

Vrije cyanide met behulp van continue doorstroomanalyse

1 TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure vervangt de procedure CMA/2/I/C.2.3 van december 2012.

Deze procedure beschrijft de bepaling van vrij cyanide in water (bijvoorbeeld grond-, drink-, oppervlakte- en afvalwater) met behulp van continue doorstroomanalyse methode.

Het meetbereik van deze methode gaat van 10-100 µg/l. Bij hogere concentraties dient een geschikte verdunning te worden toegepast.

Voor de bepaling van vrije cyanide in bodem en vaste/pasteuze afvalstoffen wordt een rapporteergrens van 1 mg/kg ds gehanteerd.

De procedure zoals beschreven in **NBN EN ISO 14403-2:2012** is van toepassing mits volgende aanvullingen.

2 AANVULLINGEN BIJ NBN EN ISO 14403-2:2012

- §3 Termen en definities
 - De definities zoals beschreven in paragraaf 3 van deze CMA methode worden weerhouden.
- **§4 Behandeling van interferenties**
 - Niet van toepassing voor grondwater en eluaten.
 - Mogelijke aanwezigheid van sulfiden kan gecontroleerd worden met loodacetaatpapier of afgeleid worden uit de visuele weergave van de cyanide piek (ontdubbeling piek). Indien positief, dienen de nodige verdunningen te worden ingezet om interferentie te elimineren.
- §6 Reagentia
 - Andere reagentia en/of concentraties kunnen worden gebruikt mits deze voldoen voor deze toepassing.
- **§7.1.8** Verwarmbad, instelbaar bij een welbepaalde temperatuur ($\pm 1^\circ\text{C}$) in de range van 37 tot 40°C.
- §7.2 Doorstroomanalyzesysteem voor gasdiffusiemethode
 - Niet van toepassing
- **§8** Monstervoorbereiding
 - Voor de conservering en behandeling van watermonsters worden gegeven in CMA/1/B.
 - Extractie van 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.

Opmerking: Bij zeer natte monsters mag meer monster ingenomen worden met een maximum overeenkomstig met 10 g droge stof.

- Controle met KI-zetmeel papier (test op aanwezigheid oxiderende stoffen) bij aankomst in labo. Indien positief, analyse binnen 24 uur vereist.
- ~~§8.2 Behandeling van interferenties~~
 - ~~Niet van toepassing voor grondwater en eluaten.~~
 - ~~Mogelijke aanwezigheid van sulfiden kan gecontroleerd worden met loodacetaatpapier of afgeleid worden uit de visuele weergave van de cyanide piek (ontdubbeling piek). Indien positief, dienen de nodige verdunningen te worden ingezet om interferentie te elimineren.~~
- §9.2 Reagentia blanco meting

- De blanco controle van de reagentia is optioneel.
- §9.3 Controle doorstroomsysteem
 - §9.3.1 Minimum absorptantie: De minimum absorptantie dient gecontroleerd te worden, echter de gebruikte concentratie en de toegepaste procedure kan afwijken t.o.v. de beschreven ISO procedure.
 - §9.3.2 Standaard oplossingen: andere relevante concentratieniveaus mogen gebruikt worden.
 - §9.3.2 Terugvindingsgraad: de terugvindingsgraad van hexacyanoferraat moet $\leq 5\%$ zijn.

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:

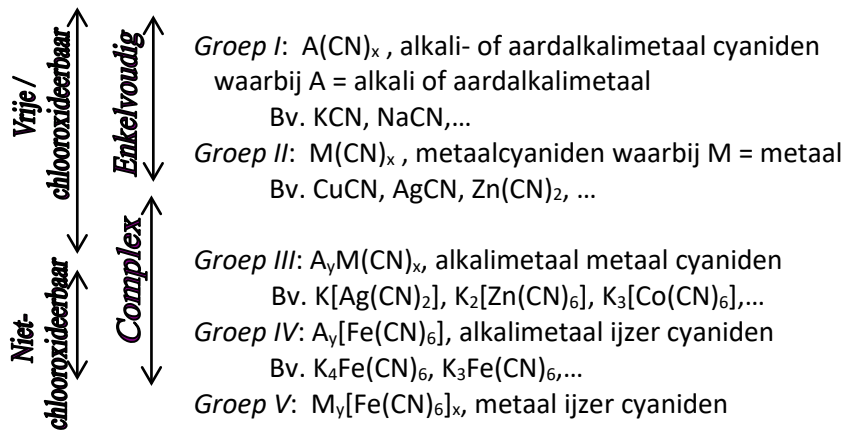
Groep I: wateroplosbaar; kwantitatief oxideerbaar; eenvoudige ontsluiting en te bepalen onder de vrije cyaniden, enkelvoudige cyaniden

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 bepalingmethode

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 dissocierbare 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 ($K_4Fe(CN)_6$) en de metaal-ijzer-cyanides ($Fe_4(Fe(CN)_6)$)

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

4 REFERENTIES

- **NBN EN ISO 14403-2:2012** Water quality – Determination of total cyanide and free cyanide by continuous flow analysis (ISO 14403-2:2012).