

~~~~~

***Bepaling van het totale gehalte aan cyanide  
met behulp van doorstroomanalyse***

~~~~~

INHOUD

1	TOEPASSINGSGEBIED	3
2	PRINCIPE	3
3	OPMERKINGEN	3
4	APPARATUUR EN MATERIAAL	4
4.1	APPARATUUR.....	4
4.2	MATERIAAL.....	5
5	REAGENTIA EN OPLOSSINGEN	5
5.1	REAGENTIA.....	5
5.2	OPLOSSINGEN	6
6	PROCEDURE	7
6.1	MONSTERVEROEBEREIDING	7
6.2	METEN.....	7
7	BEREKENING	9
8	REFERENTIES	10

1 TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure beschrijft de bepaling van totaal cyanide in water (bijvoorbeeld grond-, drink-, oppervlakte- en afvalwater) met behulp van continue doorstroomanalysesysteem. Met totaal cyanide wordt bedoeld: vrije cyanide-ion, som van sommige organisch gebonden cyanide, complex- en enkelvoudig metaalgebonden cyanide met uitzondering van de cobaltcomplex gebonden cyanide en de thiocynaationen.

Deze methode is van toepassing voor water met cyanidegehalten vanaf 3 µg/l, uitgedrukt als cyanide-ion. Het meetbereik gaat van 10-100 µg/l. Bij hogere concentraties dient een geschikte verdunning te worden toegepast.

2 PRINCIPE

Complexgebonden cyanide wordt in een doorstroomsysteem bij een pH van 3,8 door inwerking van UV-licht ontsloten. Hierbij wordt gebruikt gemaakt van een UV-B-lamp en een ontsluitingsspiraal van borosilikaatglas. Vermits UV-licht met een golflengte kleiner dan 290nm wordt weggefilterd, wordt de omzetting van SCN⁻ in CN⁻ voorkomen. Vervolgens wordt het cyaanwaterstof dat beschikbaar komt bij een pH van 3,8 bij een temperatuur van 125°C overgedestilleerd en fotometrisch bepaald. Deze fotometrische bepaling is gebaseerd op de reactie van cyanide met chlooramine-T onder vorming van cyanogeenchloride. Dit reageert met pyridine-4-carbonzuur en 1,3-dimethylbarbituurzuur tot een rode kleur. De extinctie, gemeten bij 600nm, is een maat voor de hoeveelheid cyanide.

3 OPMERKINGEN

- Het watermonster wordt met NaOH op pH>12 gebracht, en in het donker bewaard. Ook tijdens de meting dienen de nodige voorzorgen genomen te worden om ontbinding van complexe cyanide tegen te gaan (Richtlijn voor de conservering en behandeling van watermonsters wordt gegeven in WAC/I/A/010).
- Sulfidenconcentraties hoger dan 60 mg/l storen de colorimetrische bepaling. Hun aanwezigheid kan op de volgende manier getest worden: indien een druppel van het watermonster op loodacetaatpapier de aanwezigheid van sulfiden aantoont (kleurverandering), behandel dan 25 ml watermonster met loodcarbonaat in poedervorm, ter vorming van loodsulfide. Herhaal deze behandeling tot een druppel van het behandelde watermonster geen verkleuring meer geeft van het loodacetaatpapier. Filterer vervolgens over zwartbandfilter in een beker en meet het filtraat. Vermijd een hoge overmaat aan lood en een lange contacttijd om zo weinig mogelijk CN te verliezen door complexatie of oclusie. Sulfidestoring is ook makkelijk visueel te detecteren, in het analysespectrum treedt er piekvervorming op nl. het "splitsen" van de piek.
- Onder de gegeven destillatiecondities kunnen aldehydes cyanide omvormen tot nitriet. Men kan deze verwijderen door zilvernitraat toe te voegen. Dit kan echter een invloed hebben op de verhouding vrij en totaal cyanide.
- Hoge zoutconcentraties (> 10 g/l) kunnen de destillatie-eenheid aantasten (zoutvorming) of zelfs verstopen. Monsters met hoge zoutconcentraties dienen daarom steeds vooraf verdund te worden. Zeewater kan geanalyseerd worden, met verandering in

gevoeligheid, en de kalibratieoplossingen dienen aangemaakt in dezelfde zoutconcentratie als de stalen.

- Interferentie door oxiderende stoffen.
Oxiderende stoffen zoals chloor ontbinden de meeste cyanidevormen. Indien oxiderende stoffen verwacht worden, dient het monster onmiddellijk na staalname behandeld te worden. Test een druppel van het monster met KI-zetmeelpapier; bij een blauwe kleur is behandeling noodzakelijk. Voeg ascorbinezuur () toe, enkele kristallen per keer, tot een druppel staal geen verkleuring meer geeft op het indicatorpapier. Voeg dan een extra 0,6 g ascorbinezuur per liter monster toe.
- Zwevende deeltjes in het watermonster kunnen leiden tot verstopping van de naald of slangen en kunnen bovendien de fotometrische eindbepaling interfereren. Filtratie is dan noodzakelijk.
- Thiocyanaten kunnen leiden tot een licht positieve interferentie

4 APPARATUUR EN MATERIAAL

4.1 Apparatuur

4.1.1 Magneetroerder

4.1.2 pH-meter

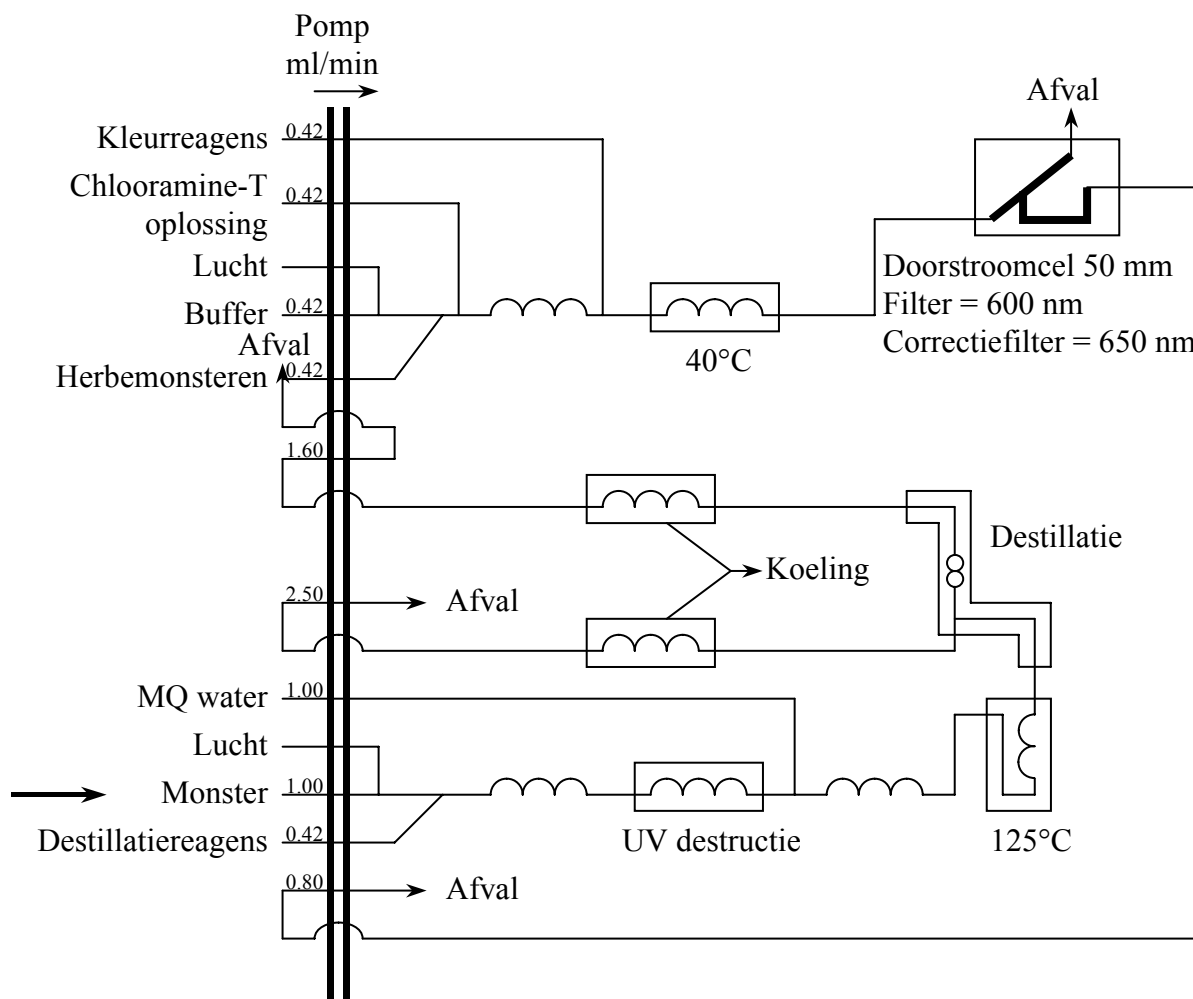
4.1.3 Een doorstroomanalysestelsel met

- een module voor de bepaling van totaal cyanide (zie figuur1), met UV-B lamp
- een autosampler, volledig omgeven door een niet lichtdoorlatend scherm.
- een fotometrische detector met een doorstroomcel, golflengtegebied van 600nm ± 10nm,
- een computer met sturing- en verwerkingssoftware

Opmerking: voor de fotometrische detectie moet een geschikte optische weglengte gebruikt worden om een minimum absorptie van 0,01 te bekomen voor een 10 µg/l cyanideoplossing. Indien het toestel geen absorptie kan meten, mag deze controle op een extern toestel uitgevoerd worden.

Gebruik zoveel mogelijk donkergekleurd laboratoriumglaswerk om ontbinding van complexe cyanide onder invloed van licht tegen te gaan.

Voorbeeld van een schematische weergave van een CN⁻-module wordt gegeven in Figuur 1. Voor de juiste instellingen zie voorschriften fabrikant.



Figuur 1: voorbeeld van een doorstroomanalysestelsel voor de fotometrische bepaling van totaal cyanide in water

4.2 Materiaal

- 4.2.1 maatkolven van 100 ml voor het aanmaken van de ijkreeks
- 4.2.2 maatkolven van 50ml en 100ml
- 4.2.3 automatische pipetten voor het aanmaken van ijkreeks, controlestandaarden en verdunnen
- 4.2.4 trechters
- 4.2.5 zwartbandfilters
- 4.2.6 donkeren glazen flesjes
- 4.2.7 bekers
- 4.2.8 loodacetaatpapier

5 REAGENTIA EN OPLOSSINGEN

5.1 Reagentia

- 5.1.1 ultra puur water: (elektrische geleidbaarheid kleiner dan $0,1 \text{ mS m}^{-1}$, equivalent met een weerstand groter dan $0,01 \text{ M}\Omega \text{ m}$ 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).

- 5.1.2 Citroenzuur, C₆H₈O₇·H₂O
- 5.1.3 Natriumhydroxide, NaOH
- 5.1.4 Kaliumwaterstofftalaat, C₈H₅KO₄
- 5.1.5 Detergensoplossing, (zie specificaties leverancier)
- 5.1.6 Chlooramine-T, C₇H₇ClNNaO₂S·3H₂O
- 5.1.7 1,3- dimethylbarbituurzuur, C₆H₈N₂O₃
- 5.1.8 Pyridine-4-carbonzuur C₆H₅NO₂
- 5.1.9 Kaliumtetracyanozinkaate, K₂Zn(CN)₄, 1000 ppm, commercieel verkrijgbaar
- 5.1.10 Kaliumthiocyanaate, KSCN
- 5.1.11 Kaliumhexacyanoferraat (III), K₃Fe(CN)₆ of commercieel verkrijgbaar
- 5.1.12 zoutzuur, HCl, 37%
- 5.1.13 Loodcarbonaat, PbCO₃
- 5.1.14 Ascorbinezuur, C₆H₈O₆

5.2 Oplossingen

- 5.2.1 Natriumhydroxide, NaOH, 2,5M
los 50 g NaOH (5.1.3) op in ± 400ml ultra puur water en leng aan tot 500 ml.
- 5.2.2 Natriumhydroxide, NaOH, 1M
los 40 g NaOH (5.1.3) op in ± 800 ml ultra puur water en leng aan tot 1000 ml.
- 5.2.3 Natriumhydroxide, NaOH, 0,01M
pipetteer 10 ml NaOH 1 M (5.2.2) in een maatkolf van 1000 ml en leng aan met ultra puur water.
- 5.2.4 Zoutzuur, HCl, 1M
leng 82,81 ml HCl_c (5.1.12) aan tot 1000ml met ultra puur water.
- 5.2.5 Destillatiereagens
los 50 g citroenzuur (5.1.2) op in ± 350 ml ultra puur water. Voeg hieraan 120 ml NaOH 2,5M (5.2.1) toe. Breng, indien nodig de pH op 3,8 met HCl 1M (5.2.4) of NaOH 1M (5.2.2) en leng aan tot 500 ml.
Deze oplossing is minstens 3 maand houdbaar indien koel bewaard bij 2-5 °C.
- 5.2.6 Bufferoplossing pH 5,2
los 2,3 g NaOH (5.1.3) en 20,5 g Kaliumwaterstofftalaat (5.1.4) op in ± 800 ml ultra puur water. Breng de pH indien nodig op 5,2 met NaOH 1M (5.2.2) of HCl 1M (5.2.4), leng aan tot 1000 ml en voeg 1 ml detergensoplossing (5.1.5) toe.
De oplossing is minstens 3 maand houdbaar indien koel bewaard bij 2-5 °C.
- 5.2.7 Chloramine-T-oplossing
los 2 g chlooramine-T (5.1.6) op in ± 800 ml ultra puur water en leng aan tot 1000 ml.
- 5.2.8 Kleurreagens
los 7g NaOH (5.1.3) op in ± 800 ml ultra puur water en los hierin 16,8g 1,3-dimethylbarbituurzuur (5.1.7) en 13,6 g pyridine-4-carbonzuur (5.1.8) op. Breng de pH indien nodig op 5,2 met NaOH 1M (5.2.2) of HCl 1M (5.2.4) en leng aan tot 1000 ml. Plaats de oplossing ± 15 min. in een ultrasoonbad, of meng goed gedurende 1 u bij 30 °C (vb.op een roerplaat). Indien niet alles is opgelost, filtreer de oplossing over een vouwfilter.
De oplossing is minstens 3 maand houdbaar indien koel bewaard bij 2-5 °C.

- 5.2.9 Standaardthiocyanaatopl. $c(\text{CN}^-)=100\text{mg/l}$
 Los in een maatkolf $0,373 \pm 0,001$ g kaliumthiocyanaat KSCN (5.1.10) op in $0,01\text{M}$ NaOH (5.2.3) en leng aan tot 1000 ml.
 Deze oplossing is minstens 2 maand houdbaar indien bewaard bij $2-5^\circ\text{C}$.
- 5.2.10 Verdunde standaardcyanideopl. (10mg/l)
 pipetteer 1 ml $\text{K}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ oplossing (1000mg/l) (5.1.9) in een maatkolf van 100ml en leng aan met $0,01\text{M}$ NaOH (5.2.3).
 Deze oplossing is 1 week houdbaar bij kamertemperatuur.
- 5.2.11 Ijkstandaarden:
 Het normale ijkgebied gaat van 10 tot 100 $\mu\text{g/l}$. Bereid minstens 5 standaarden, gelijk verdeeld over het werkgebied, zoals aangegeven in de tabel.
 Vertrek van een verdunde standaardcyanideopl. $\text{K}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ 1mg/l , bekomen door 10 ml van de verdunde standaardcyanideopl. (5.2.10) aan te lengen met $0,01\text{M}$ NaOH (5.2.3) tot 100ml .

De ijkstandaarden zijn 2 dagen houdbaar bij $2-5^\circ\text{C}$.

ml verdunde standaardopl. 1 mg /l aanlengen met 0,01M NaOH tot 100 ml	Concentratie cyanide in $\mu\text{g/l}$
1	10
3	30
5	50
6	60
8	80
10	100

- 5.2.12 Kaliumhexacyanoferraat(III) standaardoplossing (CN) = 10 mg/l
 Los $21,1 \pm 0,01$ mg kaliumhexacyanoferraat(III) (5.1.11) op in NaOH $0,01\text{M}$ (5.2.3) en leng aan tot 1000 ml. Deze oplossing is minstens 2 maand houdbaar indien bewaard bij $2-5^\circ\text{C}$.
- 5.2.13 Spoeloplossing
 los 2 ml detergensoplossing (5.1.5) op in 1000 ml ultra puur water of volgens voorschriften fabrikant.

6 PROCEDURE

6.1 Monstervoorbereiding

Indien nodig dient men het watermonster te filtreren (zie §3).
 Het monster met NaOH op $\text{pH}>12$ brengen en van het licht afschermen (zie §3 en WAC/I/A010).
 Test op aanwezigheid van interferenties en behandel indien nodig.

6.2 Meten

6.2.1 Opstarten van het toestel

Het opstarten gebeurt volgens voorschrift van de fabrikant.

Pomp eerst ultra puur water door het systeem.

Laat de basislijn stabiliseren en stel het instrument op nul.

Meet de absorptantie van de basislijn met ultra puur water. Nadien hetzelfde herhalen met de reagentia en noteer het verschil in absorptantie. Dit mag niet hoger zijn dan 0,003/cm weglengte. Vervang het water of de reagentia indien nodig.

Opmerking: Indien het toestel geen absorptantie kan meten, mag deze controle op een extern toestel uitgevoerd worden.

Opmerking: De blanco controle van de reagentia is optioneel.

6.2.2 Starten van de meting

Minimum absorptantie

Meet een cyanide standaardoplossing met een concentratie van 50 µg/l.

Deze produceert een absorptantie van minstens 0,027/cm weglengte.

Opmerking: De minimum absorptantie dient gecontroleerd te worden, echter de gebruikte concentratie en de toegepaste procedure kan afwijken t.o.v. bovenstaande procedure.

Kalibratie

Kies het werkgebied en bereid de kalibratieoplossingen.

Kalibreer door achtereenvolgens de kalibratieoplossingen en de blanco-oplossing te meten.

Stel het instrument voor de kalibratie op nul indien dit volgens de handleiding van de fabrikant noodzakelijk is.

Bepaal de gemeten waarden van de gebruikte kalibratieoplossingen, waarbij de handleiding van de fabrikant wordt gevolgd, zolang als deze niet in tegenspraak zijn met de specificaties van deze norm.

De werkomstandigheden voor de kalibratie en de metingen van de monsters zijn hetzelfde. De grootte van het meetsignaal is evenredig met de massaconcentratie cyanide. Stel de regressielijn op voor de verkregen meetreeksen.

Aan de volgende vergelijking wordt voldaan:

$$y = b * \rho_N + a$$

Formule 1

waarin:

y gemeten waarde in termen van instrumentgebonden eenheden (vb. piekhoogte in mm of mV);

b de helling van de kalibratiefunctie, in instrumentgebonden eenheden, l/mg;

ρ_N de massaconcentratie, in mg/l CN^- ;
 a het snijpunt met de X-as van de kalibratiefunctie, in termen van instrumentgebonden eenheden.

Monstermeting

Analyseer de monsters, voorbehandeld volgens §6.1, op dezelfde manier als de kalibratieoplossingen.

Indien de te bepalen massaconcentraties groter zijn dan het meetbereik van het gekozen werkgebied, verdun dan het monster.

Controleer de geldigheid van de kalibratiefuncties in het werkgebied na elke reeks monsters, maar op zijn laatst na de meting van 10 tot 20 monsters, met een kalibratieoplossing elk voor de onderste en bovenste éénderde van het werkgebied.
 Hercalibreer indien nodig.

Controlestandaardoplossingen

Bereid 3 controle oplossingen: leng 1 ml standaard CN^- oplossing 10 mg/l (5.2.10), 1 ml standaard SCN^- oplossing (100 mg/l) (5.2.9) en 1 ml kaliumhexacyanoferraat(III) oplossing (10 mg/l) (5.2.12) met NaOH 0,01M (5.2.3) aan tot 100 ml.

- Oplossing A = cyanide controleoplossing: 100 $\mu\text{g/l CN}^-$
- Oplossing B = hexacyanoferraat(III) controleoplossing: 100 $\mu\text{g/l CN}^-$
- Oplossing C = SCN^- controleoplossing: 1000 $\mu\text{g/l CN}^-$

Meet het cyanide gehalte van de 3 controleoplossingen en bepaal de rendementen η .

$$\eta \text{ (hexacyanoferraat(III)) in \%} = (\text{conc oplossing B} / \text{conc oplossing A}) * 100$$

$$\eta \text{ (SCN) in \%} = (\text{conc oplossing C} / \text{conc oplossing A}) * 10$$

Het systeem voldoet als $\eta \text{ (hexacyanoferraat(III))} \geq 85 \%$ en $\eta \text{ (SCN)} < 1 \%$. Als de UV-destructie niet voldoet is dit af te leiden in een te laag rendement van hexacyanoferraat(III).

7 BEREKENING

Bepaal de massaconcentratie in de meetoplossing met de gemeten waarde verkregen zoals beschreven in §6.2.2 (monstermeting).

Gebruik voor de bepaling de juiste functie. Extrapoler niet buiten het gekozen werkgebied.

Bereken ρ_N met formule 2:

Formule 2

$$\rho_N = \frac{y - a}{b}$$

waarin:

ρ_N is de massaconcentratie, in mg/l

y gemeten waarde in termen van instrumentgebonden eenheden (vb. piekhoogte in mm of mV);

b de helling van de kalibratiefunctie, in instrumentgebonden eenheden, l/mg;

a het snijpunt met de X-as van de kalibratiefunctie, in termen van instrumentgebonden eenheden.

8 REFERENTIES

NBN EN ISO 14403: 2002 Waterkwaliteit - Bepaling van het totale gehalte aan cyanide en het gehalte aan vrij cyanide met behulp van continue doorstroomanalyse