4070. Cianuro

I composti dell'acido cianidrico vengono usati in alcuni particolari processi industriali: lavorazione dell'oro e dell'argento, preparazione di fibre acriliche, galvanostegia e galvanoplastica, fotografia.
I cianuri possono essere presenti nelle acque principalmente nelle seguenti forme:

- cianuri semplici solubili, facilmente separabili dalla matrice per distillazione in ambiente acido;
- cianuri complessi solubili, separabili dalla matrice, per distillazione in ambiente acido, solo nel caso di rottura di legami coordinati;
- cianuri insolubili semplici e complessi che possono essere talvolta presenti allo stato di piccole particelle solide sospese nel liquido. In questo caso occorre effettuare, prima della distillazione un trattamento a pH 11-12 all'ebollizione, per liberare lo ione CN^-.

Nota: *l'acidificazione di soluzioni contenti cianuro produce acido cianidrico (HCN) estremamente tossico. Anche il cloruro di cianogeno, che si forma durante il procedimento previsto dal metodo spettrofotometrico è tossico. Si raccomanda quindi di eseguire tutte le manipolazioni sotto cappa ben ventilata, evitando qualsiasi contatto, inalazione o ingestione.*

1. Principio del metodo

L'acido cianidrico, in qualsiasi modo ottenuto con i trattamenti preliminari, può essere determinato quantitativamente seguendo due differenti metodi:

- metodo volumetrico, basato su una titolazione con nitrato di argento e formazione del complesso solubile $Ag(CN)_2^-$, in presenza di p-dimetilamminobenzilidenerodanina come indicatore.
- metodo spettrofotometrico, che prevede la reazione fra il cianuro e la cloramina T a pH inferiore a 8, la successiva reazione del cloruro di cianogeno così ottenuto con piridina dando luogo alla formazione dell'aldeide glutaconica, che con il reattivo pirazolone-piridina forma una sostanza colorata in azzurro che presenta un massimo di assorbimento a 620 nm.

2. Campo di applicazione

Il metodo è applicabile alle acque di scarico, superficiali e sotterranee.
Il metodo volumetrico è utilizzabile per concentrazioni di cianuri superiori a 1 mg/L. Il metodo spettrofotometrico è utilizzabile per concentrazioni di cianuri superiori a 0,02 mg/L. Concentrazioni più basse possono essere determinate impiegando la tecnica estrattiva (vedi Paragrafo 7.5). Applicando quest'ultima tecnica è possibile conseguire un limite di rivelabilità di 0,001 mg/L.

3. Interferenze e cause di errore

Le sostanze ossidanti, rilevabili con una cartina amido-iodurata, potrebbero agire sul com-

posto colorato ed ossidare il CN^-. Se presenti possono essere rimosse addizionando cautamente un agente riducente quale l'acido ascorbico.
I solfuri, che arrecano disturbo sia in fase di distillazione sia al momento del dosaggio, devono essere rimossi con l'aggiunta, a pH 10-11, di carbonato di piombo in polvere finchè non si abbia più formazione di precipitato di PbS (evitare un eccesso di reattivo).
Gli acidi grassi, che distillano e rendono difficilmente apprezzabile il punto di viraggio nell'analisi volumetrica, possono essere rimossi per estrazione con un volume di solvente pari al 20% del volume del campione, dopo acidificazione dello stesso a pH 6÷7con acido acetico (1+9); dopo l'estrazione riportare il pH a 12 con una soluzione di NaOH.
Alcune sostanze possono provocare colore o torbidità; questa interferenza può essere eliminata con il procedimento di distillazione.
Le aldeidi convertono i cianuri in nitrili nelle condizioni di distillazione; questa interferenza può essere eliminata per aggiunta di nitrato di argento al campione. Altre interferenze vengono eliminate durante la fase di distillazione.

4. Campionamento e conservazione del campione

Il prelievo e la conservazione del campione devono essere effettuati in accordo con quanto previsto dalla Sezione 1030 "Metodi di campionamento".
La conservazione del campione viene effettuata aggiungendo al campione una soluzione concentrata di NaOH (10 M) fino a pH≅12. È bene conservare il campione in bottiglia ben chiusa e in luogo fresco e buio.

5. Apparecchiature

5.1 Materiale di uso comune di laboratorio

5.2 Apparecchio di distillazione del tipo illustrato in Fig. 1.

5.3 Spettrofotometro idoneo per misure di assorbanza a 620 nm.

6. Reattivi

Utilizzare reattivi del tipo puro per analisi ed acqua distillata o deionizzata.

6.1 Soluzione di idrossido di sodio 1 M

Sciogliere 40 g di idrossido di sodio (NaOH) in 1000 mL di acqua.

6.2 Acido solforico 1+1

6.3 Soluzione di cloruro di magnesio (510 g/L)

Sciogliere 51 g di cloruro di magnesio esaidrato ($MgC1_2 \cdot 6H_2O$) in acqua e diluire a 100 mL.

6.4 Soluzione di acido acetico 1+4

Aggiungere un volume di acido acetico concentrato a 4 volumi di acqua distillata.

6.5 Soluzione di idrossido di sodio 0,2 M

Addizionare a 1 volume di idrossido di sodio 1 M (6.1) 4 volumi di acqua.

6.6 Soluzione di cloramina T (10 g/L)

Sciogliere 10 g di cloramina T in 1000 mL di acqua. La soluzione è stabile per una settimana e va conservata in frigorifero.

6.7 Soluzione di 3-metil-1-fenil-2-pirazolin-5-one (5 g/L)

Preparare una soluzione satura (5 g/L) aggiungendo 0,25 g di pirazolone a 50 mL di acqua calda (circa 75°C); raffreddare agitando di tanto in tanto.

6.8 Piridina

6.9 Bis-pirazolone (3,3′-dimetil-1,1′-difenil-[4,4′-bi-2-pirazolina]-5,5′-dione).

6.10 Reattivo misto piridina-pirazolone

Miscelare 125 mL di soluzione filtrata di 3-metil-1-fenil-2-pirazolin-5-one (6.7) con la soluzione filtrata ottenuta sciogliendo 0,025 g di bis-pirazolone in 25 mL di piridina (6.8). Preparare questo reattivo giornalmente.

6.11 Soluzione concentrata di cianuro (*) (1 mL=1 mg)

Sciogliere 2,51 g di cianuro di potassio e 2,0 g di idrossido di potassio in 1000 mL di acqua. Controllare il titolo ogni settimana con una soluzione di nitrato di argento a titolo noto (metodo di Liebig modificato).

6.12 Soluzione diluita I di cianuro (*) (1 mL=10 μg)

Diluire 10 mL della soluzione (6.11) a 1000 mL. La soluzione va preparata giornalmente.

6.13 Soluzione diluita II di cianuro (*) (1 mL=1 μg)

Diluire 10 mL della soluzione (6.12) a 100 mL; la soluzione va preparata giornalmente.

6.14 Acido ascorbico

6.15 Carbonato di piombo

6.16 Solvente per l'estrazione dei grassi (iso-ottano o n-esano o cloroformio)

6.17 1-butanolo

6.18 Soluzione di indicatore al p-dimetilamminobenzilidenerodanina (0,2 g/L)

Sciogliere 0,02 g di p-dimetilaminobenzilidenerodanina in 100 mL di acetone.

6.19 Soluzione di nitrato di argento

Sciogliere 3,2467 g di nitrato d'argento ($AgNO_3$) seccato a 140°C, in 1000 mL di acqua. Il titolo di questa soluzione viene determinato con una soluzione a titolo noto di cloruro di sodio (NaCl) usando come indicatore K_2CrO_4. Sulla base del titolo così determinato, diluire opportunamente 500 mL di soluzione (6.19) per far sì che 1 mL equivalga a 1 mg di CN^-.

(*) Attenzione: usare tutte le precauzioni suggerite per la manipolazione di sostanze estremamente tossiche!

6.20 Soluzione di idrogeno fosfato disodico

Sciogliere 5 g di Na_2HPO_4 anidro in 100 mL di acqua.

6.21 Soluzione di indicatore al blu di bromotimolo 0,4%

6.22 Soluzione di indicatore al blu di bromotimolo 0,04%

Diluire 10 mL della soluzione (6.21) a 100 mL.

7. Procedimento

7.1 Solubilizzazione dei cianuri insolubili

Nel caso di presenza di cianuri insolubili allo stato di piccole particelle solide sospese nel liquido portare il campione, che è stato sottoposto ai trattamenti indicati per eliminare le interferenze, all'ebollizione per alcuni minuti (normalmente 10 minuti risultano sufficienti) curando che il pH si mantenga sul valore di 11. Raffreddare e filtrare.

7.2 Distillazione

Introdurre il liquido, già sottoposto ai pretrattamenti ritenuti necessari, nel pallone da distillazione, tenendo presente che, per concentrazioni di CN^- non superiori a 10 mg/L, occorre distillare un campione di 500 mL mentre per concentrazioni superiori a 10 mg/L, occorre una quantità proporzionalmente inferiore, che si diluirà in ogni caso a 500 mL con acqua. Predisporre l'apparecchio di distillazione (Fig. 1) sotto cappa, ponendo in ciascun assorbitore "f" 50 mL di NaOH 1 M (6.1), che possono essere diluiti con acqua al fine di assicurare un battente liquido sufficiente.
Collegare l'apparecchio ad una pompa da vuoto ad acqua e regolare, tramite l'apposita pinza

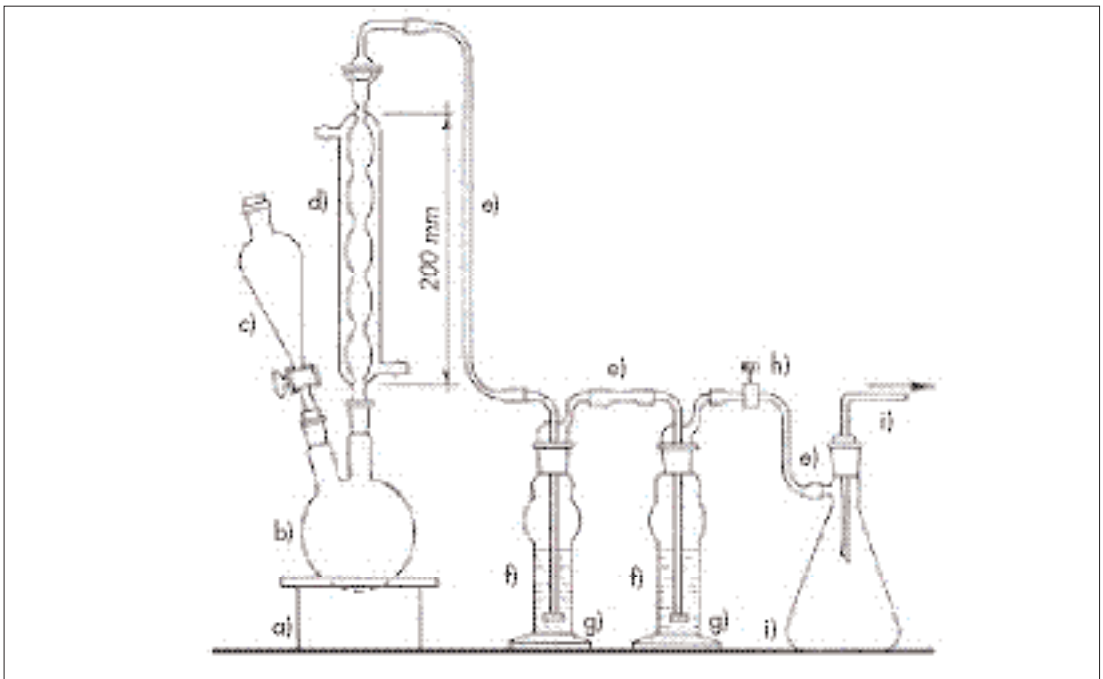


Figura 1: Esempio di apparecchiatura per la distillazione dei cianuri. a) sorgente di calore; b) pallone di distillazione; c) imbuto di carico; d) refrigerante; e) tubi di raccordo; f) assorbitore; g) setto poroso; h) pinza per la regolazione del flusso; i) beuta da vuoto; l) tubo di collegamento con il vuoto.

"h", il flusso dell'aria in modo che il gorgogliamento non sia superiore a 1÷2 bolle al secondo. Assicurare la tenuta dei giunti utilizzando le relative pinze. Aggiungere, attraverso "c", 50 mL di acido solforico 1+1 (6.2) e 10 mL di soluzione di cloruro di magnesio (6.3). Riscaldare il pallone "b" per un'ora evitando, per quanto possibile, che il vapor d'acqua superi metà dell'altezza del refrigerante, mentre si mantiene in funzione il passaggio di una corrente di aria che ha il compito di trasportare tutto l'acido cianidrico liberato nel recipiente di raccolta. Interrompere, quindi, il riscaldamento e lasciare raffreddare mantenendo il gorgogliamento di aria per altri 15 minuti; interrompere il flusso di aria e trasferire il contenuto degli assorbitori in un matraccio tarato di volume C a seconda della ipotizzata concentrazione in CN^-. Lavare i tubi "e" e gli assorbitori con acqua che viene aggiunta nello stesso matraccio tarato; portare a volume con acqua.

7.3 Determinazione volumetrica mediante titolazione di Liebig modificata

Prelevare un volume B del distillato portato a volume; aggiungere 0,5 mL di soluzione di p-dimetilamminobenzilidenerodanina (6.18) e titolare con la soluzione di nitrato di argento (6.19) finchè il colore vira dal giallo al rosa. Eseguire anche una prova in bianco su un identico volume B di acqua contenente la stessa quantità di idrossido di sodio contenuto nella soluzione sottoposta a titolazione.

7.4 Determinazione spettrofotometrica

7.4.1 Taratura

Porre in diversi cilindri graduati a tappo smerigliato da 50 mL rispettivamente 10 mL di almeno quattro soluzioni di taratura ottenute diluendo la soluzione (6.11, 6.12, 6.13) più adatta affinchè la misura del campione rientri nell'intervallo fissato dalla curva di taratura e porre in un altro matraccio 10 mL di acqua (bianco). Aggiungere 5 mL di idrossido di sodio 0,2 M (6.5) e neutralizzare con acido acetico (6.4), in presenza di una goccia di blu di bromotimolo (6.22) fino a colorazione gialla, cioè fino a circa pH 5.
Aggiungere 0,2 mL di soluzione di cloramina T (6.6), tappare i cilindri, mescolare per rovesciamento due o tre volte; lasciare riposare per 1 o 2 minuti; aggiungere 5,0 mL di reattivo misto piridina-pirazolone (6.10), tappare di nuovo, mescolare per rovesciamento; lasciare sviluppare il colore per 20 minuti, diluire portando al volume di 25 mL con acqua, mescolare e determinare l'assorbanza delle soluzioni a 620 nm contro il bianco. Costruire una curva di taratura.

7.4.2 Dosaggio del campione

Prelevare un volume B (di solito 15 mL) del liquido di assorbimento portato a volume (7.2) e trasferirlo in un cilindro graduato a tappo smerigliato da 50 mL. Procedere come stabilito per la taratura.

7.5 Dosaggio previa concentrazione del complesso colorato

Operare come in 7.4.2 fino al termine dei 20 minuti di sviluppo del colore. A questo punto aggiungere 1 mL di soluzione di Na_2HPO_4 (6.20). Misurare esattamente 10 mL di butan-1-olo (6.17) che vengono aggiunti in un cilindro a tappo smerigliato da 50 mL. Tappare e mescolare per rovesciamento. Se le due fasi non si separano entro 3 minuti, aggiungere altra soluzione di Na_2HPO_4 e mescolare ancora. Prelevare una parte della fase organica e misurare l'assorbanza a 620 nm contro un bianco ottenuto per estrazione del bianco dei reattivi.

8. Calcoli

8.1 Determinazione volumetrica

La concentrazione in cianuro del campione in esame viene calcolata con la seguente formula:

$$\text{Cianuri}(\text{mg/L di } CN^-) = \frac{A}{B} \cdot \frac{C}{D} \cdot 1000$$

dove:
A= mg di CN- corrispondenti ai mL di nitrato di argento impiegati nella titolazione dopo aver sottratto i mL consumati dal bianco dei reattivi;
B = volume (mL) di distillato utilizzato per la titolazione;
C = volume totale (mL) del distillato, raccolto in matraccio e portato con lavaggi a volume;
D = volume (mL) di campione sottoposto a distillazione.

8.2 Determinazione spettrofotometrica

La concentrazione in cianuro del campione in esame viene calcolata con la seguente formula:

$$\text{Cianuri}(\text{mg/L di } CN^-) = \frac{A}{B} \cdot \frac{C}{D} \cdot 1000$$

dove:
A = mg di CN^- letti sulla curva di taratura;
B = volume (mL) del distillato, portato a volume, sottoposto a dosaggio spettrofotometrico;
C = volume totale (mL) del distillato raccolto in matraccio e portato con i lavaggi a volume;
D = volume (mL) di campione sottoposto a distillazione.

9. Qualità del dato

9.1 Determinazione volumetrica

Prove effettuate (n=5) da un singolo laboratorio su soluzioni sintetiche di acqua deionizzata contenenti 2 mg/L di CN^- hanno fornito un valore del coefficiente di variazione, [CV (%) = (scarto tipo/valore medio)·100], pari al 6% ed un'accuratezza del 5%.

9.2 Determinazione spettofotometrica

Prove effettuate (n=5) da un singolo laboratorio su soluzioni sintetiche di acqua deionizzata contenenti 0,5 mg/L di CN^- hanno fornito un valore del coefficiente di variazione, [CV (%) = (scarto tipo/valore medio)·100], pari al 2% ed un'accuratezza del 3%.
Va tenuto presente che precisione e accuratezza generalmente peggiorano all'aumentare della complessità della matrice.

BIBLIOGRAFIA

APHA, AWWA, WEF (1998): *"Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater"*, XX Ed., (Washington, APHA), 4-32/4-40.

EPA (1979): *"Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes"*, Method 335.2, Environmental Monitoring and Support, Cincinnati, OH 45268.

IRSA (1986): "Criteri e limiti per il controllo dell'inquinamento delle acque", *Quad. Ist. Ric. Acque*, **75**, 485-488.