

FOTOMETRISCHE BEPALING VAN HET VRIJE CYANIDE GEHALTE MET EEN DOORSTROOMANALYSESYSTEEM

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure vervangt de procedure CMA/2/I/C.2.3 van juli 2005.

De beschreven methode laat toe het gehalte aan vrije cyanide in waterige oplossingen te bepalen met behulp van een continue doorstroomanalyse systeem.

Deze methode is van toepassing voor water met cyanidegehalten vanaf 1 µg/l, uitgedrukt als cyanide-ion en voor bodem, slib en vaste (afval)stoffen met cyanidegehalten vanaf 0,05 mg/kg, uitgedrukt als cyanide-ion. Het meetbereik gaat van 5-100 µg/l. Bij hogere concentraties dient een geschikte verdunning te worden toegepast.

2 PRINCIPE

De bepaling van vrije cyanide gebeurt in afwezigheid van UV-licht. Voor de destillatie wordt aan de monsterstroom een zinksulfaatoplossing toegevoegd, waardoor aanwezige ijzercyaniden neerslaan als zinkcyanoferraatcomplex zodat de bepaling van deze ijzercyaniden wordt 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 isonicotinezuur en 1,3-dimethylbarbituurzuur tot een lichtblauwe kleurstof. De extinctie, gemeten bij 600nm, is een maat voor de hoeveelheid cyanide.

3 DEFINITIES

3.1 ISO Definitie

Totaal cyaniden: de som van sommige organisch gebonden cyaniden, vrije cyanide ionen, complexe verbindingen, en het in enkelvoudig metaalcyanide gebonden cyanide, met uitzondering van de cobaltcomplex gebonden cyaniden en de thiocynaationen.

Vrije cyaniden (of makkelijk vrijzetbare cyaniden): de som van de cyanide-ionen en het in enkelvoudig metaalcyanide gebonden cyanide zoals bepaald volgens de ISO standaard.

3.2 Achtergrondinformatie

Indeling naar chemische binding

De verschillende cyaniden kunnen ingedeeld worden in de enkelvoudige cyaniden en de complexe of gebonden cyaniden.

Enkelvoudige cyaniden: alle cyanide componenten welke dissociëren in water in een kation en het cyanide ion. Analytisch gezien gedragen de enkelvoudige cyaniden zich in oplossingen als vrije cyaniden.

De enkelvoudige cyaniden kunnen voorgesteld worden als $A(CN)_x$ of $M(CN)_x$ waarbij A een alkali- of aardalkalimetaal is en M een metaal is. In oplossingen van enkelvoudige cyaniden is de CN-groep aanwezig als het CN^- ion of als moleculair HCN. Enkelvoudige cyaniden zoals CuCN en AgCN zijn slecht oplosbaar in water. In een NH_3 oplossing bezitten deze cyaniden een hogere oplosbaarheid en in de aanwezigheid van alkali cyaniden vormen ze oplosbare complexe metaal cyaniden.

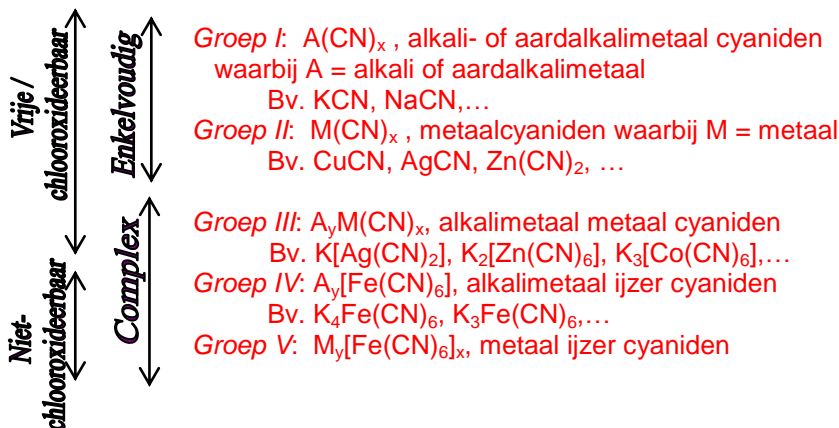
Complexe cyaniden: alle cyanide componenten welke dissociëren in water in een kation en een anion bestaande uit twee of meerdere species of atomen, waaronder het cyanide ion. Complexe cyanide anionen zullen verder dissociëren.

De complexe cyaniden kunnen voorgesteld worden als $A_yM(CN)_x$ en $M_y[Fe(CN)_6]_x$ waarbij A een alkalimetaal is en M een zwaar metaal (Ag, Zn, Co, Fe^{2+} , Fe^{3+} , ...). De alkalimetaal metaal cyanide

complexen zijn wateroplosbaar en dissociëren initieel in het radicaal $M(CN)_x^{y-}$ om uiteindelijk het CN⁻ ion vrij te stellen. De metaal ijzer cyanide complexen zijn enkel oplosbaar in basische oplossingen.

Indeling naar chemische formule

In de praktijk worden de anorganische cyaniden ingedeeld in 5 groepen:



Groep I: wateroplosbaar; kwantitatief oxideerbaar; eenvoudige ontsluiting en te bepalen onder de vrije cyaniden, enkelvoudige cyaniden

Groep II: slecht wateroplosbaar; oplosbaar in zuren en basen; oxideren langzaam en in een overmaat hypochloriet, enkelvoudige cyaniden

Groep III: wateroplosbaar; oxideren langzaam in overmaat hypochloriet, complexe cyaniden

Groep IV: wateroplosbaar; oxideren niet; complexe ijzer cyaniden

Groep V: niet wateroplosbaar; enkel oplosbaar in basen; oxideren niet; complexe ijzer cyaniden

Indeling naar analytische bepalingsmethode

Totaal cyaniden: de som van alle anorganische cyaniden (groepen I tot en met V) met uitzondering van de cobaltcomplex gebonden cyaniden en de thiocynaationen. Omwille van de katalytische decompositie van cyaniden in aanwezigheid van cobalt bij hoge temperaturen en in een zuur milieu, zullen cobalt cyanidecomplexen slechts gedeeltelijk bijdragen bij de bepaling van het totale cyanide gehalte. CMA methode: CMA/2/I/C2.1 en CMA/2/I/C2.2.

Vrije cyaniden (of makkelijk vrijzetbare cyaniden of zwak zuur dissocieerbare cyaniden): de anorganische cyaniden bestaande uit de som van de vrije cyanide-ionen en het in enkelvoudig metaalcyanide gebonden cyanide (groep I, II en III met uitzondering van de cobaltcomplexen gebonden cyaniden en de thiocynaationen). CMA methode: CMA/2/I/C2.3.

Chlooroxideerbare cyaniden: alle cyanidevormen die geoxideerd worden door toevoeging van hypochloriet (groep I, II en III met uitzondering van de cobaltcomplexen gebonden cyaniden en de thiocynaationen). Analytisch gezien worden de chlooroxideerbare cyaniden gelijkgesteld aan de vrije cyaniden. CMA methode: CMA/2/I/C2.3.

Niet-chlooroxideerbare cyaniden: de cyanide vormen die niet geoxideerd worden door toevoeging van hypochloriet (groep IV en V i.e. ferro- en ferricyaniden). Analytisch gezien worden de niet-chlooroxideerbare cyaniden berekend uit het verschil tussen de totaal cyaniden en de vrije cyaniden.

De bodemsaneringsnorm (BSN) voor cyanides in grondwater geldt voor de som van de vrije en niet-chlooroxideerbare cyanide, waarbij:

- vrije cyanides = anorganisch gebonden cyanides bestaande uit de som van de gehalten aan vrije cyanide-ionen en het in enkelvoudig metaalcyanide gebonden cyanides;
- niet-chlooroxideerbare cyanides = som van de alkalimetaal-ijzer-cyanides (K₄Fe(CN)₆) en de metaal-ijzer-cyanides (Fe₄(Fe(CN)₆))

Voor het toetsen aan de BSN in grondwater wordt het totale cyanide gehalte bepaald.

4 MONSTERBEHANDELING

Het watermonster wordt met NaOH op pH>12 gebracht, en in het donker bewaard. Ook tijdens de meting dienen de nodige voorzorgen hieromtrent genomen te worden om ontbinding van complexe cyanides tegen te gaan.

5 INTERFERENTIES

5.1 Interferenties door sulfide

Sulfidenconcentraties > 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 sulfides aantoont (kleurverandering), behandel dan 25 ml watermonster meer dan nodig met loodcarbonaat in poedervorm, ter vorming van loodsulfide. Herhaal deze handeling tot een druppel van het behandelde watermonster geen verkleuring meer geeft van het loodacetaatpapier. Filtreer vervolgens over zwartbandfilter in een beker en meet het filtraat.

Vermijdt een hoge overmaat aan lood en een lange contacttijd om zo weinig mogelijk CN te verliezen door complexatie of occlusie.

5.2 Andere interferenties

- Hoge zoutconcentraties kunnen de destillatie-eenheid aantasten (zoutvorming) of zelfs verstopen. Monsters met hoge zoutconcentraties dienen daarom steeds vooraf verdund te worden.
- Zwevende deeltjes in het watermonster kunnen leiden tot verstopping van de naald of slangen en kunnen bovendien de fotometrische eindbepaling interfereren. Filtratie is hier noodzakelijk.
- Thiocyanaten kunnen leiden tot een licht positieve interferentie (zie ook paragraaf 8).

6 APPARATUUR EN MATERIAAL

6.1 een doorstroomanalysesysteem met:

- een module voor de bepaling van cyanide (zie figuur1), borosilicaatglas
- een autosampler, volledig omgeven door een niet lichtdoorlatend scherm
- een fotometer met:
 - meetfilter van 600nm
 - correctiefilter van 650nm
- een computer met sturing- en verwerkingssoftware

6.2 erlenmeyers (250 ml)

6.3 maatkolven (100 ml 50 ml)

6.4 pH-meter

6.5 zwartbandfilters

6.6 trechter

6.7 donkere glazen flesjes

6.8 loodacetaatpapier

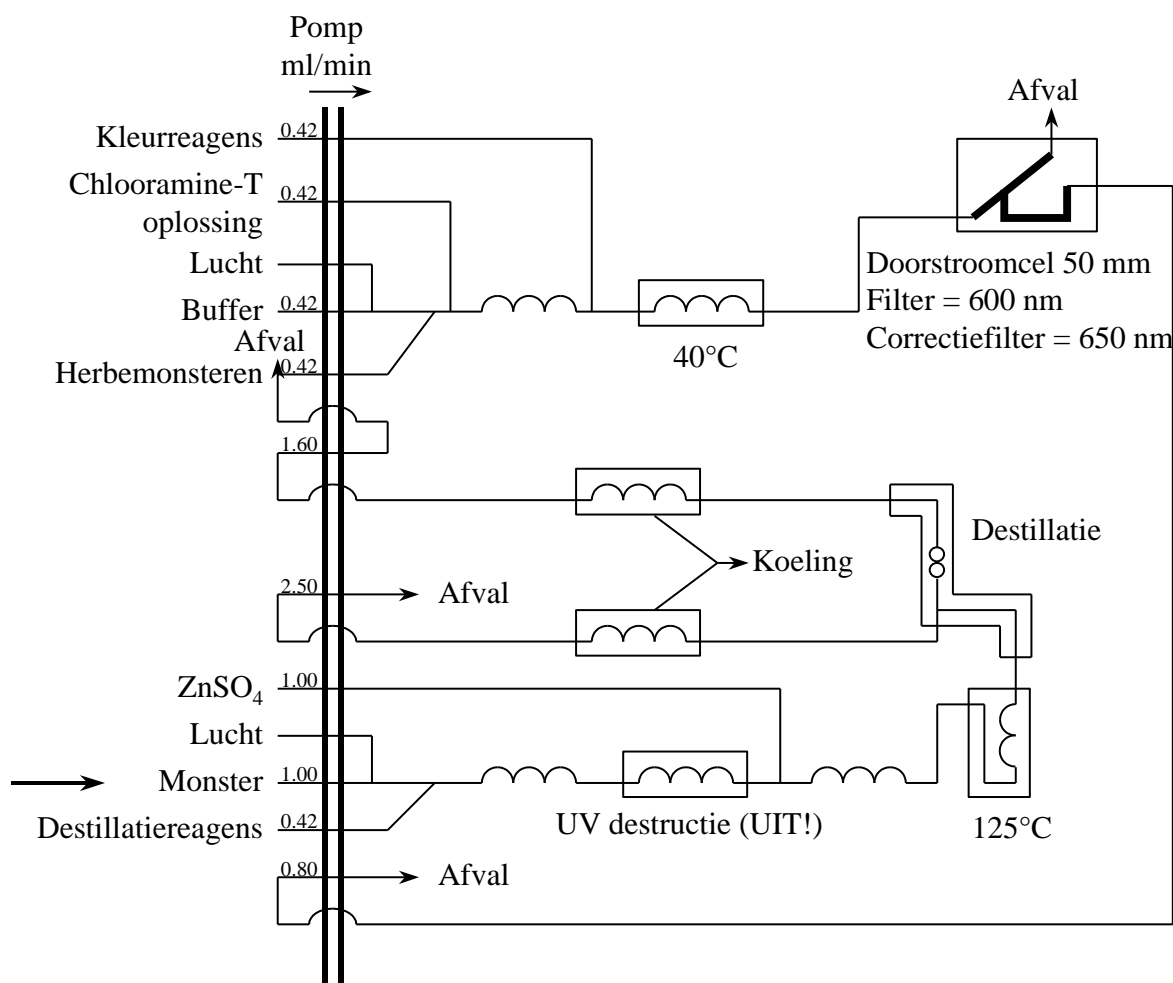
6.9 bekers

6.10 eppendorfpipet (100-1000 µl)

6.11 schudapparaat: met een horizontale schudbeweging van minstens 100 slagen per minuut

Gebruik zoveel mogelijk donkergekleurd laboratoriumglaswerk om ontbinding van niet-chlooroxydeerbare cyaniden onder invloed van licht tegen te gaan.

Een schematische weergave van de CN-module wordt gegeven in Figuur 1.



Figuur 1: Schematische weergave van de CN-module

7 REAGENTIA EN OPLOSSINGEN

Gebruik alleen reagentia van een analytisch zuivere kwaliteit en ultra puur water.

- 7.1 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 $0,18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ (doorgaans door leveranciers uitgedrukt als $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$).
- 7.2 destillatiereagens
- los 50 g citroenzuur op in $\pm 350 \text{ ml}$ ultra puur water. Voeg hieraan 120 ml NaOH 2.5M toe. Breng, indien nodig de pH op 3,8 met HCl (1M) of NaOH (1M) en leng aan tot 500 ml. Deze oplossing is minstens 1 maand houdbaar indien bewaard in het donker en bij 4°C .
- 7.3 bufferoplossing pH 5,2
- los 2,3 g NaOH en 20,5 g KHfalaat op in $\pm 800 \text{ ml}$ ultra puur water. Breng de pH indien nodig op 5,2 met NaOH (1M) of HCl (1M), leng aan tot 1000 ml en voeg 1 ml Brij 35 (30%) toe. De oplossing is minstens 1 maand houdbaar indien bewaard in het donker en bij 4°C .
- 7.4 chloramine-T-oplossing
- los 2 g op in $\pm 800 \text{ ml}$ ultra puur water en leng aan tot 1000 ml. Deze oplossing is minstens 1 maand houdbaar indien bewaard in het donker en bij 4°C .
- 7.5 kleurreagens
- los 7 g NaOH op in $\pm 800 \text{ ml}$ ultra puur water en los hierin 16,8 g 1,3-dimethylbarbituurzuur en 13,6 g iso-nicotinezuur (Merck) op. Plaats de oplossing $\pm 15 \text{ min.}$ in een ultrasoonbad om

volledig op te lossen. Breng de pH indien nodig op 5,2 met NaOH (1M) of HCl (1M) en leng aan tot 1000 ml. Deze oplossing is minstens 1 maand houdbaar indien bewaard bij 4°C en in het donker. Voor iso-nicotinezuur dient het Merck product gebruikt te worden.

- 7.6 zinksulfaatoplossing
- los 10,0 g zinksulfaatheptahydraat, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, op in 750 ml ultra puur water, meng en vul aan tot 1000 ml met ultra puur water. Deze oplossing is minstens 1 jaar houdbaar.
- 7.7 NaOH 1M
- los 40g NaOH op in 1000 ml
- 7.8 NaOH 0,01M
- pipetteer 10 ml van bovenstaande oplossing in een maatkolf van 1000 ml en leng aan tot 1000 ml.
- 7.9 HCl 1M
- leng 82,81 ml HCl (37%) aan tot 1000 ml met ultra puur water.
- 7.10 kaliumtetracyanozinkaatoplossing $K_2Zn(CN)_4$, $c(CN) = 1000$ mg/l commercieel verkrijgbaar
- 7.11 standaardthiocyanaatoplossing $c(CN)=100$ mg/l:
- los in een maatkolf 0,373 g kaliumthiocyanaat KSCN op in 0,01M NaOH en leng met 0,01M NaOH aan tot 1 l. Deze oplossing is minstens 3 maand houdbaar indien bewaard bij 4°C.
- 7.12 kaliumhexacyanoferraat(III)oplossing $c(CN)=1000$ mg/l commercieel verkrijgbaar
- 7.13 verdunde standaardcyanideoplossing (10mg/l):
- pipetteer 0,5 ml $K_2Zn(CN)_4$ -oplossing (1000 mg/l) in een maatkolf van 50 ml en leng aan met 0,01M NaOH.
- 7.14 werkstandaarden:
- het normale ijkgebied gaat van 5 tot 100 $\mu\text{g/l}$. Bereid de standaarden op analoge wijze als aangegeven in de tabel, uitgaande van de verdunde standaardcyanideopl. $K_2Zn(CN)_4$ 10 mg/l, en aan te lengen met 0,01M NaOH tot 100 ml. De werkstandaarden dienen dagelijks vers aangemaakt te worden.

Standaard ($\mu\text{g/l}$)	Volume (μl) 10 mg/l CN
0	0
5	50
10	100
20	200
40	400
60	600
80	800
100	1000

- 7.15 CN controlestandaard I
- uitgaande van de kaliumhexacyanoferraat(III)opl. $c(CN) = 100$ mg/l wordt er door verdunnen een controlestandaard aangemaakt. 500 μl wordt aangelengd tot 50 ml met 0,01M NaOH. Van de bekomen oplossing wordt 500 μl aangelengd tot 50 ml. De eindoplossing heeft een concentratie van 100 $\mu\text{g/l}$ CN. Bereid dagelijks vers.
- 7.16 CN controlestandaard II
- uitgaande van een standaard thiocyanaatoplossing $c(CN) = 100$ mg/l wordt er door verdunnen een controlestandaard aangemaakt. 1000 μl wordt aangelengd tot 100 ml met 0,01M NaOH. De bekomen oplossing heeft een concentratie van 1 mg/l. Bereid dagelijks vers uitgaande van de stockoplossing.

8 ANALYSEPROCEDURE

8.1 Voorbehandeling van de monsters

- Voor watermonsters: indien nodig dient men het watermonster te filtreren (zie paragraaf 4)

- Voor vaste monsters: weeg 10 g van het oorspronkelijk monster af in een erlenmeyer. Voeg hieraan 100 ml NaOH 1M toe, afgeschermd van licht en schud gedurende 16 uur. Filtreer vervolgens over een zwartbandfilter en bewaar in donkere glazen flesjes.

8.2 Opstarten van het toestel

- Het opstarten gebeurt volgens voorschrift van de fabrikant, vergeet niet het koelsysteem, water- en destillatiebad aan te zetten.
- Laat het systeem spoelen met ultra puur water en vervolgens met reagentia tot de basislijn stabiel is (± 40 min.). Indien de basislijn gedurende lange tijd blijft dalen of stijgen, kan best gereinigd worden (zie paragraaf 8.5).
- Pas de hoogte van de basislijn aan zodat de achtergrond intensiteit onder 5% van de maximale intensiteit blijft.
- Controleer het systeem op onregelmatigheden in de doorstroming. De vloeistofstroom moet aan een constante snelheid lopen en de afstand tussen de luchtbelletjes moet vrij constant zijn.
- Indien hieraan niet voldaan is, kan best gereinigd worden. Als geen of te weinig vloeimiddel (brij 35) is toegevoegd bekomt men meestal geen regelmatige doorstroming. In het destructiegedeelte van de opstelling mag echter geen vloeimiddel gebruikt worden. Door de aanzienlijke lengte van dit gedeelte en door de opwarming bij de destructie kan het gebeuren dat de stroom met stoten verloopt. Hieraan kan verholpen worden door te reinigen, te spoelen met water en vervolgens met reagentia. Het kan nuttig zijn om het luchtkanaal voor de generatie van de luchtbelletjes gedurende het spoelen met reagentia dicht te knijpen met een klem tot het UV-destructiesysteem zich volledig heeft gevuld met vloeistof. Vervolgens de pomp afzetten, na ± 1 min. terug opzetten en de klem weer openen.

8.3 Starten van de meting

- Als de basislijn stabiel is, kan met de meting gestart worden. De basislijn kan als stabiel worden beschouwd als er geen stijgende of dalende trend en geen onregelmatigheden merkbaar zijn.
- Stel de piekhoogte in door de hoogste standaard (= tracer) 3 maal te meten. Indien nodig wordt de gain van de recorder ingesteld zodat de piekhoogte van de tracer ongeveer 90% van het maximum bedraagt.
- Eerst worden de standaarden en de controlemonsters gemeten, dan de monsters. Er kan meerdere uren gemeten worden met dezelfde kalibratie op voorwaarde dat driftcorrectie wordt toegepast of regelmatig een controlemonster gemeten wordt.
- Op regelmatige tijdstippen wordt er een drift gemeten. Dit is een standaardoplossing die het mogelijk maakt om te corrigeren voor signaaldrift. Samen met de drift wordt er een wash gemeten. Die wordt gebruikt voor basislijndrift. Het programma geeft de mogelijkheid om automatisch een drift en wash te meten na een bepaald aantal monsters (doorgaans 10). Als drift wordt een standaard genomen met vrij hoge concentratie (meestal 80 $\mu\text{g/l}$).
- De driftcorrectie wordt opgevolgd in functie van de tijd.

8.4 Afleggen van het toestel

- Na het beëindigen van de meting wordt het destillatiebad uitgezet, het systeem gespoeld en vervolgens uitgeschakeld volgens voorschriften van de fabrikant.
- Zorg ervoor dat de temperatuur van het destillatiebad voldoende gedaald is vooraleer het hele systeem af te zetten.

8.5 Reinigingsprocedure

- Het systeem wordt (bij goed functioneren) wekelijks gespoeld teneinde eventueel aanwezige verontreinigingen te verwijderen: eerst wordt gedurende 15 min. gespoeld met verdund NaOH,

vervolgens met verdund HCl en als laatste met ultra puur water gedurende 30 min (volgens specificaties leverancier).

- Deze procedure is ook aangewezen in geval van problemen met basislijnstabilisatie of indien het toestel gedurende lange tijd niet meer werd gebruikt.

9 CONTROLE ANALYSEN

De controlestandaarden I en II worden onmiddellijk na de ijking gemeten. Controleer hiermee de goede werking van het toestel.

Het systeem voldoet voor de meting van vrije CN, als het bepalingrendement van de controlestandaard I (hexacya-noferraat(III)) ten hoogste 5% is.

Het bepalingrendement van controlestandaard II (thiocyanaatoplossing) mag niet meer dan 1 % bedragen.

De waarde van de drift mag niet meer dan 10% afwijken. Metingen van onbekenden gelegen tussen 2 geldige metingen van driften mogen gerapporteerd worden.

Voor elke reeks monsters van hetzelfde type wordt minstens één monster in 2-voud ingezet, éénmaal zonder en éénmaal met spike (40 µg/l). De recovery van de spike dient meer dan 80% te bedragen. Indien de spike niet of te laag wordt teruggevonden dient men het staal te verdunnen totdat de spike voor meer dan 80% wordt teruggevonden.

Bij de uitloging van de monsters in een 1M NaOH oplossing, kan de uitloogoplossing te geconcentreerd zijn om onverdund te analyseren met de SFA (onderdrukking van het signaal). Een 10-voudige verdunning volstaat voor de meeste analysemonsters. Indien lagere detectielimieten dienen bekomen te worden kan de verdunningsfactor verlaagd worden mits de recovery spike meer dan 80% bedraagt.

De blanco waarden mogen niet hoger zijn dan 2 µg/l.

De ijkcurve moet een correlatiecoëfficiënt van minstens 0,999 hebben, zoniet wordt er herijkt.

10 BEREKENINGEN

De berekeningen worden door het toestel zelf uitgevoerd. Er wordt gecorrigeerd voor signaal- en basislijndrift.

De toegepaste verdunningsfactoren dienen te worden ingegeven, ofwel dient de bekomen concentratie vermenigvuldigd te worden met de verdunningsfactor.

10.1 Vloeistoffen

$$c(\text{CN})_{\text{vl}} = c_v \times f$$

waarbij:

$c(\text{CN})_{\text{vl}}$ cyanideconcentratie van het monster in µg/l

f verdunningsfactor

c_v cyanideconcentratie in µg/l van het verdunde monster aan de hand van de kalibratielij

10.2 Vaste stoffen

$$c(\text{CN})_v = c(\text{CN})_{\text{vl}} \times \frac{V + \left[\frac{100 - DS}{100} \times m \right]}{1000 \times m} \times \frac{100}{DS}$$

waarbij:	
$c(\text{CN})_v$	cyanideconcentratie in mg/kg D.S.
$c(\text{CN})_{vi}$	cyanideconcentratie van het onverdunde eluaat in $\mu\text{g/l}$
V	volume toegevoegd NaOH 1M (100ml)
m	afgewogen hoeveelheid monster in g
DS	gehalte droge stof in %

11 VEILIGHEID

Kaliumtetracyanozinkaat, $\text{K}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$, Kaliumhexacyanoferraat(III), $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$

- zeer giftig
- contact met de huid en inhalatie vermijden
- steeds werken met handschoenen aan en reacties uitvoeren in trekkast
- oplossingen goed afgesloten bewaren in afwezigheid van zuren

Chloorcyaan ClCN

- uiterst giftig
- contact met de huid en inhalatie vermijden
- steeds werken met handschoenen aan en reacties uitvoeren in trekkast

12 REFERENTIES

- EN ISO 14403:2002 Water quality - Determination of total cyanide and free cyanide by flow analysis.
- Skalar, 1995, The Sanplus Segmented Flow Analyzer, water analysis, CN (low power UV digestion).
- ISO 5667-3:2003 Water quality – Sampling – Part 3: Guidance on the preservation and handling of samples.
- C. Vanhoof, K. Duysens en K. Tirez, *Bepaling van cyaniden: evaluatie proefronde*, VITO rapport 2002/MIM/R/11.