/1-1984
water quality – determination of cyanide – part 1
determination of total cyanide

روش اندازه‌گیری مقدار کل سیانور در آب

0 - مقدمه

ترکیبات سیانوری ممکنست به صورت هیدروژن سیانید (پروسیک اسید) یا یون سیانور کمپلکس در آب موجود باشند که ترکیبات مذکور را می‌توان به صورت سیانور کل و یا سیانور قابل آزاد شدن اندازه‌گیری نمود. در مواردی که آبهای محتوی سیانور و ترکیبات سیانوردار کلر زنی شده باشد کلرور سیانوژن تولید خواهد شد که باید بطور جداگانه اندازه‌گیری شود.

بطور کلی و با توجه به مراتب فوق روشهای استاندارد برای آزمون سیانور بشرح زیر است.

1- تعیین مقدار سیانور کل

2- تعیین مقدار سیانوری که به سهولت قابل آزاد شدن می‌باشد.

3- تعیین مقدار کلرور سیانوژن

4- تعیین مقدار سیانور با روش انتشار در $PH = 6$ ^۱

روشهای شماره 1 و 2 و 3 برای کنترل کیفیت آب و آزمایش فاضلاب‌های شهری و پسابهای صنعتی بکار برده می‌شود. روشهای مذکور برای تجزیه و حذف سیانورها در تأسیسات تصفیه فاضلاب‌های صنعتی مناسب بوده و مأخذ جداسازی هیدروژن سیانید آزاد شده و یا در مورد کلرور سیانوژن بوسیله جابجائی با جریان یک گاز از داخل محیط مایع می‌باشد. روش شماره 4 برای تعیین مقادیر جزئی سیانور متناسب با غلظت یونهای مس نیکل مناسب است.

این استاندارد مشتمل بر چهار بخش است :

بخش 1- شامل آزاد سازی و جذب گاز هیدروژن سیانید می باشد . سایر بخش ها شامل روشهایی برای اندازه گیری یون سیانور بشرح زیر می باشد .

بخش 2- روش فتومتری با استفاده از پیریدین و باربی تیوریک اسید

بخش 3- تعیین مقدار سیانور با روش تیتراسیون و تشخیص خاتمه واکنش با استفاده از پدیده تیندال^۲

بخش 4- تعیین مقدار سیانور با روش تیتراسیون و تشخیص خاتمه واکنش توسط یک شناساگر .

هریک از روشهای فوق دارای مزایا و نواقصی می باشند که باید مشخص گردد . ضمناً این روشها هر یک باید در موارد خاصی مورد استفاده قرار گیرند . و چون بکار بردن کلیه روشهای فوق در تمام موارد مقدور نیست و بدین لحاظ در بندهای 8 و 14 و 20 موارد استفاده از آنها شرح داده شده است.

یادآوری - نظر به اینکه مواد شیمیائی مختلفی حاوی سیانور بوده و یا تولید سیانور می نمایند نمی توان فقط یک روش اندازه گیری برای تعیین مقدار یون سیانور مشخص نمود .

1- هدف و دامنه کاربرد

هدف از تدوین این استاندارد ارائه سه روش برای تعیین مقدار سیانور کل در آب می باشد (مراجعه به بند 2)

روشهای مذکور در این استاندارد در مورد نمونه‌های آب محتوی کمتر از 100 میلی گرم سیانور در لیتر قابل استفاده است. برای اندازه‌گیری غلظت‌های بیشتر از این حد نمونه باید رقیق شود.

روشهای اندازه‌گیری متناسب با مقادیر مختلف سیانور بشرح زیر است:

روش پتاسیومتری با پیریدین و باربی تیوریک اسید: برای مقادیر 0/002 تا 0/025 میلی گرم سیانور

روش حجم سنجی با استفاده از پدیده تیندال: برای مقادیر بیشتر از 0/005 میلی گرم سیانور

روش حجم سنجی با استفاده از یک شناساگر: برای مقادیر بیشتر از 0/05 میلی گرم سیانور

2 تعریف

سیانور کل:

سیانور کل شامل ترکیبات سیانوری ساده و کمپلکس و ترکیبات آلی سیانور می‌باشد که تحت شرایط این روش، تجزیه و به صورت هیدروژن سیانید آزاد می‌گردد.

قسمتی از سیان هیدرین‌ها وارد فعل و انفعال شده و ریشه $\overline{\text{CN}}$ ترکیبات مذکور می‌تواند بطور نسبی و یا کلا یون سیانید تولید نمایند و یا به صورت هیدروژن سیانید درآیند و در نمونه اندازه‌گیری شوند. مونونیتریل‌ها (R-CN) و سیانات‌ها و یون تیوسیانات‌ها و کلوروسیانوژن جزء عوامل قابل اندازه‌گیری توسط این روش نیستند.

حدود غلظت تعدادی از یونها و ترکیبات شیمیائی مختلف که اندازه‌گیری تداخل ایجاد نمی‌کنند در جدول شماره یک نشان داده

شده است در صورتی ترکیبات مذکور منفرد و یا در ترکیب با هم تا حد غلظت اشاره شده در جدول شماره یک در محیط مورد اندازه‌گیری وجود داشته باشند در جداسازی هیدروژن سیانید مداخله نخواهند کرد . وجود آلدئیدها ، در نمونه مورد آزمایش بطور مثال (آلدئید فرمیک) باعث کاهش مقدار هیدروژن سیانید (به دلیل تشکیل سیانو هیدرین) می‌گردد .

در صورتی که میزان هر یک از عوامل تداخل از حدی که ذکر شده است کمی تجاوز کند نمونه را باید قبل از تثبیت با آب مقطر رقیق نمود . از جمله عوامل تداخل دیگر ، وجود اسیدهای چرب در نمونه مورد آزمایش است که تقطیر شده و در مایع تقطیر شده حاصل یا تشکیل صابون در محلول قلیائی و تولید کف در طول مدت تیتراسیون مزاحمت ایجاد می‌کند .

گوگرد به صورت عنصر نیز مزاحم عمل می‌باشد .

جدول شماره ۱ - عوامل تداخل

حدود غلظت مواد مداخله کننده به میلی گرم در لیتر	عوامل تداخل
۵۰۰	بیون های سولفید
۵۰۰	بیون های پلی سولفید
	بیون های سولفید و پلی سولفید
۱۰۰۰	بیون تیوسولفات
۱۰۰۰	بیون تیوسیانات
۱۰۰۰	بیون کربنات
۱۰۰۰	بیون سیانات
۵۰۰	بیون نیترات
۵۰۰	بیون نیتريت
۲۰۰۰	بیون آمونیوم
	بیون آهن دو ظرفیتی و سه ظرفیتی
۵۰۰۰	بیون نقره
۵۰	بیون جیوه
۲۰۰	بیون کرومات
۱۰۰۰	پروپیونیک اسید
۱۰۰۰	فنیل
۱۰۰	آنتراسن
۱۰۰	نفتالین
۱۰	آنیز آلدئید
۱۰	پیرولینال
۱۰۰	پیرول
۱۰	پیریدین
۲۵۰	کلرکازی
	هیدروژن پراکسید (آب اکسیژنه)
۱۰	بیون پرپورات

بخش 1- آزادسازی و جذب هیدروژن سیانید

3- اصول آزمون

نمونه مورد آزمایش با هیدروکلریک اسید در مجاورت یون مس یک ظرفیتی حرارت داده می‌شود هیدروژن سیانید آزاد شده همراه با جریان هوا ضمن عبور از یک ظرف محتوی محلول سود سوزآور جذب آن می‌گردد .

یادآوری 1- در این آزمایش ترکیبات کمپلکس سیانورهای کبالت اندازه‌گیری نخواهد شد و بر اساس غلظت‌های مختلف ترکیبات مذکور حدود 5 تا 15 درصد آنها تجزیه می‌شود . این مورد درباره بعضی از ترکیبات آلی سیانور هم صادق است .
یادآوری 2- چگونگی اثر هضم سیانو هیدرین کاملاً مشخص نیست .

یادآوری 3- با توجه به خواص مسموم‌کنندگی سیانور رعایت احتیاط و لزوم مواظبت دقیق در تماس با ترکیبات سیانور و محلول آنها توصیه می‌شود .

کلیه اقدامات آزمون مورد بحث این استاندارد باید زیر اطاقک صورت گرفته و از تماس پوست بدن و چشم با سیانور احتراز شود . در موارد استفاده از پی پت همواره باید از پی‌پت‌های حباب‌دار و حفاظ دار استفاده شود . رفع مسمومیت نمونه‌های حاوی سیانور یا فلزات سنگین باید با رعایت مقرراتی باشد که برای اینگونه موارد توصیه شده است .

4- مواد شیمیائی مورد نیاز

تمام مواد شیمیایی مورد استفاده باید از نوع خالص بوده و همچنین از آب مقطر یا آبی که در آن تصفیه یونی صورت گرفته بهره‌گیری شود .

4-1- محلول هیدروکلریک اسید با جرم ویژه 1/12 گرم در میلی لیتر

4-2- محلول هیدروکلریک اسید - با غلظت یک مول در لیتر

4-3- محلول سدیم هیدروکسید با غلظت 1 مول در لیتر

4-4- محلول سدیم هیدروکسید - با غلظت 5 مول در لیتر

4-5- محلول استانوس کلراید - (کلرور قلع دو ظرفیتی)

50 گرم استانو کلراید کلراید را در 40 میلی لیتر هیدروکلریک اسید بند (4-2) حل کرده و با آب مقطر حجم محلول را تا 100 میلی لیتر رقیق کنید . محلول مذکور حداکثر تا یک هفته قابل نگهداری است .

4-6- محلول فنل فتالئین ، کلروفرم[‡]

0/03 گرم فنل فتالئین را در 90 میلی لیتر اتانول (الکل اتیلیک) حل کرده و 10 میلی لیتر کلروفرم به آن اضافه کنید .

4-7- محلول سولفات روی و کادمیوم[°]

100 گرم سولفات روی و 100 گرم سولفات کادمیوم را در کمی آب مقطر حل کرده و با آب حجم محلول را به 1000 میلی لیتر برسانید .

‡ Chloride (Sn Cl₂, 2H₂O) (II)Tin

‡ Phenolphthalein, Solution Contaning Chloroform

° Zinc and Cadmium Sulfate (Zn So₄, 7H₂O) & (3cd So₄, 8H₂O)

یادآوری - در این آزمون استانوس کلراید به عنوان عامل احیاء کننده و ملح روی تشکیل کمپلکس‌های پایدار هگزاسیانوفرات و املاح کادمیوم برای ترکیب با یونهای سولفید و اثر باکتری کش آنها به محلول مورد آزمایش افزوده می‌شود .

4-8- محلول سولفات مس دو ظرفیتی^۶

200 گرم سولفات مس را در آب مقطر حل کرده و با آب مقطر به حجم 1000 میلی لیتر برسانید .

4-9- محلول کادمیوم استات^۷

300 گرم کادمیوم استات را در کمی آب مقطر حل کرده و با آب مقطر به حجم 1000 میلی لیتر برسانید .

4-10- محلول بافر با PH ثابت برابر 5/4

6 گرم سدیم هیدروکسید را در 50 میلی لیتر آب مقطر حل کرده و 11/8 گرم سوکسینیک اسید به آن افزوده و با آب مقطر تا 100 میلی لیتر رقیق کنید .

5- لوازم مورد نیاز

شامل کلیه لوازم محلول آزمایشگاهی بعلاوه :

5-1- دستگاهی برای جداسازی هیدروژن سیانید بوسیله جریان هوا ، دستگاه نشان داده شده در شکل شماره 1 و مشابه آن شامل لوازم زیر توصیه می‌شود .

۶ Copper (II) Sulfate ($Cu\ So_4, 5H_2O$)

۷ Cadmium Acetate Cd ($CH_3\ Co_2, H_2O$)

۸ Succinic Acid ($C_4\ H_6\ O_4$)

5-1-1- بالن تقطیر سه دهانه - با ظرفیت 500 میلی لیتر با اتصالات مخروطی استاندارد (اندازه دهانه وسطی 29-32 و دهانه‌های کناری 14/5-23) خواهد بود .

5-1-2- خنک کننده برگشت دهنده (Condenser) ^۹

5-1-3- ظرف جذب گاز محافظت شده در مقابل برگشت مایع

5-1-4- قیف

5-1-5- فلومتر (جریان سنج)

5-1-6- شیشه گاز شوی با ظرفیت 250 میلی لیتر برای تصفیه

هوا

5-2- دستگاه PH متر مجهز به الکتروود شیشه که قابل جایگزینی در یکی از دو شاخه کناری بالن تقطیر باشد .

5-3- بالن ژوژه با ظرفیت‌های 25-50-250 و 1000 میلی لیتر

6- نمونه برداری و نمونه‌ها

اگر نمونه آب محتوی سیانورها نامحلول است ، کسب اطمینان از پراکندگی یکنواخت مواد نامحلول در نمونه اصلی و نمونه مورد آزمایش ضروری است ، و بلافاصله پس از برداشت نمونه اصلی ، باید بازاء هر لیتر از آن 5 میلی لیتر محلول سدیم هیدروکسید (بند 4-4) و 10 میلی لیتر محلول فنل فتالین بند (4-6) و 5 میلی لیتر محلول استانوکلراید بند (4-5) به آن و یا به نمونه رقیق شده بیفزائید . سپس با افزودن قطره قطره هیدروکلریک اسید و یا محلول سدیم هیدروکسید تا تغییر رنگ محلول نمونه به قرمز کمرنگ PH آن را در حدود 8 تنظیم کنید. تنظیم PH نمونه هائی که دارای رنگ زیادی هستند بطریق

^۹ Reflux Condenser (Liebig Condenser)

فوق و با استفاده از دستگاه PH متر بند (5-2) یا کاغذ شناساگر PH امکان پذیر است. پس از تنظیم PH بازاء هر لیتر از نمونه مورد آزمایش، 10 میلی لیتر محلول سولفات روی - کادمیوم - مندرج در بند (4-7) را به آن بیفزائید. آزمون نمونه باید هرچه سریع تر انجام گیرد و در صورت لزوم نگهداری آن باید در مکان سرد و تاریک باشد پس از افزودن محلول سولفات کادمیوم و روی، رسوبی که ممکنست حاوی هگزا سیانوفرات باشد تشکیل گردد. بنابراین باید نمونه بلافاصله قبل از برداشت مقادیر مناسب برای آزمایش بهم زده و یکنواخت نمود. اگر تکرار آزمایش روی یک نمونه لازم باشد، جهت تقلیل اتلاف هیدروژن سیانید گازی ناشی از عدم تعادل بین گاز مذکور و هیدروژن سیانید موجود در فاز مایع باید هرچه سریع تر مقادیر متناسب نمونه برداشت شود. در صورتی که حجم نمونه مورد نیاز جهت آزمایش قبل از نمونه برداری معین باشد توصیه می شود که از ابتدا همان حجم نمونه برداشت و اندازه گیری بر روی آن صورت گیرد.

7- دستور کار

7-1- آزادسازی جذب گاز هیدروژن سیانید
10 میلی لیتر محلول سدیم هیدروکسید بند 4-3 را در ظرف مخصوص جذب گاز (بند 5-1-3) ریخته و ظرف مزبور را به ستون خنک کننده و لوله مکنده متصل کرده و سرعت جریان هوا را تا حدود 20 لیتر در ساعت تنظیم کنید. در بالن تقطیر به ترتیب 30 میلی لیتر آب مقطر - 10 میلی لیتر محلول سولفات مس بند 4-8 و مقدار 2 میلی لیتر محلول کلرور استانو بند 4-5 و 100 میلی لیتر از نمونه (که طبق بند 6 این استاندارد تهیه گردیده) و 10 میلی لیتر از محلول هیدروکلریک اسید بند 4-1 به

آن افزوده و گاز شوی را با ریختن 100 میلی لیتر از محلول سدیم هیدروکسید بند 4-3 آماده کرده و به قیف مربوطه اتصال داده و ضمن عبور جریان هوا از دستگاه بالن را حرارت دهید تا محلول محتوی آن بجوش آید سرعت جریان هوا را مجددا در حد 20 لیتر در ساعت تنظیم کرده و حرارت را طوری تنظیم کنید که برگشت مایع از خنک کننده یک تا دو قطره در ثانیه باشد .

در صورتیکه نمونه مقدار کمی سیانور داشته باشد (کمتر از 0/1 میلی گرم در لیتر) می توان حجم نمونه را تا 200 میلی لیتر انتخاب نمود . و در این صورت افزایش حجم سولفات مس بند 4-8 به 20 میلی لیتر و کلرور استانو (بند 4-5) به 4 میلی لیتر و هیدروکلریک اسید بند 4-1 به 20 میلی لیتر ضروری است.

بعد از یک ساعت که دستگاه تقطیر باین ترتیب کار کرد عمل را متوقف سازید .

7-2- آزمون با نمونه شاهد :

آزمون شاهد را به موازات آزمون نمونه طبق دستور کار بند (7-1) اجرا کنید . و بجای نمونه از آب مقطر عاری از سیانور که طبق بند 6 این استاندارد آماده شده است استفاده نمائید .

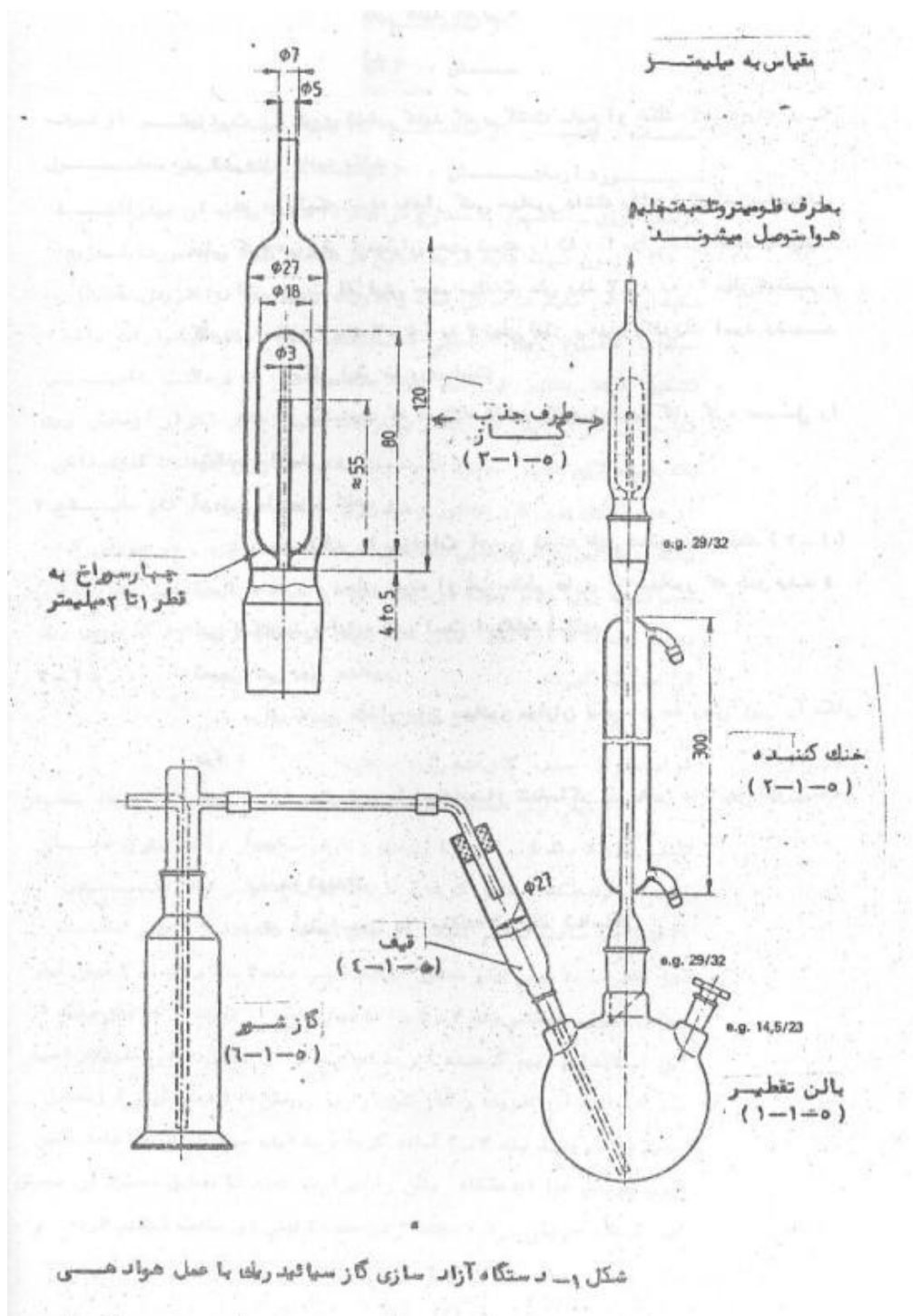
7-3- تعیین کمی یون سیانور

برای تعیین مقدار یون سیانور می توان یکی از سه روش زیر را بکار برد :

الف : روش فتومتری با استفاده از شناساگر پیریدین - باربی تیوریک اسید .

ب : پدیده تیندال

ج : روش تیتراسیون با استفاده از یک شناساگر



بخش 2- تعیین مقدار یون های سیانور به روش فتومتریک
با استفاده از پیریدین - باربی تیوریک اسید

۴۰ PYRIDINE

۴۱ BARBITURIC ACID

8- موارد کاربرد

این روش می‌تواند در مورد محلولهای حاصل از تقطیر که محتوی 0/002 تا 0/025 میلی‌گرم سیانور باشند بکار رود . محلولهای محتوی سیانور بیش از مقادیر فوق را می‌توان با استفاده از محلول هیدروکسید سدیم بند (10-1) رقیق نمود .

اگر در طول مدت جداسازی و جذب سیانورها گازهای نظیر اکسیدهای ازت و یا گاز سولفور و وارد ظرف جذب گاز وارد شوند و یا نمونه محتوی سایر عوامل تداخل باشد که در واکنش بین کلرآمین T و سیانور موثر واقع می‌شوند روش مذکور قابل استفاده نخواهد بود .

مضافاً اگر محلول درون ظرف جذب دارای کدورت و یا رنگ و یا محتوی ترکیباتی باشد که ضمن اجرای دستور کار این روش ایجاد رنگ نماید نمی‌توان از این دستور کار استفاده نمود . از نظر احتمال وجود عوامل تداخل توصیه می‌شود که نتایج آزمون بوسیله تیتراسیون نمونه مورد آزمایش با محلول نیترات نقره که در بخش سوم و چهارم این استاندارد ذکر می‌شود کنترل گردد .

9- اصول آزمایش

واکنش بین یون‌های سیانور و کلر فعال که از کلر آمین " ت " آزاد می‌شود . منجر به تولید کلرور سیانوژن می‌گردد که با پیریدین ترکیب شده و تولید گلو تاکوندی آلدئیدی می‌کند که با دو مول باربی تیوریک اسید ترکیب شده و رنگ قرمز مایل به بنفش ایجاد می‌نماید .

10- مواد شیمیائی مورد نیاز

کلیه مواد شیمیائی که در این روش استاندارد ذکر شده است از نوع خالص جهت مصارف آزمایشگاهی بوده و آب مورد استفاده آب مقطر و یا آبی است که تصفیه یونی در آن انجام شده است.

1-10- محلول سدیم هیدروکسید با غلظت 0/4 مول در لیتر

2-10- سیانور پتاسیم

3-10- محلول کلر آمین " ت " ^۴

0/5 گرم کلر آمین " ت " را در یک بالن ژوژه 50 میلی لیتری در کمی آب حل کرده و حجم بالن را با آب مقطر تکمیل نمائید .

این محلول را هر هفته یکبار باید تجدید کرد .

4-10- محلول پیریدین - باربی تیوریک اسید .

3 گرم باربی تیوریک اسید را در یک بالن ژوژه 50 میلی لیتری با کمی آب حل کرده و 15 میلی لیتر پیریدین به آن افزوده تکان دهید سپس بعد از مخلوط شدن 3 میلی لیتر محلول هیدروکلریک 1-4 به آن افزوده و حجم بالن را با آب کامل کنید . محلول را یک شب به حال خود در یخچال نگهدارید . در صورت لزوم آن را صاف کرده تا باربی تیوریک اسید حل نشده حذف گردد .

در صورت نگهداری محلول مذکور در یخچال برای یک هفته و بشرط نگهداری در تاریکی برای یک روز پایدار خواهد بود .

^۳Deionized Water

^۴Chloramin - T Trihydrate (C7 H7 ClNa O2 S, 3H2O)

^۵Barbituric Acid (C4H4N2O3)

^۶Pyridine (C5H5N)

10-5- محلول استاندارد سیانور پتاسیم معادل با 10 میلی گرم یون سیانور در لیتر 25 میلی گرم سیانور پتاسیم را در کمی محلول سدیم هیدروکسید بند 10-1 حل کرده و به یک بالن ژوژه یک لیتری منتقل کنید و حجم بالن را با همان محلول تکمیل کنید. تعیین غلظت محلول مذکور با محلول نیترات نقره بند (1-16) انجام می‌گیرد. اگر نمونه‌های مورد آزمایش زیاد است روزانه یکبار و در صورتی که نمونه‌ها محدود می‌باشد، غلظت محلول سیانور پتاسیم باید بلافاصله قبل از شروع آزمایش تعیین گردد.

11- لوازم مورد نیاز

کلیه لوازم معمول آزمایشگاه به اضافه:

11-1- دستگاه فتومتر با سلول با طول مسیر نور 1 میلی متر

12- دستور کار

12-1- محلول محتوی ظرف جذب گاز هیدروژن سیانید را به یک بالن ژوژه 25 میلی لیتری انتقال دهید. ظرف خالی را سه مرتبه و هر بار با 3 میلی لیتر آب شسته و آب شستشو را به بالن ژوژه منتقل و سپس حجم بالن را با آب مقطر تکمیل و خوب بهم بزنید تا مخلوط و یکنواخت شود.

بوسیله یک پی پیت 10 میلی لیتر از محلول داخل بالن ژوژه را به یک بالن ژوژه 25 میلی لیتری دیگر انتقال داده و در حال تکان دادن 2 میلی لیتر محلول بافر (بند 4-10) 4 میلی لیتر محلول هیدروکلریک اسید بند (4-2) و یک میلیلیتر محلول کلر امین "ت" (بند 1-3) به اضافه و درپوش بالن را قرار داده و مدت 5 ± 1 دقیقه به حال خود بگذارید. پس از آن 3 میلی لیتر محلول پیریدین - باربی تیوریک اسید (بند 10-4) به بالن ژوژه

فوق افزوده و حجم آن را با آب مقطر تکمیل و سپس تکان دهید تا کاملاً مخلوط گردد .

میزان جذب نور محلول بدست آمده را که در یک سلول با مسیر نورانی به طول 10 میلی متر و در طول موج 578 نانومتر با استفاده از یک محلول مرجع اندازه‌گیری کنید . اندازه‌گیری را مدت 20 ± 5 دقیقه بعد از افزودن محلول پیریدین - باربی تیوتوریک اسید انجام دهید .

میزان جذب نور محلول شاهد که در بند 7-2 به آن اشاره شده است بطریق فوق تعیین می‌گردد .

یادآوری - محلول مرجع مذکور در فوق عبارتست از 10 میلی لیتر از محلول سدیم هیدروکسید (بند 10-1) که بجای محلول خالی شده ظرف جذب گاز ، بکار می‌رود .

12-2- تهیه منحنی معیار

منحنی نمایش تغییرات قابلیت جذب نور را با استفاده از محلولهای استاندارد سیانور رسم کنید .

12-2-1- تهیه محلولهای استاندارد

بوسیله پی پت مقادیر 2-5-20 و 25 میلی لیتر از محلول استاندارد سیانور پتاسیم که در بند 10-5 تهیه شده به یک سری بالن ژوژه 250 میلی لیتری انتقال داده و با افزودن محلول سدیم هیدروکسید بند 10-1 حجم آنها را تکمیل نمائید .

دستور کار مذکور در بند (12-1) را بطور جداگانه در مورد هر یک از محلولهای استاندارد فوق بکار برید .

12-2-2- فتومتری :

میزان جذب نور هریک از نمونه‌های استاندارد فوق را طبق بند (12-2) اندازه‌گیری و نتیجه را یادداشت نمائید .

12-2-3- رسم منحنی نمایش تغییرات

بر اساس میزان جذب نور نمونه‌های استاندارد و مقادیر سیانور موجود در آنها بر حسب میلی گرم یون سیانور منحنی تغییرات را رسم کنید . باید توجه داشت که وابستگی بین میزان جذب نور و غلظت خطی است . منحنی مذکور را گاهی گاهی کنترل و تصحیح کنید بخصوص در مواردی که از مواد شیمیائی تازه استفاده می‌کنید . مقادیر مطلق سیانور موجود در محلولهای استاندارد را بوسیله تیتراسیون با محلول نیترات نقره کنترل کنید .

13- بیان نتایج آزمون

مقدار سیانور کل بر حسب میلی گرم در لیتر (CN) از فرمول زیر بدست می‌آید :

$$\text{CN میلی گرم در لیتر} = \frac{(m_a - m_b) \times 1000}{F_1 \cdot F_2 \cdot V_s}$$

که در آن :

m_a = عبارتست از سیانور موجود در نمونه مورد آزمایش بر

حسب میلی گرم در لیتر که از منحنی تغییرات بدست می‌آید .

m_b = عبارتست از مقدار موجود در نمونه شاهد به میلی گرم

در لیتر

V_s = حجم نمونه به میلی لیتر

F_1 = برابر با 0/4 می‌باشد مشروط بر آنکه فقط 40 درصد از

محلول ظرف جذب گاز هیدروژن سیانید برای اندازه گیری مورد

استفاده قرار گرفته باشد .

F_2 = ضریب تصحیح و برابر با 0/97 است و مربوط به موادی است که بلافاصله پس از برداشت نمونه جهت تثبیت سیانور به آن افزوده می‌شود.

اگر برای خنثی سازی و تنظیم PH نمونه بیش از 10 میلی لیتر محلول اسید و یا سود بکار رفته باشد به ازای هر 10 میلی لیتر اضافی مقدار یکصدم از ضریب تصحیح مذکور کسر می‌شود.

بخش 3- تعیین مقدار یونهای سیانور روش

تیتراسیون

با استفاده از پدیده تیندال

14- موارد کاربرد

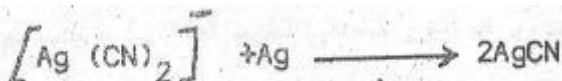
این روش در شرایطی بکار می‌رود که محلول موجود در ظرف جذب گاز محتوی بیش از 0/005 میلی گرم سیانور باشد. در صورت وجود کدورت در محلول مورد آزمایش، روش مذکور قابل استفاده نخواهد بود و هر چند که در محلولهای با کدورت کم می‌توان از آن استفاده کرد. در بسیاری از موارد می‌توان کدورت را با افزودن یک تا 2 میلی لیتر کربن تتراکلراید حذف نمود. با استفاده از سانتیفریوژ جداسازی فازهای حاصل تسریع می‌گردد.

15- اصول آزمایش و واکنشها

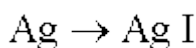
تشکیل یونهای کمپلکس سیانور نقره طبق واکنش زیر صورت می‌گیرد.



که در مجاورت ، یونهای اضافی نقره تولید سیانور نقره که در محیط قلیائی نا محلول است خواهد کرد .



افزودن یدور پتاسیم به محیط نقطه پایان واکنش را بهتر مشخص می کند . (زیرا حلالیت یدور نقره کمتر از سیانور نقره می باشد)



16- مواد شیمیائی مورد نیاز

مواد شیمیائی که برای این روش استاندارد توصیه می شود باید از نوع خالص آزمایشگاهی باشد . منظور از آب که در دستور کار ذکر شده آب مقطر و یا آبی است که تصفیه یونی در آن انجام شده است .

16-1- محلول نیترات نقره 0/01 مولکول گرم در لیتر

16-2- محلول نیترات نقره 0/001 مولکول گرم در لیتر

این محلول ها و بورت های مورد استفاده جهت محلولهای مذکور باید در محل تاریک (دور از نور) نگهداری شوند . غلظت محلولهای مورد آزمایش را باید در فواصل زمانی کوتاه کنترل کرد و یا محلول بند 16-2 را در زمان استفاده با رقیق کردن محلول بند 16-1 تهیه کرده و بکار برد .

16-3- محلول یدور پتاسیم :

20 گرم یدور پتاسیم را در آب حل کرده و با افزودن آب حجم محلول را به 100 میلی لیتر برسانید .

17- لوازم مورد نیاز

17-1- لوازم معمول آزمایشگاهی و :

17-2- بورت اتوماتیک (از شیشه قهوه‌ای) با ظرفیت 10 میلی لیتر که قادر به بخش حجم هائی با دقت 0/005 میلی لیتر باشد در صورت عدم دسترسی به بورت اتوماتیک می‌توان از یک میکرو بورت استفاده کرد .

17-3- بهم زن مغناطیسی :

صفحه گردونه بهم زن و میله گردان آن^۱ باید به رنگ سياه باشد .

17-4- منبع تولید کننده نور شدید

بطور مثال یک لامپ میکروسکوپ با عدسیهای متمرکز کننده نور دیافراگم قابل تنظیم و یا یک پروژکتور اسلاید با دیافراگم و یا یک لامپ مولد دو شعاع نورانی که قطر دهانه نوره آن 4 تا 6 میلی متر باشد .

17-5- ظروف تیتراسیون

با قطر داخلی حدود 25 میلی متر و ظرفیت 20 میلی لیتر

18- دستور کار

۱۸ Micro Burette

۱۹ Magnetic Strrer

۲۰ Black Stirring Bar

محلول محتوی ظرف جذب گاز هیدروژن سیانید را در یک بالن ژوژه 25 میلی لیتری خالی کرده و ظرف را سه مرتبه و هر مرتبه با 3 میلی لیتر آب شسته و به بالن منتقل کنید و با ریختن آب در بالن حجم را تکمیل و خوب بهم بزنید تا یکنواخت شود .

بهرتر است تیتراسیون در محل تاریک انجام گیرد .

بالن محتوی محلول مورد آزمایش را در امتداد شعاع نورانی (طبق شکل 2) قرار دهید . در صورت وجود کدورت در محلول به بند (14) مراجعه کنید . اگر پدیده تیندال بطور وضوح قابل رویت نباشد . دو عدد ظرف تیتراسیون بند (4-17) انتخاب کرده و با استفاده از پی پت 10 میلی لیتر از محلول محتوی بالن را به ظروف مذکور بطور جداگانه منتقل و یک قطره از محلول یدور پتاسیم به هریک از آنها اضافه کنید (3-16) یکی از این دو ظرف تیتراسیون را روی صفحه دستگاه بهم زن قرار داده و میله بهم زن را داخل آن بگذارید و ظرف دیگر را بین ظرف اول و منبع نور که (3-17) قرار دهید . اگر از منبع نور با دو شعاع نورانی استفاده می شود دو ظرف تیتراسیون را کنار هم قرار دهید (شکل 2)

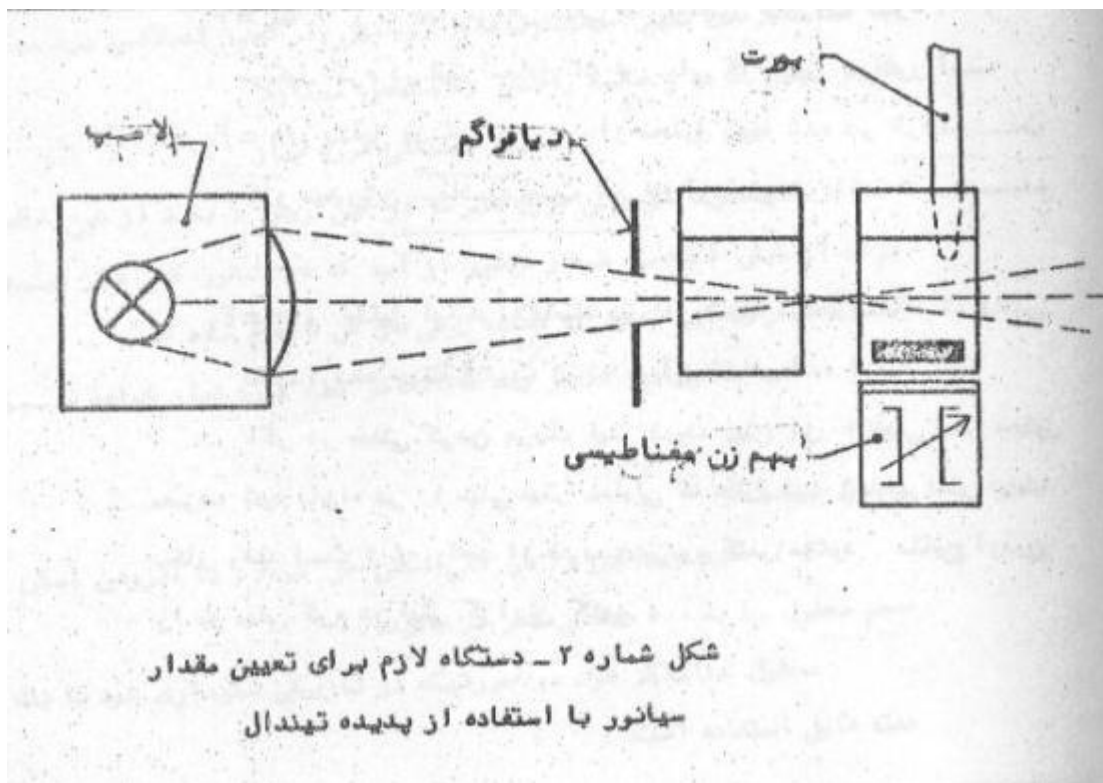
بورت محتوی محلول نیترات نقره (بند 2-16) را طوری قرار دهید که نوک بورت داخل محلول شود . سپس بهم زن را راه اندازی کرده و شعاع نورانی را روی ظرف تیتراسیون متمرکز سازید . تیتراسیون را با توجه باینکه تشکیل یدور نقره به آرامی صورت خواهد گرفت خیلی کند و آهسته انجام دهید .

خاتمه واکنش وقتی فرا می رسد که کدورت ناشی از تولید یدور نقره را در طول مسیر نورانی (پدیده تیندال) بتوان بطور وضوح دید (تشخیص کدورت حاصل با مقایسه محلول مورد آزمایش و محلول مرجع که فاقد نیترات نقره می باشد امکان پذیر

است.) حجم نیترات نقره مصرفی را یادداشت کنید . در صورتی که محلول نیترات نقره بیش از 5 میلی لیتر مصرف شده باشد آزمایش باید بشرح زیر تکرار شود .

در دو ظرف تیتراسیون بجای 10 میلی لیتر از محلول بالن ژوژه که در آزمون قبل ریخته بودید مقدار کمتر (مثلا یک میلی لیتر) از محلول فوق را با پی پی تیت وارد کرده و با افزودن محلول سود سوزآور (بند 1-10) حجم ظرفهای تیتراسیون را تا 10 میلی لیتر رقیق کنید و تیتراسیون را بشرحی که در بالا گفته شد تکرار نمائید .

در صورتی که نیترات نقره کمتر از 5 میلی لیتر مصرف شده باشد . محل ظرفهای تیتراسیون را عوض کرده و بهم زن را داخل ظرف جدید قرار داده یکبار دیگر به دقت تمام تیتراسیون را انجام دهید تا اینکه کدورت محلول با کدورت تیتراسیون قبلی یکسان شود و مصرف نیترات نقره را یادداشت کنید مشابه اعمال فوق را با یک نمونه شاهد تکرار کرده و مصرف محلول نیترات نقره در دو تیتراسیون از نمونه شاهد معمولا 0/02 میلی لیتر است و نباید متجاوز از 0/04 میلی لیتر در هر تیتراسیون باشد .



شکل شماره ۲ - دستگاه لازم برای تعیین مقدار سیانور با استفاده از پدیده تیندال

19- محاسبه نتایج آزمون

مقدار سیانور کل بر حسب میلی گرم در لیتر از فرمول زیر بدست می آید :

$$\text{مقدار سیانور کل بر حسب میلی گرم در لیتر} = \frac{V_1 \cdot V_2 - V_0 \cdot F_1 \times 100}{F_2 \cdot F_3 \cdot V_s}$$

که در آن :

V_0 = حجم محلول نیترات نقره (بند 16-2) بر حسب میلی لیتر می باشد که در تیتراسیون نمونه شاهد بکار رفته است .

V_1 = حجم محلول نیترات نقره (بند 16-2) به میلی لیتر که در اولین تیتراسیون بکار رفته است .

V_2 = حجم محلول نیترات نقره (بند 16-2) به میلی لیتر که در دومین تیتراسیون بکار رفته است .

V_s = حجم نمونه به میلی لیتر

$F_1 = 0/052$ و به عبارتی هر میلی لیتر محلول نیترات نقره $0/001$ مولکول گرم در لیتر معادل $0/052$ میلی گرم یون سیانور است .

$F_2 = 0/8$ به دلیل اینکه 80 درصد از محلول تهیه شده در ظرف جذب گاز هیدروژن سیانید جهت اجرای آزمایش برداشت شده است .

$F_3 = 0/97$ به دلیلی اینکه بلافاصله پس از نمونه برداری مواد شیمیائی نگهدارنده جهت تثبیت نمونه به آن اضافه شده است . اگر در خنثی کردن هر یک لیتر نمونه بیش از 10 میلی لیتر محلول مصرف شود بازاء هر 10 میلی لیتر محلولی که علاوه بر 10 میلی لیتر اولیه بکار رفته است $0/01$ واحد از ضریب مزبور کسر می شود . نتایج آزمون را به میلی گرم در لیتر گزارش کنید .

بخش 4- تعیین مقدار یونهای سیانور -

روش تیتراسیون با استفاده از یک شناساگر

20- موارد کاربرد روش

این روش استاندارد در مواردی که محلول ظرف جذب گاز هیدروژن سیانید بیش از $0/05$ میلی گرم سیانور داشته باشد بکار می رود . در صورتیکه محلول محتوی ظرف جذب گاز رنگین و یا کدر باشد از این روش نباید استفاده کرد . یادآوری - در مورد محلولهای رنگین و یا کدر می توان از روش پتانسیومتریکی استفاده کرد .

21- اصول آزمایش

در محلول محتوی ظرف جذب گاز با محلول نیترات نقره تیتراسیون انجام می گیرد ، در این عمل یونهای سیانور با

یونهای نقره که به مقدار کافی در محلول وارد می‌شود به صورت سیانور نقره در آمده و مازاد یون‌های نقره با شناساگر دی متیل آمینوبنزیلیدین رودانین ترکیب کمپلکسی برآنگ قرمز تولید کرده^۲ و خاتمه واکنش را مشخص می‌سازد.

22- مواد شیمیائی مورد نیاز

کلیه مواد شیمیائی مورد مصرف در این روش : باید از نوع خالص برای آزمایش انتخاب شود و منظور از آب که در دستور کار ذکر شده آب مقطر و یا آبی است که تصفیه یونی در آن انجام شده است .

کلیه محلولهائی که در بند (16) ذکر شده مورد نیاز خواهد بود
بعلاوه :

22-1- محلول شناساگر

0/02 گرم رودانین را در کمی استن حل کرده و با افزودن

استن حجم محلول را به 100 میلی لیتر برسانید .

محلول شناساگر فوق در صورتیکه در تاریکی نگهداری شود تا یک هفته قابل استفاده است .

23- لوازم مورد نیاز

کلیه لوازم معمول آزمایشگاه بعلاوه :

23-1- بهم زن مغناطیسی و میله مربوطه

23-2- بورت با ظرفیت 10 میلی لیتر

23-3- ظرف تیتراسیون شیشه‌ای با ظرفیت 50 میلی لیتر

24- دستور کار

محلول محتوی ظرف جذب گاز هیدروژن سیانید را در یک بشر 50 میلی لیتری خالی کرده و ظرف را سه مرتبه و هر مرتبه با حدود 5 میلی لیتر آب شستشو داده و آبهای شستشو داده بشر جمع کنید . 0/1 میلی لیتر محلول شناساگر (22-1) به آن اضافه کنید و بورت را توسط محلول نیترات نقره (16-2) آماده کرده و طروی روی بهم زن قرار دهید که نوک بورت در محلول بشر وارد شود . بهم زن مغناطیسی را راه اندازی کرده و تیتراسیون را انجام دهید . خاتمه واکنش را تغییر رنگ محلول از زرد به قرمز مشخص می شود .

رنگ تولید شده فقط به مدت کوتاهی پایدار است .

در صورتیکه مصرف محلول نیترات نقره (16-2) بیش از 10 میلی لیتر باشد آزمایش را یکبار دیگر با استفاده از محلول نیترات نقره بند (16-1) تکرار کنید . همزمان با آزمایش مذکور نیز تیتراسیون محلول شاهد را انجام دهید .

یادآوری - محلول شاهدهی که تحت آزمون قرار می گیرد ، 10 میلی لیتر از محلول هیدروکسید سدیم بند (4-3) است که با افزودن آب حجم آن به 20 میلی لیتر رسیده باشد .

مقدار محلول نیترات نقره که معمولا برای محلول شاهد در تیتراسیون مصرف می شود 0/08 میلی لیتر است و نباید از رقم 0/2 میلی لیتر تجاوز نماید . باید توجه داشت که در صورت مصرف بیش از حد مذکور مواد شیمیائی بکار رفته در آزمایش ، مواد از نوع خالص آزمایشگاهی نبوده است .

25- محاسبه نتیجه آزمون

مقدار سیانور کل برحسب میلی گرم در لیتر از رابطه زیر بدست میاید:

$$\text{مقدار سیانور کل برحسب میلی گرم در لیتر} = \frac{(V_1 - V_0) F_1 \times 1000}{F_2 V_s}$$

که در آن :

V_0 = حجم محلول نیترات نقره (بند 16-2) مصرف شده در تیتراسیون شاهد به میلی لیتر
 V_1 = حجم محلول نیترات نقره (216) مصرف شده در تیتراسیون نمونه به میلی لیتر
 V_s = حجم نمونه اولیه که در آزمون بکار رفته به میلی لیتر
 $F_1 = 0/052$ و به عبارتی هر میلی لیتر محلول نیترات نقره 0/001 مولکول گرم در لیتر معادل 0/052 میلی گرم یون سیانور است

$F_2 = 0/97$ به دلیل اینکه بلافاصله پس از نمونه برداری ، مواد شیمیائی نگهدارنده جهت تثبیت نمونه به آن اضافه شده است .
 اگر در خنثی کردن هر یک لیتر نمونه بیش از 10 میلی لیتر محلول مصرف شود به ازاء هر 10 میلی لیتر محلولی که علاوه بر 10 میلی لیتر اولیه بکار رفته است 0/01 واحد از ضریب مزبور کسر می شود .

نتیجه آزمون باید تا تقریب $\frac{1}{10}$ میلی گرم در لیتر گزارش شود.
 یادآوری - در صورتیکه از محلول نیترات نقره بند (16-1) استفاده شده باشد غلظت آن در محاسبه باید منظور گردد.

26 - گزارش آزمون

تعیین مقدار یون سیانور بهر یک از سه روش مذکور در این استاندارد باید گزارش شود و گزارش آزمون باید حاوی اطلاعات زیر باشد :

1- ذکر روش استاندارد بکار رفته

2- نتایج و روش محاسبه

3 - ذکر هر گونه نارسائی در ضمن عملیات اجرائی

4- ذکر جزئیات اعمالی که در بخش‌های این استاندارد مشخص نگردیده و باید انجام شود و یا هر عملی که توسط آزمایش‌کننده صورت گرفته و یا هر گونه اتفاقی که احتمال مخدوش کردن نتایج را داشته باشد .



ISLAMIC REPUBLIC OF IRAN

Institute of Standards and Industrial Research of Iran

ISIRI NUMBER

3069



Determination of total cyanide in water

1st Edition