



Bepaling van cyaniden: evaluatie proefronde

Studie uitgevoerd in opdracht van OVAM
Referentie: 2002/MIM/R/11
Maart 2002

Bepaling van cyaniden: evaluatie proefronde

VITO
Boeretang 200
2400 MOL
Belgium
BTW No: BE0244.195.916
vito@vito.be – www.vito.be
IBAN BE34 3751 1173 5490 BBRUBEBB

Chris Vanhoof
Researcher
014/ 33 50 38 / christine.vanhoof@vito.be

AUTEURS

Chris Vanhoof, VITO
Karlien Duysens, VITO
Kristof Tirez, VITO

SAMENVATTING

De doelstellingen van deze proefronde zijn tweërlei namelijk een beter inzicht verkrijgen in de problemen die bij de cyanide bepaling kunnen optreden en een wetenschappelijke ondersteuning geven aan de participerende laboratoria.

In het kader van de erkenningen van de laboratoria dienen voor de parameterpakketten A, C, E en M verschillende cyanideverbindingen bepaald te worden. Het parameterpakket A (Percolaat- en peilputwaterparameters: anorganisch), C (Afvalstoffensamenstelling: anorganisch) en E (Gevaarlijke stoffen: anorganisch) vereisen de bepaling van het totaal cyanide gehalte in vaste stoffen en in watermonsters. Het parameterpakket M (Bodem: parameters op bodem en grondwater) vereist de bepaling van de vrije en niet-chlooroxideerbare cyaniden op de bodemmonsters en de bepaling van de totale cyaniden (som van vrije en niet-chlooroxideerbare cyaniden) op het grondwater. In dit rapport wordt een nadere toelichting gegeven over de verschillende cyanideverbindingen en de verschillende analytische bepalingsmethoden welke beschreven zijn in normen en de literatuur.

Aanvullend wordt een beschrijving gegeven van de kritische factoren die optreden bij de cyanidebepaling. In het Vito laboratorium werden rendementbepalingen en een stabiliteitsstudie uitgevoerd van verschillende cyanidestandaarden. Daarnaast werd de invloed van verschillende parameters op de cyanidebepaling geëvalueerd zoals de invloed van de extractieparameters, de invloed van de gebruikte reagentia, de invloed van het daglicht bij de vrije cyanide bepaling en de invloed van verschillende interferenten op de cyanide bepaling.

Aansluitend worden de resultaten besproken van de cyanide proefronde. Uit de resultaten komt naar voren dat de bepaling van de totaal cyaniden (manueel en doorstroom-analysesysteem) en de bepaling van de vrije cyaniden (doorstroomanalysesysteem) door de laboratoria met voldoende betrouwbaarheid kunnen uitgevoerd worden.

De chlorinatiereactie levert op regelmatige basis problemen op. De richtlijnen voor het uitvoeren van de chlorinatie moeten strikt opgevolgd worden om reproduceerbare resultaten te bekomen. De bekomen ringtestresultaten tonen aan dat enkel bij een exacte opvolging van de procedure goede resultaten worden bekomen.

De vrije cyaniden worden bij voorkeur rechtstreeks bepaald via doorstroomanalyse resulterend in accurate en reproduceerbare resultaten. De storing van licht kan vermeden worden door specifieke meetomstandigheden oa. gebruik van lichtondoorlaatbare proefbuizen of afschermkap over monstercarrousel.

Bij een manuele bepaling van de vrije cyaniden m.b.v. colorimetrie worden, indien geen destillatie wordt uitgevoerd, thiocyanaten meebepaald. Het toepassen van een manuele methode m.b.v. een destillatie en volledig afgeschermd van het licht, blijkt moeilijk uitvoerbaar. Bijgevolg wordt geopteerd om de vrije cyaniden rechtstreeks de bepalen met doorstroomanalyse.

Om de invloed van interferenten bij de cyanidebepaling te onderkennen dienen van alle monsters minimaal 2 verdunningen geanalyseerd te worden en dient een spike toegevoegd te worden aan het monster.

INHOUDSTAFEL

Auteurs	I
Samenvatting	II
Inhoudstafel	III
Lijst van Figuren.....	V
Lijst van tabellen	VI
1 Inleiding.....	1
2 Cyaniden: beschrijving en analytische bepalingsmethoden	3
2.1 Theoretische beschrijving	3
2.1.1 Indeling naar chemische binding.....	3
2.1.2 Indeling naar chemische formule	5
2.1.3 Indeling naar analytische bepalingsmethode	5
2.2 Analytische bepalingsmethoden.....	6
2.2.1 Normen en compendiummethoden	6
2.2.2 Beschrijving analytische bepalingsmethoden.....	7
3 Evaluatie kritische factoren bij de cyanide bepalingen	12
3.1 Rendementsbepaling van cyanide standaarden.....	12
3.2 Stabiliteit van cyanide standaarden.....	13
3.2.1 Stabiliteitstudie van de individuele cyanideverbindingen	13
3.2.2 Stabiliteitstudie van verschillende combinaties van cyanide-verbindingen	16
3.2.3 Besluit.....	18
3.3 Invloed van de extractieparameters op de cyanide bepaling	18
3.4 Invloed van de gebruikte reagentia op de cyanide bepaling	19
3.4.1 Invloed van de NaOH concentratie op de totaal cyanide bepaling.....	19
3.4.2 Invloed van de zinkconcentratie op de vrije cyanide bepaling	20
3.5 Invloed van daglicht op de vrije cyanide bepaling	21
3.6 Invloed van interferenten op de cyanide bepaling	24
3.6.1 Invloed van nitraat in aanwezigheid van organische stof op het totaal cyanidegehalte	24
3.6.2 Invloed van nitriet in aanwezigheid van organische stof op het totaal cyanidegehalte	25
3.6.3 Invloed van carbonaat op het totaal cyanidegehalte.....	25
3.6.4 Invloed van sulfiet op het totaal cyanidegehalte	26
3.6.5 Invloed van thiosulfaat op het totaal cyanidegehalte	26
3.6.6 Invloed van sulfide op het totaal cyanidegehalte	27
3.6.7 Besluit.....	27
4 Cyanide proefronde	28
4.1 Organisatie	28
4.2 Beschrijving referentiemonsters	28

4.3	Statistische verwerking	29
4.4	Resultaten en bespreking	29
4.4.1	Bespreking monster CN/2001/1 (water)	36
4.4.2	Bespreking monster CN/2001/2 (water)	37
4.4.3	Bespreking monster CN/2001/3 (water)	37
4.4.4	Bespreking monster CN/2001/4 (water)	37
4.4.5	Bespreking monster CN/2001/5 (water)	38
4.4.6	Bespreking monster CN/2001/6 (bodem)	38
4.4.7	Aanvullende experimenten: chlorinatie-reactie	39
4.4.8	Besluit.....	41
4.5	Aanbevelingen	42
	Referenties	43

LIJST VAN FIGUREN

Figuur 1: Vrijzetting van CN^- in functie van pH	4
Figuur 2: Afbeelding van de carousel (A-blok).....	21
Figuur 3: Invloed van licht op de concentratie van het vrije cyanidegehalte ($\mu\text{g/l}$) voor $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ -standaard met beginconcentratie van $100\mu\text{g/l}$	22
Figuur 4: Invloed van licht op de concentratie van het vrije cyanidegehalte ($\mu\text{g/l}$) voor $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ -standaard met beginconcentratie van 1 mg/l	22
Figuur 5: Invloed van licht op de concentratie van het vrije cyanidegehalte ($\mu\text{g/l}$) voor $\text{Fe}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)_3$ -standaard met beginconcentratie van $100\mu\text{g/l}$	23
Figuur 6: Invloed van licht op de concentratie van het vrije cyanidegehalte ($\mu\text{g/l}$) voor $\text{Fe}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)_3$ -standaard met beginconcentratie van 1 mg/l	23
Figuur 7: Afbeelding van het lichtondoorlaatbare afdekscherm	24

LIJST VAN TABELLEN

Tabel 1: Bodemsaneringsnormen voor cyaniden	1
Tabel 2: Dissociatie van metaal cyanide complexen ⁱⁱ	4
Tabel 3: Beschrijving analysemethoden bij een destructie in zuur milieu.....	8
Tabel 4: Interferenten.....	8
Tabel 5: Bepalingsmethoden voor vrije cyaniden	9
Tabel 6: Rendementsbepaling bij meting van het totaal cyanidegehalte uitgaande van standaardcyanideoplossingen (Concentratie van 100 µg/l, en 1 mg/l voor KSCN)	12
Tabel 7: Rendementsbepaling bij meting van de vrije cyaniden uitgaande van standaardcyanideoplossingen (Concentratie van 100 µg/l, en 1 mg/l voor KSCN)	13
Tabel 8: Aangemaakte cyanide standaardoplossingen	14
Tabel 9: Rendementsbepaling bij meting van KCN i.f.v. concentratie en tijd	14
Tabel 10: Rendementsbepaling bij meting van CuCN i.f.v. concentratie en tijd	14
Tabel 11: Rendementsbepaling bij meting van KAg(CN) ₂ i.f.v. concentratie en tijd	15
Tabel 12: Rendementsbepaling bij meting van K ₂ Zn(CN) ₄ i.f.v. concentratie en tijd	15
Tabel 13: Rendementsbepaling bij meting van K ₃ Fe(CN) ₆ i.f.v. concentratie en tijd	15
Tabel 14: Analyse van 1 mg/l K ₃ Fe(CN) ₆ in verschillende verdunningen	16
Tabel 15: Aangemaakte combinaties van cyanide standaardoplossingen	16
Tabel 16: Rendementsbepaling bij meting van KCN, CuCN en KAg(CN) ₂ i.f.v. concentratie en tijd.....	17
Tabel 17: Rendementsbepaling bij meting van KCN, CuCN, KAg(CN) ₂ en K ₃ Fe(CN) ₆ i.f.v. concentratie en tijd.....	17
Tabel 18: Rendementsbepaling bij meting van K ₂ Zn(CN) ₄ en K ₃ Fe(CN) ₆ i.f.v. concentratie en tijd.....	17
Tabel 19: Rendementsbepaling bij meting van CuCN, K ₂ Zn(CN) ₄ en K ₃ Fe(CN) ₆ i.f.v. concentratie en tijd.....	18
Tabel 20: Totaal cyanidebepaling van reële afvalmonsters in functie van de extractieparameters	19
Tabel 21: Totaal cyanide bepaling in functie van de NaOH concentratie	20
Tabel 22: Vrije cyanide bepaling van 100µg/l K ₃ Fe(CN) ₆ en Fe ₄ (Fe(CN) ₆) ₃ oplossing in functie van de zinksulfaatconcentratie	20
Tabel 23: Invloed van nitraat /humuszuur op de totaal cyanide bepaling.....	25
Tabel 24: Invloed van nitriet / humuszuur op de totaal cyanide bepaling.....	25
Tabel 25: Invloed van carbonaat op de totaal cyanide bepaling	26
Tabel 26: Invloed van sulfiet op de totaal cyanide bepaling.....	26
Tabel 27: Invloed van thiosulfaat op de totaal cyanidebepaling	27
Tabel 28: Invloed van sulfide op de totaal cyanide bepaling.....	27
Tabel 29: Ringtestresultaten van monster CN/2001/1 (water)	30
Tabel 30: Ringtestresultaten van monster CN/2001/2 (water)	31
Tabel 31: Ringtestresultaten van monster CN/2001/3 (water)	32
Tabel 32: Ringtestresultaten van monster CN/2001/4 (water)	33
Tabel 33: Ringtestresultaten van monster CN/2001/5 (water)	34
Tabel 34: Ringtestresultaten van monster CN/2001/6 (bodem).....	35
Tabel 35: Invloed van reagentia en interferenten van de chlorinatie op de totaal cyanide bepaling	39
Tabel 36: Samenvatting resultaten cyanide ringtest	42

1 INLEIDING

In het kader van de erkenningen van de laboratoria dienen voor de parameterpakketten A, C, E en M verschillende cyanideverbindingen bepaald te worden. Het parameterpakket A (Percolaat- en peilputwaterparameters: anorganisch), C (Afvalstoffensamenstelling: anorganisch) en E (Gevaarlijke stoffen: anorganisch) vereisen de bepaling van het totaal cyanide gehalte in vaste stoffen en in watermonsters. Het parameterpakket M (Bodem: parameters op bodem en grondwater) vereist de bepaling van de vrije en niet-chlooroxideerbare cyaniden op de bodemmonsters en de bepaling van de totale cyaniden (som van vrije en niet-chlooroxideerbare cyaniden) op het grondwater. De bodemsaneringsnormen en de achtergrondwaarden voor de verschillende bestemmingstypes zoals beschreven in het Besluit van de Vlaamse regering van 12 oktober 2001 tot wijziging van het Besluit van de Vlaamse Regering van 5 maart 1996 houdende de Vlaamse Reglementering betreffende de Bodemsanering (Vlarebo) en gepubliceerd in het Belgisch Staatsblad op 2 februari 2002, zijn weergegeven in Tabel 1.

Tabel 1: Bodemsaneringsnormen voor cyaniden

Pakket M (Bodem)	Totaal CN	Vrije CN	Niet-chloorox. CN
AGW grondwater	5 µg/l**	5 µg/l**	
AGW bodem	1 mg/kg**	1 mg/kg**	
BSN grondwater*	50 µg/l		
BSN bodem type I, II		5 mg/kg	5 mg/kg
BSN bodem type III		5 mg/kg	12 mg/kg
BSN bodem type IV		60 mg/kg	300 mg/kg
BSN bodem type V		110 mg/kg	550 mg/kg

Type I: Natuurgebied

Type II: Agrarisch gebied

Type III: Woongebied

Type IV: Recreatiegebied

Type V: Industriegebied

AGW: achtergrondwaarde

BSN: bodemsaneringsnorm

* De bodemsaneringsnorm 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 ($Fe_4(Fe(CN)_6)$)

** De achtergrondwaarde komt overeen met de detectielimiet. Bij de toetsing van de achtergrondwaarden moet rekening gehouden worden met de meetomstandigheden.

Uit een rondvraag naar knelpunten bij laboratoria blijkt dat de bepaling van cyaniden frequent problemen oplevert. Op vraag van de OVAM werd door het expertisecentrum Milieumetingen van de Vito technische ondersteuning verleend bij de organisatie van een specifieke ringtest voor de bepaling van cyaniden. De doelstellingen van deze proefronde zijn tweemaal namelijk een beter inzicht verkrijgen in de problemen die bij de cyanide bepaling kunnen optreden en een wetenschappelijke ondersteuning geven aan de participerende laboratoria.

In dit rapport werden volgende aspecten onderzocht en/of beschreven:

- Beschrijving van de verschillende cyanideverbindingen en de bijhorende analytische bepalingsmethoden
- Evaluatie van kritische factoren die kunnen optreden bij de cyanide bepalingen zoals bepalingrendementen van de verschillende cyanideverbindingen, invloed van de

extractieparameters, invloed van interferenten, invloed van licht, stabiliteit van cyanideverbindingen,....

- Organisatie van een ringtest. Aan de laboratoria werden 6 referentiemonsters bezorgd waarvan het totaal, de niet-chlooroxideerbare en de vrije cyaniden dienden bepaald te worden. De referentiemonsters werden zodanig geselecteerd dat verschillende kritische factoren konden geëvalueerd worden zoals invloed van licht, correcte uitvoering van de beschreven analysemethoden, ...
- Verwerking en bespreking van de ringtestresultaten.
- Formuleren van knelpunten en acties ter verbetering van de cyanide bepalingen

2 CYANIDEN: BESCHRIJVING EN ANALYTISCHE BEPALINGSMETHODEN

2.1 Theoretische beschrijving^{i,ii}

De term 'cyaniden' verwijst naar alle CN-groepen aanwezig in anorganische en organische verbindingenⁱⁱⁱ. Bij binding van een CN⁻ groep met een S of een O-atoom spreekt men van thiocynaat (-S-C≡N), isothiocynaat (-N=C=S), cyanaat (-O-C≡N) en isocynaat (-N=C=O). De cyanideverbindingen beschreven in de verschillende parameterpakketten omvatten de anorganische cyaniden met uitzondering van thiocyanaten, cyanaten, isothiocyanaten en isocyanaten. De anorganische cyanideverbindingen worden bepaald door deze om te zetten in vrije cyaniden waarna het gehalte aan vrije cyanide wordt bepaald. Organische cyanideverbindingen worden doorgaans bepaald door deze om te zetten in primaire aminen (RNH₂), amides (R(CO)NH₂) of ammonia, waarna het gehalte van deze verbindingen wordt bepaald. Uit de analyse van een geselecteerde groep organische cyanideverbindingen (acetonitril, proprionitril, benzylcyanide, allylcyanide, fenylisothio-cyanaat en malonzuurdinitril), uitgevoerd door Tauw Infra Consult, blijkt dat geen van de verbindingen een bijdrage levert aan de anorganische cyanide bepaling^{iv}. De analyse van organische cyanideverbindingen blijft hier verder buiten beschouwing.

Anorganische cyanideverbindingen kunnen op verschillende manieren ingedeeld worden nl. naar chemische binding, naar chemische structuurformule of naar analytische bepalingmethode.

2.1.1 Indeling naar chemische binding

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

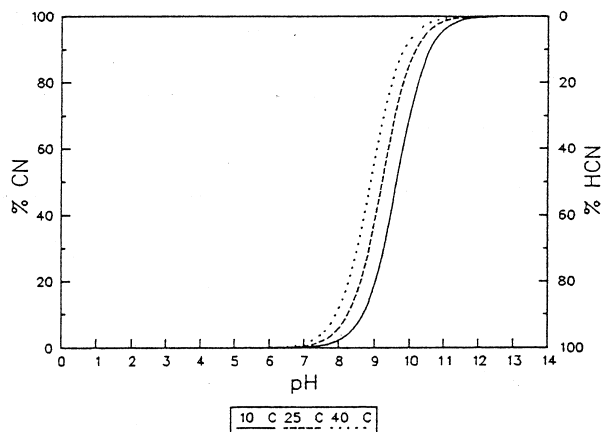
Enkelvoudige cyaniden: alle cyanide componenten welke dissociëren in water in een kation en het cyanide ion. Analytisch gezien gedragen de enkelvoudige cyaniden zich in oplossingen als vrije cyaniden.

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 NH₃ 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, Fe²⁺, Fe³⁺,...). 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.

De toxiciteit van een cyanideverbinding wordt hoofdzakelijk bepaald door de mate waarin deze het CN-ion kan vrijstellen^v. Dit CN⁻ kan HCN vormen hetgeen uiterst giftig is. De rechtstreekse toxiciteit van een complex cyanide is verwaarloosbaar t.o.v. de toxiciteit veroorzaakt door het potentieel vrijstelbaar HCN. Daarbij speelt de pH een zeer belangrijke rol, maar ook de invloed van UV-licht (fotodecompositie).



Figuur 1: Vrijzetting van CN in functie van pH

De dissociatiegraad van de verschillende metaal cyanide complexen stijgt met dalende concentratie en dalende pH, en is omgekeerd evenredig met de stabiliteit van de verschillende complexen (Tabel 2). De zink en cadmium cyanide complexen met een log dissociatie constante kleiner dan 20 dissociëren volledig in verdunde oplossingen en zijn bijgevolg toxisch. In dezelfde verdunde oplossingen is er minder dissociatie van het nikkel cyanide complex en de stabiele koper(I) en zilver cyanide complexen. De minst toxische en zeer stabiele complexe cyaniden zijn de ferro- en ferricyaniden omdat ze niet dissociëren en dus geen HCN zullen vrijstellen. Niettegenstaande zijn deze complexen onderhevig aan fotodecompositie onder invloed van UV-licht, resulterend in de vorming van het toxische HCN.

Tabel 2: Dissociatie van metaal cyanide complexenⁱⁱ

Metaal cyanide complex	Log dissociatie constante
$\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$	17
$\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$	17
$\text{Ag}(\text{CN})_2^{1-}$	21
$\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$	22
$\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$	28
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	47

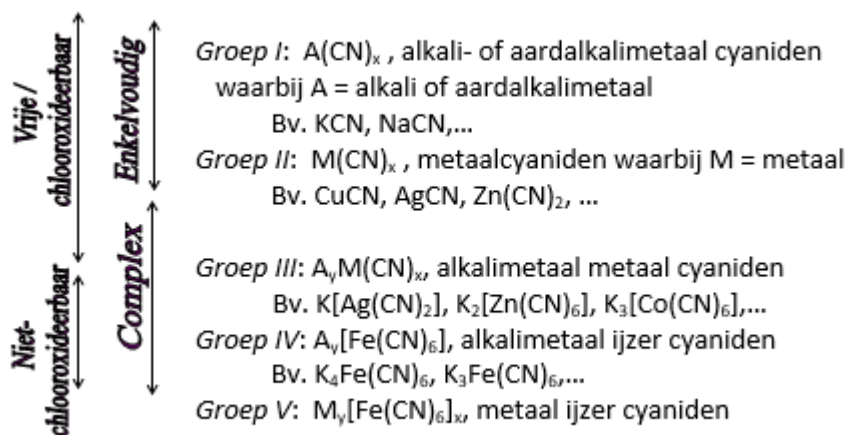
De toxiciteit van een cyanide verbinding kan bepaald worden op basis van de oxideerbaarheid van de cyanide verbinding in een overmaat hypochloriet. Er bestaat immers een correlatie tussen de toxiciteit en de chlooroxideerbaarheid van de verschillende cyanidevormen. De basische chlorinatie in een overmaat hypochloriet van cyanide componenten verloopt snel, maar is afhankelijk van de dissociatiegraad gezien enkel het vrije cyanide wordt geoxideerd door hypochloriet volgens



Metaal cyanide complexen zoals nikkel, cobalt, zilver en goud, dissociëren niet gemakkelijk. Een langere chlorinatiereactietijd is dus vereist in een zeer grote overmaat hypochloriet. De minst toxische ijzer cyanide complexen dissociëren in het geheel niet en zullen bijgevolg niet geoxideerd worden tijdens de chlorinatiereactie.

2.1.2 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

2.1.3 Indeling naar analytische bepalingmethode

In de bodemsaneringsnormen, beschreven in de Vlarebo wetgeving, zijn verschillende cyanideverbindingen genormeerd. Van de bodemonsters dienen de niet-chlooroxideerbare (groep IV en V) en de vrije cyaniden (gedefinieerd als vrije cyanide-ionen en het in enkelvoudig metaalcyanide gebonden cyanide i.e. groep I, II en III met uitzondering van de cobaltcomplexen gebonden cyaniden en de thiocynaationen) bepaald te worden. De bodemsaneringsnorm voor cyaniden in grondwater geldt voor de som van de vrije en de niet-chlooroxideerbare cyaniden, wat resulteert in de bepaling van de totaal cyaniden.

De *totaal* cyaniden omvat 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^{i,x}.

De *niet-chlooroxideerbare* cyaniden omvatten de cyanide vormen die niet geoxideerd worden door toevoeging van hypochloriet (groep IV en V i.e. ferro- en ferricyaniden).

De *vrije* cyaniden (of makkelijk vrijzetbare cyaniden of zwak zuur dissocieerbare cyaniden) worden gedefinieerd als 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). Er kunnen echter verschillen in analytische resultaten optreden afhankelijk van de toegepaste experimentele condities beschreven in de methoden.

De *chlooroxideerbare* cyaniden omvatten alle cyanidevormen die geoxideerd worden door toevoeging van hypochloriet (groep I, II en III met uitzondering van de cobaltcomplexen gebonden cyaniden en de thiocynaationen). Deze cyaniden worden onrechtstreeks als verschil berekend uit de totaal cyanide en de niet-chlooroxideerbare cyaniden. Chlooroxideerbare cyaniden kunnen voor de meeste monsters gelijkgesteld worden aan de vrije cyaniden. In sommige industriële afvalstromen kunnen echter interferenties optreden, resulterend in negatieve waarden voor de chlooroxideerbare cyaniden. De rechtstreekse bepaling van de vrije cyaniden wordt bijgevolg aanbevolen¹.

2.2 Analytische bepalingmethoden

2.2.1 Normen en compendiummethoden

Voor de analytische bepaling van de cyaniden zijn volgende normen en meetmethoden, beschreven in het compendium voor monsternamen en analyse (CMA), ter beschikking:

- ISO 6703/1 (1984): Water quality: Determination of cyanide. Determination of total cyanide. (Manuele methode)^{vi}
- ISO 6703/2 (1984): Water quality: Determination of cyanide. Determination of easily liberatable cyanide. (Manuele methode)^{vii}
- NEN 6489 (1982): Water: Fotometrische bepaling van het totale gehalte aan cyanide. (Manuele methode)^{viii}
- DIN 38405/13 (1981): Bestimmung von Cyaniden. Bestimmung des Gesamtcyanids. Bestimmung des leicht freisetzbaren Cyanids. (Manuele methode)^{ix}
- NEN 6655 (1997): Water en bodem: Fotometrische bepaling van het totale gehalte aan cyanide en het gehalte aan vrije cyanide met behulp van continue doorstroomanalyse.^x
- NEN-EN-ISO 14403 (1998) (ontw EN): Waterkwaliteit: Bepaling van het totale gehalte aan cyanide en het gehalte aan vrije cyanide met behulp van continue doorstroomanalyse. (vervangt NEN6655, deels)^{xi}
- Standard Methods 4500-CN-...ⁱ: Cyanide
 - C: Total cyanide after distillation (Manuele methode)
 - D: Titrimetric method
 - E: Colorometric method
 - G: Cyanide amenable to chlorination after distillation
 - I: Weak acid dissociable cyanide
 - N: Total cyanide after distillation by flow injection analysis
- CMA2/I/C.2.1: Fotometrische bepaling van het totale en niet-chlooroxideerbare cyanidegehalte na manuele destillatie. De chlooroxideerbare cyaniden worden onrechtstreeks als verschil berekend uit de totaal cyanide concentratie min de niet-chlooroxideerbare cyaniden.^{xii}
- CMA2/I/C.2.2: Fotometrische bepaling van het totale en niet-chlooroxideerbare cyanidegehalte met een doorstroomanalysesysteem.^{xiii}
- CMA2/I/C.2.3: Fotometrische bepaling van het vrije cyanidegehalte met een doorstroomanalysesysteem.^{xiv}

Normen in ontwikkeling:

- ISO DIS 11262 (TC 190): Soil quality: Determination of cyanide. (Manuele methode)^{xv}
- ISO/FDIS 14403 (TC 147): Water quality: Determination of total cyanide and free cyanide by continuous flow analysis.^{xvi}

- ISO/CD 17380 (TC 190): Soil quality: Photometric determination of total cyanide and free cyanide content. Method by continuous flow analysis.^{xvii}

Opmerking: In al deze normen en meetmethoden omvatten de *vrije* cyaniden de vrije en het in enkelvoudig metaalcyanide gebonden cyanide (potentieel dissocieerbare cyaniden) conform de Vlarebo wetgeving.

2.2.2 Beschrijving analytische bepalingmethoden

De bepaling van cyaniden kan onderverdeeld worden in 2 stappen:

- Vrijstelling en absorptie van HCN in een absorptievloeistof (NaOH). De gebruikte procedure is afhankelijk van de te bepalen cyanide fractie i.e. totaal, niet-chlooroxideerbare of vrije (makkelijk vrijzetbare) cyaniden.
- Analytische bepaling van de vrije cyanide ionen i.e fotometrisch of titrimetrisch.

Wanneer het cyanidegehalte in slib of een bodemonster moet worden bepaald, kan een voorbehandeling noodzakelijk zijn. Dit is afhankelijk van de toegepaste analysetechniek en van de groep van cyaniden die men wenst te bepalen.

Bij een bepaling van het gehalte aan totaal en vrije (makkelijk vrijzetbare) cyaniden met de manuele methode is een voorbehandeling niet noodzakelijk. Het monster kan direct in de destructiekolf worden gebracht.

Bij de bepaling van niet-chlooroxideerbare cyaniden en bij cyanidebepalingen met het doorstroomanalyzesysteem is een voorbehandeling altijd noodzakelijk. De cyanideverbindingen worden voorafgaandelijk geëxtraheerd in NaOH. De normen NEN 6655 en ISO/CD 17380 beschrijven een extractie van 40 g monster in 200 ml 2.5M NaOH (extractieverhouding monster: loog 10:0.125). De compendiummethode CMA2/I/C2.2 beschrijft de extractie van 10 g monster in 100 ml 1M NaOH (extractieverhouding monster: loog 10:0.1)^{xviii}. De oplossingen worden vervolgens 16 uur geschud, afgeschermd van het licht. Zoals beschreven in paragraaf 3.3 resulteren beide extractieverhoudingen in hoge gelijkwaardige rendementen.

2.2.2.1 Vrijstelling en absorptie van HCN

Bepaling van het gehalte aan totale cyaniden

Destructie in zuur milieu (manuele methode)

Bij deze destructie worden de complexgebonden cyaniden in een zuur milieu en onder toevoeging van bepaalde reagentia gedissocieerd tot HCN. De reagentia $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en MgCl_2 worden toegevoegd om de dissociatie van het complexgebonden cyanide te katalyseren en $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ om storingen door andere verbindingen, met name oxiderende verbindingen die vrij cyanide kunnen afbreken, tegen te gaan. Het gevormde en reeds aanwezige HCN wordt door middel van een destillatie overgebracht naar en opgevangen in een NaOH oplossing. Van deze NaOH oplossing wordt vervolgens het cyanidegehalte bepaald.

Van de destructie in zuur milieu zijn verschillende uitvoeringsvormen bekend. Deze onderscheiden zich voornamelijk in het gebruikte zuur en de toegevoegde reagentia. In Tabel 3 wordt een overzicht gegeven.

Tabel 3: Beschrijving analysemethoden bij een destructie in zuur milieu

Referentie	Hoeveelheid monster	Zuur	Toevoeging	Reductor
ISO 6703/1 DIN 38405/13 NEN 6489 CMA2/I/C2.1	100 ml	HCl	CuSO ₄ .5H ₂ O	SnCl ₂ .2H ₂ O
Standard methods 4500-CN-C	500 ml	H ₂ SO ₄	MgCl ₂	

Met de destructie in zuur milieu wordt thiocynaat niet omgezet in vrij cyanide en dus niet bepaald. De zeer stabiele kobaltcyanide complexen worden slechts gedeeltelijk teruggevonden.

Verschillende interferenten kunnen een positieve of negatieve bijdrage leveren bij de bepaling van cyaniden. De invloed van deze interferenten wordt in detail besproken in paragraaf 3.6. In Tabel 4 worden de reagentia beschreven welke kunnen toegevoegd worden voor het elimineren van interferenten.

Tabel 4: Interferenten

Interferent	Reagentia	Referentie
Sulfiden	Cadmiumsulfaat	ISO 6703/1 DIN 37405/13 NEN 6489
	Loodcarbonaat	Standard methods-4500-CN-C
Nitraat en nitriet met organ.verbind.	Amidosulfonzuur	Standard methods-4500-CN-C

Doorstroomanalyse methode (NEN 6655, NEN-EN-ISO 14403, ISO/FDIS 11403, ISO/CD 17380, Standard Methods 4500-CN-N, CMA2/I/C2.2)

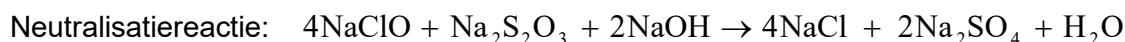
In een doorstroomanalyzesysteem worden de complexgebonden cyaniden aanwezig in water of in de uitloging ontsloten bij een pH van 3.8 door inwerking van UV-licht. Hierbij wordt gebruikt gemaakt van een UV-B-lamp en een ontsluitingsspiraal van borosilikaatglas. Vermits UV-licht met een golflengte kleiner dan 290 nm wordt weggefilterd, wordt de omzetting van SCN in CN voorkomen. Vervolgens wordt het cyaanwaterstof dat beschikbaar komt bij een pH van 3.8 (buffer van citroenzuur) bij een temperatuur van 125°C overgedestilleerd en opgevangen in een NaOH oplossing. Het cyanidegehalte in deze oplossing wordt fotometrisch bepaald.

Bepaling van het gehalte aan niet-chlooroxideerbare cyaniden

Een watermonster of een uitloging van een vast monster wordt, afgeschermd van het licht, behandeld met een overmaat hypochloriet. Na neutralisatie van de overmaat hypochloriet wordt de restfractie aan cyaniden bepaald conform de analysemethode voor de bepaling van het totale gehalte aan cyaniden.

Chlorinatie-reactie: $\text{CN}^- + \text{OCl}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CNCl} + 2\text{OH}^-$

Het cyanogeen chloride is een zeer toxisch gas met een beperkte oplosbaarheid. In basisch milieu (pH>10) hydrolyseert CNCl verder tot het cyanaation (CNO⁻) wat verder afbreekt tot CO₂ en N₂ of NH₃.



Bepaling van het gehalte aan chlooroxideerbare cyaniden

De chlooroxideerbare cyaniden worden berekend uit het verschil van de totale cyanide en de niet-chlooroxideerbare cyanide concentratie.

Bepaling van de vrije cyaniden

Manuele methode (ISO 6703/2, DIN 38405/13, ISO DIS 11262, Standard methods 4500-CN-I)

De bepaling van het vrije cyanide gehalte berust op vrijstelling van HCN door behandeling van het monster bij pH 4 in aanwezigheid van een Zn-oplossing. Een zinkoplossing wordt aan het monster toegevoegd om de aanwezige complexe ijzer cyaniden neer te slaan zodat de bepaling van deze cyaniden wordt voorkomen. Het vrijgekomen cyaanwaterstof wordt door middel van een gasstroom overgebracht en opvangen in een natriumhydroxide oplossing. De vrije cyanide concentratie wordt vervolgens bepaald in het alkalische destillaat.

Van deze bepalingmethoden zijn verschillende procedures voorhanden welke zijn weergegeven in

Tabel 5.

Tabel 5: Bepalingmethoden voor vrije cyaniden

Referentie	Hoeveelheid monster	Reagentia	Temperatuur	Tijd
ISO 6703/2 DIN 38405/13	100 ml	ZnSO ₄ .7H ₂ O CdSO ₄ .8H ₂ O EDTA KHftalaat buffer Zn-poeder	Kamertemp.	4 uur
ISO DIS 11262	100 ml	ZnSO ₄ .7H ₂ O KHftalaat buffer	Kooktemp.	1 uur
Standard Methods 4500-CN-I	500 ml	Acetaat buffer Zn-acetaat oplossing	Kooktemp.	1 uur

Aan de oplossing wordt CdSO₄.8H₂O toegevoegd om sulfide interferentie te elimineren, EDTA om te dissociatie van metaalcyanide complexen te bevorderen en een bufferoplossing om de oplossing te bufferen bij pH 4.

Gezien de verschillen in experimentele condities tussen de verschillende methoden kunnen afwijkingen tussen de resultaten bekomen worden.

Doorstroomanalyse (NEN 6655, NEN-EN-ISO 14403, ISO/FDIS 14403, ISO/CD 17380)

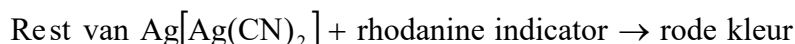
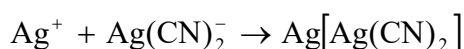
De bepaling van vrije cyanide gebeurt in afwezigheid van UV-licht. Voor de destillatie wordt aan de monsterstroom een zinksulfaatoplossing toegevoegd, waardoor aanwezige ijzercyaniden neerslaan als zinkcyanoferraatcomplex zodat de bepaling van deze ijzercyaniden wordt voorkomen. Vervolgens wordt het cyaanwaterstof dat beschikbaar komt bij een pH van 3.8 (buffer van citroenzuur) bij een temperatuur van 125°C overgedestilleerd en fotometrisch bepaald.

2.2.2.2 Bepaling van de vrije cyanide ionen

De methoden voor de bepaling van de vrije cyanide ionen in de alkalische oplossing bekomen na destillatie, kunnen in 2 hoofdgroepen worden verdeeld:

- Titrimetrische bepaling (vanaf 1 mg CN⁻/l)
- Fotometrische bepaling (vanaf 5 µg CN⁻/l)

De titrimetrische methode bestaat uit een titratie met zilvernitraat resulterend in de vorming van het oplosbare complex Ag(CN)₂⁻. Wanneer alle cyanide ionen zijn gecomplexeerd en een overmaat Ag⁺ wordt toegevoegd, zullen de zilver ionen een rood gekleurd complex vormen met de indicator 5-(dimethylaminobenzylidene).



De fotometrische bepaling bestaat uit een reactie van cyanide met chlooramine-T onder vorming van cyaanchloride. Dit reageert met pyridine-4-carbonzuur (isonicotinezuur) en 1,3-dimethylbarbituurzuur tot een lichtblauwe kleurstof. De extinctie, gemeten bij 600 nm, is een maat voor de hoeveelheid cyanide.

2.2.2.3 Algemene opmerkingen

- Bij de vrije cyanide bepaling mag maximaal 5 % van de complexe ijzer cyanideverbindingen (groep IV en V) meebepaald worden. Als controle wordt steeds een gecomplexeerde ijzer standaard meebepaald waarvan het gehalte aan cyaniden minder dan 5% moet zijn^x.
- Voor de bepaling van de totaal cyaniden wordt vooropgesteld dat maximaal 1 % van de thiocyanaten mag meebepaald worden^x.

2.2.2.4 Aandachtspunten bij het uitvoeren van de analyses

Algemeen

- Onder invloed van licht kunnen complexe cyaniden gedeeltelijk afgebroken worden. Tijdens de voorbereiding van de monsters is het noodzakelijk om deze voldoende van het licht af te schermen bv. door het gebruik van donker gekleurd glaswerk of door erlenmeyers af te schermen met aluminiumfolie. Het is aangewezen om automatische monsterwisselaars te voorzien van een donker gekleurd of een lichtdoorlaatbaar afdekscherm.

Chlorinatie

- Voeg aan 50 ml monster 5 ml NaOCl 13% toe. Voeg indien nodig NaOH_c toe tot pH > 12. Roer de oplossing gedurende 2 uur, beschut van het licht, m.b.v. een magneetroerder.
- Respecteer de 2 uur chlorinatietijd zoals voorgeschreven in de methode.

Doorstroomanalysetechniek

- Bij de uitloging van monsters in 1M NaOH oplossing, kan de uitloogoplossing te geconcentreerd zijn om onverdund te analyseren met de doorstroomanalyse techniek (onderdrukking van het signaal). Afhankelijk van de gebruikte buffer en het type monsters, kan men stellen dat een 10-voudige verdunning volstaat. Het toevoegen van een spike aan de analyseoplossing moet als controle toegepast worden. Voor het bekomen van lagere detectielimieten kan, indien meetbaar, de verdunningsfactor verlaagd worden.
- Om cyaniden, exclusief thiocyanaten, te bepalen is het noodzakelijk de analyses uit te voeren met een UV-B lamp. Vermits UV-licht met een golflengte kleiner dan 290 nm wordt weggefilterd, wordt de omzetting van SCN in CN voorkomen.

Manuele analysemethode

- Voor de bepaling van de niet-chlooroxideerbare cyanide fractie wordt na chlorinatie 10 ml geconcentreerd zoutzuur toegevoegd. Het is aangewezen om steeds te controleren of de analyseoplossing voldoende aangezuurd is (pH<2).
- De SnCl₂ oplossing dient dagelijks vers aangemaakt te worden.
- Controleer steeds of voldoende chlooramine-T is toegevoegd aan de analyseoplossing (KI-zetmeel indicatorpapier vertoont blauwe kleur).

3 EVALUATIE KRITISCHE FACTOREN BIJ DE CYANIDE BEPALINGEN

3.1 Rendementsbepaling van cyanide standaarden

De rendementsbepalingen werden uitgevoerd op basis van analyse van standaardoplossingen bereid uitgaande van standaardverbindingen. Hierbij werden alle diverse types van cyanideverbindingen uitgetest met name zowel de alkalimetaal-cyaniden (zoals KCN) zijnde groep I, metaal-cyaniden ($\text{Cu}(\text{CN})_2$, $\text{Zn}(\text{CN})_2$) zijnde groep II, alkalimetaal metaal-cyanide ($\text{K}_4\text{Zn}(\text{CN})_2$) zijnde groep III en de ijzercyanidecomplexen welke bij de bepaling van vrije cyaniden niet worden meebepaald, nl. de alkalimetaal-ijzer-cyaniden ($\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$) zijnde groep IV en de metaal-ijzer-cyaniden ($\text{Fe}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)_3$) zijnde groep V.

Bij de totale en de vrije cyanidebepaling mag maximaal 1% van de thiocyanaten meebepaald worden. Als controle werd kaliumthiocyanaat toegevoegd en werd de terugvindingsgraad ervan bepaald.

Voor een algemene beschrijving van methode en validatie wordt verwezen naar het rapport 2000/MIM/R/145^{xviii}. De rendementsbepalingen bij meting van de totaal cyaniden werden uitgevoerd zowel met het doorstroomanalysestelsel als met het manuele systeem. De vrije cyaniden werden enkel bepaald met het doorstroomanalysestelsel. De rendementsbepalingen met het doorstroomanalysestelsel werden uitgevoerd binnen het Vito laboratorium, terwijl aan de evaluatie van de manuele methode een zestal laboratoria hebben deelgenomen.

Procedure aanmaak standaarden doorstroomanalysestelsel: Van alle cyanideverbindingen wordt een stockoplossing van 100 mg/l CN^- in 0.01M NaOH aangemaakt. Deze wordt 1000 maal verdund (in 0.01M NaOH) ten einde een werkoplossing van 100 $\mu\text{g/l}$ te bekomen. De KSCN-oplossing wordt 100 maal verdund om een werkoplossing van 1 mg/l te bekomen.

Tabel 6: Rendementsbepaling bij meting van het totaal cyanidegehalte uitgaande van standaardcyanideoplossingen (Concentratie van 100 $\mu\text{g/l}$, en 1 mg/l voor KSCN)

Groep	Verbinding	Doorstroomanalyse (Intralaboratorium n=10)		Manueel (Interlaboratorium n=6)	
		Rendement (%)	RSD (%)	Rendement (%)	RSD (%)
I	KCN	96.0	0.7	91.4	9.2
II	$\text{Zn}(\text{CN})_2$	95.0	1.5	93.5	10.4
	CuCN	90.7	1.6	83.6	12.5
	AgCN	106	0.9	86.8	10.4
III	$\text{KAg}(\text{CN})_2$	103.4	1.1	97.9	8.9
	$\text{K}_2(\text{CoFe}(\text{CN})_6)$	60.2	1.2	92.6	81
	$\text{K}_3(\text{Co}(\text{CN})_6)$	14.3	1.8		
	$\text{K}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$	98.0	1.0		
IV	$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	86.0	2.9	92.6	13.4
V	$\text{Fe}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)_3$	70.5	1.9		
	$\text{Fe}_3(\text{Fe}(\text{CN})_6)_3$			89.1	19.8
	KSCN	<0.5			

Procedure aanmaak standaarden manuele systeem: Van alle cyanideverbindingen wordt een stockoplossing van 10 mg/l CN^- in 1M NaOH aangemaakt en gedurende 16 uur geschud.

De bekomen resultaten zijn weergegeven in Tabel 6 en Tabel 7. Van de verschillende cyanide standaardoplossingen werd met het doorstroomanalysesysteem het gehalte aan totaal en vrije cyaniden bepaald en met het manuele systeem het gehalte aan totaal cyaniden.

Opm. AgCN is niet volledig oplosbaar in 0.01M NaOH. Een hogere oplosbaarheid wordt bekomen in 0.1M NH₃ oplossing. Voor het bepalen van het rendement van AgCN met het doorstroomanalysesysteem werd deze opgelost in een 0.1M NH₃ oplossing.

De metingen voor de totaal cyanidebepaling resulteren voor de cyanideverbindingen welke volledig oplosbaar zijn in NaOH, in hoge bepalingsrendementen. Cobaltcyanidecomplexen worden, zoals beschreven in NEN 6655^x, met het doorstroomanalysesysteem minimaal teruggevonden. Met een bepalingsrendement van < 0.5% is voor de thiocynaatbepaling voldaan aan de norm welke een maximale terugvinding van 1 % vooropstelt^x.

Tabel 7: Rendementsbepaling bij meting van de vrije cyaniden uitgaande van standaardcyanideoplossingen (Concentratie van 100 µg/l, en 1 mg/l voor KSCN)

Groep	Verbinding	Doorstroomanalyse (Intralaboratorium n=10)	
		Rendement (%)	RSD (%)
I	KCN	97.6	0.6
II	Zn(CN) ₂	95.3	0.6
	CuCN	93.6	3.8
	AgCN	106.9	0.8
III	KAg(CN) ₂	101.4	1.1
	K ₂ (CoFe(CN) ₆)	1.2	4.5
	K ₃ (Co(CN) ₆)	0.4	16.5
	K ₂ Zn(CN) ₄	98.0	0.3
IV	K ₃ Fe(CN) ₆	1.4	3.9
V	Fe ₄ (Fe(CN) ₆) ₃	1.1	7.9
	KSCN	<0.5	

Opm. AgCN is niet volledig oplosbaar in 0.01M NaOH. Een hogere oplosbaarheid wordt bekomen in 0.1M NH₃ oplossing. Voor het bepalen van het rendement van AgCN werd deze opgelost in een 0.1M NH₃ oplossing.

De bepaling van de vrije cyaniden resulteren in hoge rendementen wat betreft vrije cyanideverbindingen welke volledig oplosbaar zijn in NaOH. Naar analogie met de totaal cyanidebepaling worden cobalt cyanide-complexen niet teruggevonden. Het gehalte aan complex gebonden ijzer cyanideverbindingen (groep IV en V) bedraagt zoals beschreven in NEN 6655^x, minder dan 5 %. De terugvindingsgraad van de thiocynaatoplossing bedraagt minder dan 0.5 %.

3.2 Stabiliteit van cyanide standaarden

3.2.1 Stabiliteitstudie van de individuele cyanideverbindingen

De stabiliteit van cyanide standaardoplossingen aangemaakt uit verschillende cyanideverbindingen, werd nagegaan in functie van de concentratie van de oplossing en in functie van de tijd. Van de verschillende typen cyanideverbindingen werden standaardoplossingen aangemaakt in 0.01M NaOH, zoals beschreven in Tabel 8, vertrekkende vanuit een 100 mg/l of 1000 mg/l stockoplossingen. Initieel werd de stabiliteit van de individuele cyanideverbindingen geëvalueerd, om vervolgens verschillende cyanideverbindingen te mengen (Tabel 15).

Tabel 8: Aangemaakte cyanide standaardoplossingen

Groep	Verbinding	Concentratie mg/l
I	KCN	100, 10, 1
II	CuCN	100, 10, 1
III	KAg(CN) ₂	100, 10, 1
	K ₂ Zn(CN) ₄	10, 1
IV	K ₃ Fe(CN) ₆	10, 1

Van de verschillende cyanide standaardoplossingen werd met het doorstroomanalysestelsel het totale gehalte aan cyaniden bepaald, de niet-chlooroxideerbare cyaniden en de vrije cyaniden volgens CMA2/I/C2.2 en 2.3. De bekomen resultaten zijn weergegeven in Tabel 9 t.e.m. Tabel 13.

Tabel 9: Rendementsbepaling bij meting van KCN i.f.v. concentratie en tijd

100 mg/l	Totaal CN %	Vrije CN %	Niet-Cl oxid. CN %	Chlooroxid. CN %
T = 0 dagen	100.1	99.8	< 0.5	100.1
T = 7 dagen	99.6	99.7	< 0.5	99.6
T = 14 dagen	100.5	99.8	< 0.5	100.5
10 mg/l				
T = 0 dagen	99.4	98.8	< 0.5	99.4
T = 7 dagen	99.3	99.0	< 0.5	99.3
T = 14 dagen	106.0	100.0	< 0.5	106.0
1 mg/l				
T = 0 dagen	100.0	100.0	< 0.5	100.0
T = 7 dagen	100.0	100.0	< 0.5	100.0
T = 14 dagen	99.8	101.0	< 0.5	99.8

Duplo analyses, Verdunning: 100 mg/l standaard 1000 maal, 10 mg/l 100 maal en 1 mg/l 10 maal.

De KCN standaard is stabiel over een periode van minstens 14 dagen. De resultaten van het totaal, het vrije en het chlooroxideerbare cyanide gehalte zijn statistisch niet significant verschillend.

Tabel 10: Rendementsbepaling bij meting van CuCN i.f.v. concentratie en tijd

100 mg/l	Totaal CN %	Vrije CN %	Niet-Cl oxid. CN %	Chlooroxid. CN %
T = 0 dagen	93.9	95.8	< 0.5	93.9
T = 7 dagen	95.4	97.1	< 0.5	95.4
T = 14 dagen	94.8	94.8	< 0.5	94.8
10 mg/l				
T = 0 dagen	86.3	85.5	< 0.5	86.3
T = 7 dagen	84.2	85.5	< 0.5	84.2
T = 14 dagen	84.9	83.2	< 0.5	84.9
1 mg/l				
T = 0 dagen	91.7	96.2	< 0.5	91.7
T = 7 dagen	88.1	88.7	< 0.5	88.1
T = 14 dagen	87.2	88.6	< 0.5	87.2

Duplo analyses, Verdunning: 100 mg/l standaard 1000 maal, 10 mg/l 100 maal en 1 mg/l 10 maal.

De CuCN standaard is stabiel over een periode van minstens 14 dagen. De resultaten van het totaal, het vrije en het chlooroxideerbare cyanide gehalte zijn statistisch niet significant verschillend.

Tabel 11: Rendementsbepaling bij meting van $KAg(CN)_2$ i.f.v. concentratie en tijd

100 mg/l	Totaal CN %	Vrije CN %	Niet-Cl oxid. CN %	Chlooroxid. CN %
T = 0 dagen	104.4	104.2	< 0.5	104.4
T = 7 dagen	102.3	103.5	< 0.5	102.3
T = 14 dagen	104.0	106.1	< 0.5	104.0
10 mg/l				
T = 0 dagen	102.8	102.5	< 0.5	102.8
T = 7 dagen	101.6	102.0	< 0.5	101.6
T = 14 dagen	101.0	104.9	< 0.5	101.0
1 mg/l				
T = 0 dagen	104.0	103.0	< 0.5	104.0
T = 7 dagen	105.0	103.0	< 0.5	105.0
T = 14 dagen	102.0	106.0	< 0.5	102.0

Duplo analyses, Verdunning: 100 mg/l standaard 1000 maal, 10 mg/l 100 maal en 1 mg/l 10 maal.

De $KAg(CN)_2$ standaard is stabiel over een periode van minstens 14 dagen. De resultaten van het totaal, het vrije en het chlooroxideerbare cyanide gehalte zijn statistisch niet significant verschillend.

Tabel 12: Rendementsbepaling bij meting van $K_2Zn(CN)_4$ i.f.v. concentratie en tijd

10 mg/l	Totaal CN %	Vrije CN %	Niet-Cl oxid. CN %	Chlooroxid. CN %
T = 0 dagen	100.0	101.5	< 0.5	100.0
T = 7 dagen	100.6	102.1	< 0.5	100.6
T = 14 dagen	100.3	100.6	< 0.5	100.3
1 mg/l				
T = 0 dagen	100.1	99.5	< 0.5	100.1
T = 7 dagen	98.1	103.8	< 0.5	98.1
T = 14 dagen	99.3	101.1	< 0.5	99.3

Duplo analyses, Verdunning: 10 mg/l standaard 100 maal en 1 mg/l 10 maal.

De $K_2Zn(CN)_4$ standaard is stabiel over een periode van minstens 14 dagen. De resultaten van het totaal, het vrije en het chlooroxideerbare cyanide gehalte zijn statistisch niet significant verschillend.

Tabel 13: Rendementsbepaling bij meting van $K_3Fe(CN)_6$ i.f.v. concentratie en tijd

10 mg/l	Totaal CN %	Vrije CN %	Niet-Cl oxid. CN %	Chlooroxid. CN %
T = 0 dagen	86.3	2.16	97.3	0
T = 7 dagen	90.2	2.27	98.4	0
T = 14 dagen	89.3	2.35	93.6	0
1 mg/l				
T = 0 dagen	87.9	2.2		15.1
T = 7 dagen	90.0	2.3		16.7
T = 14 dagen	89.3	2.4	93.0	8.6

Duplo analyses, Verdunning: 10 mg/l standaard 100 maal en 1 mg/l 20 maal.

Bij een concentratie van 1 mg/l $K_3Fe(CN)_6$ werd bij een 10 maal verdunde analyseoplossing de fractie niet-chlooroxideerbare cyaniden slechts voor 72 tot 80 % teruggevonden. In een aanvullende test werd nagegaan of er geen onderdrukking van het signaal optrad door interferenties van oa. NaOCl of $Na_2S_2O_3$. Van de 1 mg/l $K_3Fe(CN)_6$ standaardoplossing werden na chlorinatie verschillende verdunningen geanalyseerd en bijkomend werden de verdunde standaarden gespiked. De resultaten, weergegeven in Tabel 14, tonen aan dat bij lage cyanideconcentraties onderdrukking van het signaal kan optreden omwille van de aanwezige interferenten. Deze interferenties kunnen geëlimineerd worden door de monsters voldoende te verdunnen.

Tabel 14: Analyse van 1 mg/l $K_3Fe(CN)_6$ in verschillende verdunningen

verdunning	Niet-chlooroxid. CN (mg/l)	Chloorox. CN (mg/l)	Recovery spike (%)
10x	0.832	0.068	
20x	0.930	0	101.6
25x	0.949	0	99.1
50x	0.939	0	98.8
100x	1.004	0	100.0

Uit de resultaten komt naar voren dat de $K_3Fe(CN)_6$ standaard stabiel is over een periode van minstens 14 dagen.

3.2.2 Stabiliteitstudie van verschillende combinaties van cyanide-verbindingen

Naast de evaluatie van de individuele cyanideverbindingen werden oplossingen in 0.01 M NaOH aangemaakt bestaande uit verschillende types van cyaniden. In functie van de tijd werd nagegaan of de cyanidestandaardoplossingen stabiel bleven en er geen omzettingen optraden. Alle cyanidefracties werden bepaald m.b.v. het doorstroomanalysestelsel. De chlooroxideerbare cyaniden werden berekend uit het verschil van de totaal cyanide en de niet-chlooroxideerbare cyanidegehalten. In Tabel 15 zijn de verschillende aangemaakte standaardoplossingen weergegeven.

Tabel 15: Aangemaakte combinaties van cyanide standaardoplossingen

Groep	Verbinding	Conc. 1 mg/l	Conc. 2 mg/l
Vrije cyaniden: Groep I + II + III	KCN	1	10
	CuCN	1	10
	KAg(CN) ₂	1	10
Vrije cyaniden en ijzer complex cyaniden: Groep I + II + III + IV	KCN	1	5
	CuCN	1	5
	KAg(CN) ₂	1	5
	$K_3Fe(CN)_6$	1	5
Groep III + IV	$K_2Zn(CN)_4$	10	
	$K_3Fe(CN)_6$	10	
Groep II + III + IV	CuCN	1	
	$K_2Zn(CN)_4$	10	
	$K_3Fe(CN)_6$	10	

De resultaten bekomen bij analyse van de verschillende cyanidefracties in functie van de tijd, zijn weergegeven in Tabel 16 t.e.m. Tabel 19.

Tabel 16: Rendementsbepaling bij meting van KCN, CuCN en KAg(CN)₂ i.f.v. concentratie en tijd

10 mg/l	<i>Totaal CN</i> %	<i>Vrije CN</i> %	<i>Niet-Cl oxid. CN</i> %	<i>Chlooroxid. CN</i> %
Duplo analyses	200x verdund	200 x verdund	200 x verdund	
T = 0 dagen	93.1	94.8	< 0.5	93.1
T = 7 dagen	89.7	91.6	< 0.5	89.7
T = 14 dagen	90.2	89.9	< 0.5	90.2
1 mg/l				
Duplo analyses	50x verdund	50 x verdund	50 x verdund	
T = 0 dagen	96.3	98.0	< 0.5	96.3
T = 7 dagen	91.7	94.0	< 0.5	91.7
T = 14 dagen	92.7	94.3	< 0.5	92.7

De oplossingen zijn stabiel over een periode van minstens 14 dagen. De resultaten van het totaal, het vrije en het chlooroxideerbare cyanide gehalte zijn zoals verwacht statistisch niet significant verschillend.

Tabel 17: Rendementsbepaling bij meting van KCN, CuCN, KAg(CN)₂ en K₃Fe(CN)₆ i.f.v. concentratie en tijd

5 mg/l	<i>Totaal CN</i> %	<i>Vrije CN</i> %	<i>Niet-Cl oxid. CN</i> % K ₃ Fe(CN) ₆	<i>Chlooroxid. CN</i> %
Duplo analyses	200x verdund	200 x verdund	100 x verdund	
T = 0 dagen	97.6	99.3	92.4	99.4
T = 7 dagen	88.9	91.5	92.8	87.3
T = 14 dagen	90.9	90.8	91.6	90.6
1 mg/l				
Duplo analyses	50x verdund	50 x verdund	25 x verdund	
T = 0 dagen	99.5	102.0	84.9	104.4
T = 7 dagen	105.8	103.6	84.5	113
T = 14 dagen	100.2	96.7	91.1	103.3

De oplossingen zijn stabiel over een periode van minstens 14 dagen. De resultaten van de vrije en chlooroxideerbare cyaniden, en de som van de vrije en niet-chlooroxideerbare t.o.v. de totaal cyaniden zijn statistisch niet significant verschillend.

Tabel 18: Rendementsbepaling bij meting van K₂Zn(CN)₄ en K₃Fe(CN)₆ i.f.v. concentratie en tijd

10 mg/l	<i>Totaal CN</i> %	<i>Vrije CN</i> %	<i>Niet-Cl oxid. CN</i> % K ₃ Fe(CN) ₆	<i>Chlooroxid. CN</i> % K ₂ Zn(CN) ₄
Duplo analyses	200x verdund	200 x verdund	200 x verdund	
T = 0 dagen	97.7	103.5	97.9	97.4
T = 7 dagen	97.8	103.7	94.6	101.0
T = 14 dagen	97.3	104.2	95.3	99.3

De oplossingen zijn stabiel over een periode van minstens 14 dagen. De resultaten van de vrije en chlooroxideerbare cyaniden, en de som van de vrije en niet-chlooroxideerbare t.o.v. de totaal cyaniden zijn statistisch niet significant verschillend.

Tabel 19: Rendementsbepaling bij meting van CuCN , $\text{K}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ en $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ i.f.v. concentratie en tijd

10 mg/l 1 mg/l CuCN	Totaal CN %	Vrije CN %	Niet-Cl oxid. CN % $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	Chlooroxid. CN %
Duplo analyses	250x verdund	200 x verdund	250 x verdund	
T = 0 dagen	97.0	103.4	99.9	94.3
T = 7 dagen	95.3	97.5	99.2	91.7
T = 14 dagen	94.3	97.8	98.4	90.5

De oplossingen zijn stabiel over een periode van minstens 14 dagen. De resultaten van de vrije en chlooroxideerbare cyaniden, en de som van de vrije en niet-chlooroxideerbare t.o.v. de totaal cyaniden zijn statistisch niet significant verschillend.

3.2.3 Besluit

Voor de verschillende types van cyanideverbindingen worden in functie van de tijd reproduceerbare resultaten bekomen met een hoge terugvindingsgraad, onafhankelijk van de concentratie. Bij combinatie van verschillende types van cyanideverbindingen treden er geen omzettingen op in functie van de tijd. De cyanidestandaarden moeten steeds afgeschermd van het licht bewaard worden.

3.3 Invloed van de extractieparameters op de cyanide bepaling

Voor de bepaling van de verschillende cyanideverbindingen m.b.v. de doorstroomanalyse en voor het uitvoeren van de chlorinatie op vaste monsters, dienen de aanwezige cyanideverbindingen voorafgaandelijk geëxtraheerd te worden uit de vaste monsters. Het extractierendement voor totaal cyanidebepaling in vaste stoffen werd nagegaan in functie van de extractieverhouding vaste stof/vloeistof en in functie van de concentratie van de extractievloeistof (NaOH)^{xviii}.

Op vier reële vaste afvalmonsters

- Grondstaal 1: slib, herkomst onbekend
- Grondstaal 2: vast afval, bedrijfssector vatenreiniging
- Grondstaal 3: papierslib van steenbakkerij
- Grondstaal 4: vast afval, afvalconditionering

werden vijf onafhankelijke uitlogingen uitgevoerd waarbij een vaste stof/vloeistof extractieverhouding van 1/5 en 1/10 werd toegepast in 0.25, 1 en 2.5M NaOH. De extracties werden, afgeschermd van het licht, geschud gedurende 16 uur. Het extract werd gefiltreerd over een zwartbandfilter en bewaard in een donkere glazen fles.

Uitloging 1: 10g monster in 50ml NaOH 0.25M

Uitloging 2: 10g monster in 50ml NaOH 2.5M

Uitloging 3: 10g monster in 100ml NaOH 0.25M

Uitloging 4: 10g monster in 100ml NaOH 2.5M

Uitloging 5: 10g monster in 100ml NaOH 1M

De bekomen analyseresultaten zijn weergegeven in Tabel 20.

Tabel 20: Totaal cyanidebepaling van reële afvalmonsters in functie van de extractieparameters

Uitloging		Staal 1	Staal 2	Staal 3	Staal 4
Verhouding Vaste st./vloeist	C _{NaOH} (M)	Resultaat t (mg/kg)	Resultaat t (mg/kg)	Resultaat t (mg/kg)	Resultaat t (mg/kg)
1/5	0.25M	57.9	31.3	245	172
1/5	2.5M	59.8	28.4	292	151
1/10	0.25M	57.7	28.0	251	204
1/10	2.5M	60.2	29.1	286	184
1/10	1M	67.0	28.6	289	160
Gemiddeld (mg/kg)		60.5	29.1	273	174
STDV (mg/kg)		3.8	1.3	23	21
RSD (%)		6.3	4.4	8	12

Uitgaande van de resultaten van de geteste monstertypes kan besloten worden dat geen significante verschillen van het totaal cyaniderendement vastgesteld worden voor de verschillende extractieverhoudingen vaste stof/vloeistof (1/5 en 1/10) alsook voor het gebruik van verschillende concentraties aan extractiereagens (0.25, 1 en 2.5M NaOH).

Gebaseerd op deze resultaten wordt in de compendiummethode CMA2/I/C.2.2 en CMA2/I/C.2.3 voor de bepaling van cyanideverbindingen van vaste monsters een extractieverhouding van 1/10 vaste stof/vloeistof vooropgesteld in een 1M NaOH concentratie. De extractie wordt, afgeschermd van het licht, geschud gedurende 16 uur en vervolgens gefiltreerd over een zwartbandfilter.

3.4 Invloed van de gebruikte reagentia op de cyanide bepaling

3.4.1 Invloed van de NaOH concentratie op de totaal cyanide bepaling

Bij het doorstroomanalyzesysteem wordt een destillatiereagens aangemaakt op basis van citroenzuur (Los 50 g citroenzuur op in ± 350 ml Milli-Q water en voeg 120 ml 2.5M NaOH toe. Breng, indien nodig, de pH op 3.8 met HCl of NaOH en leng aan tot 500 ml). Tijdens onderstaande test werd nagegaan of de buffercapaciteit van het destillatiereagens voldoende is om monsters te analyseren welke voorafgaandelijk geëxtraheerd werden met 1M NaOH. De totaal cyanideconcentraties werden bepaald van een 100 µg/l K₂Zn(CN)₄ cyanidestandaardoplossing, opgelost in variërende NaOH concentraties van 0.01 tot 0.5 M. De analyseresultaten zijn weergegeven in Tabel 21.

Uit de resultaten komt naar voren dat de buffercapaciteit van het destillatiereagens voldoet tot een NaOH concentratie van 0.25M. Aangezien de extractie van vaste monsters wordt uitgevoerd met een 1M NaOH-oplossing wordt aanbevolen het extract een factor 10 (minimaal factor 5) te verdunnen alvorens te analyseren met het doorstroomanalyzesysteem. Indien gebruik gemaakt wordt van een ander destillatiereagens dient voorafgaandelijk de toegelaten NaOH concentratie gecontroleerd te worden.

Tabel 21: Totaal cyanide bepaling in functie van de NaOH concentratie

C_{NaOH} (mol/l)	C_{CN} ($\mu\text{g/l}$)
0.01	97.6
0.025	100
0.05	99.4
0.1	101
0.2	106
0.25	103
0.4	70.6*
0.5	33.3*

* optreden van piekervorming

3.4.2 Invloed van de zinkconcentratie op de vrije cyanide bepaling

Bij de bepaling van het vrije cyanide gehalte wordt voor de destillatie aan de monsterstroom een zinkoplossing ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 10g/l) toegevoegd, waardoor aanwezige complex gebonden ijzercyaniden neerslaan als zinkcyanoferraatcomplex en de bepaling van ijzercyaniden wordt voorkomen.

In dit experiment werd nagegaan hoeveel zinksulfaat dient toegevoegd te worden voor de verwijdering van de complex gebonden ijzercyaniden. Aan een complex gebonden ijzercyanide standaard van 100 $\mu\text{g/l}$ werden variërende concentraties aan zinksulfaat toegevoegd, gaande van 0 tot 12.5 g/l. Na toevoeging werd het gehalte aan vrije cyaniden in de oplossing bepaald.

In Tabel 22 worden de resultaten gegeven van het vrije cyanidegehalte voor twee complexe ijzercyanidestandaarden: het berlijns blauw, $[\text{Fe}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)_3]$ en het kalium-hexacyanoferraat(III), $[\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Tabel 22: Vrije cyanide bepaling van 100 $\mu\text{g/l}$ $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ en $\text{Fe}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)_3$ oplossing in functie van de zinksulfaatconcentratie

$C_{\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}$ (g/l)	vrije-cyanide gehalte ($\mu\text{g/l}$):	
	$\text{Fe}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)_3$	$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$
0	22.2	2.38
1	15.5	2.59
2	5.40	1.48
5	0.25	0.52
10	0.05	0.5
12.5	0.00	0.44

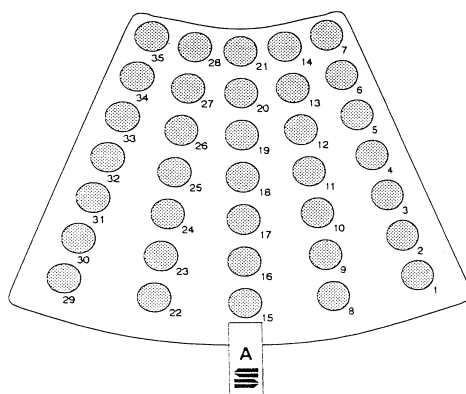
Uit deze testen blijkt dat bij de vrije cyanidebepaling de complexe gebonden ijzercyaniden in belangrijke mate worden meebepaald indien enkel de UV-lamp wordt uitgeschakeld en geen zink wordt toegevoegd. Het toevoegen van zink is noodzakelijk om te voldoen aan de vooropgestelde eis dat bij de bepaling van het gehalte aan vrije cyanide de terugvindingsgraad van complex gebonden ijzercyaniden lager moet zijn dan 5 %. Een zinksulfaatconcentratie van 10g/l, zoals beschreven in NEN 6655^x, is voldoende om een terugvindingsgraad van <5% van de ijzercyanidecomplexen te bekomen.

3.5 Invloed van daglicht op de vrije cyanide bepaling

Uit de literatuur is bekend dat onder invloed van licht ontleding van complexe cyaniden kan plaatsvinden. Het is dus zeer belangrijk om te analyseren monsters reeds vanaf de monsternamen te bewaren in donker gekleurd glaswerk. Ook bij de voorbereiding van monsters moet de invloed van licht geminimaliseerd worden. De uitlogingen worden uitgevoerd in donker gekleurd glaswerk of in erlenmeyers afgeschermd van licht door deze te omwikkelen met aluminiumfolie. De extractievloeistof bekomen na uitloging wordt bewaard in een donkere glazen fles.

Indien bovenstaande aspecten in acht genomen worden, kan het monster enkel bij de analyse gedurende een zeer beperkte tijd, nl. vanaf het plaatsen van het monster in de carrousel tot de uiteindelijke meting, onderhevig zijn aan lichtinvloeden, tenzij donkergekleurde of lichtondoorlaatbare proefbuizen of een lichtondoorlaatbare afschermkap wordt gebruikt. In onderstaand experiment werd nagegaan of blootstelling van het monster aan daglicht tijdens de verblijftijd in de carrousel een invloed heeft op het resultaat. Om dit te na te gaan werden in het A-blok van de carrousel (Figuur 2) verschillende monsters van de 'stabiele' ferri en ferrocyanide complexen geplaatst (in gewone lichtdoorlatende proefbuizen) en in functie van de tijd werd het gehalte aan vrije cyaniden bepaald (± 8 uur). De lichtdoorlatende proefbuizen werden verspreid over het gehele A-blok van de carrousel. Als referentie werd in het midden van het A-blok, op positie 19, één lichtondoorlaatbare proefbuis (proefbuis omgeven door tape) gepositioneerd.

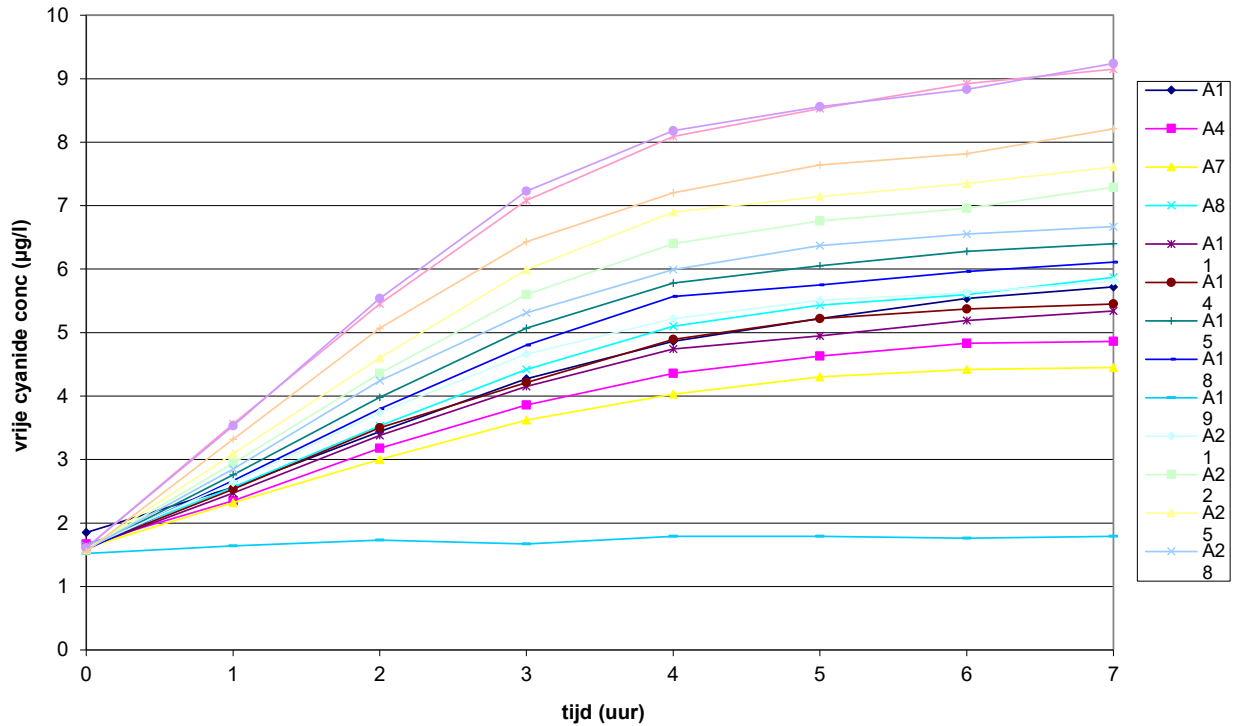
Deze metingen werden uitgevoerd zonder het afdekscherm dat standaard over de carrousel wordt geplaatst. De testen werden uitgevoerd op 2 concentratieniveaus: 100ppb en 1ppm. De bekomen resultaten zijn weergegeven in Figuur 3 t.e.m Figuur 6.



Figuur 2: Afbeelding van de carrousel (A-blok)

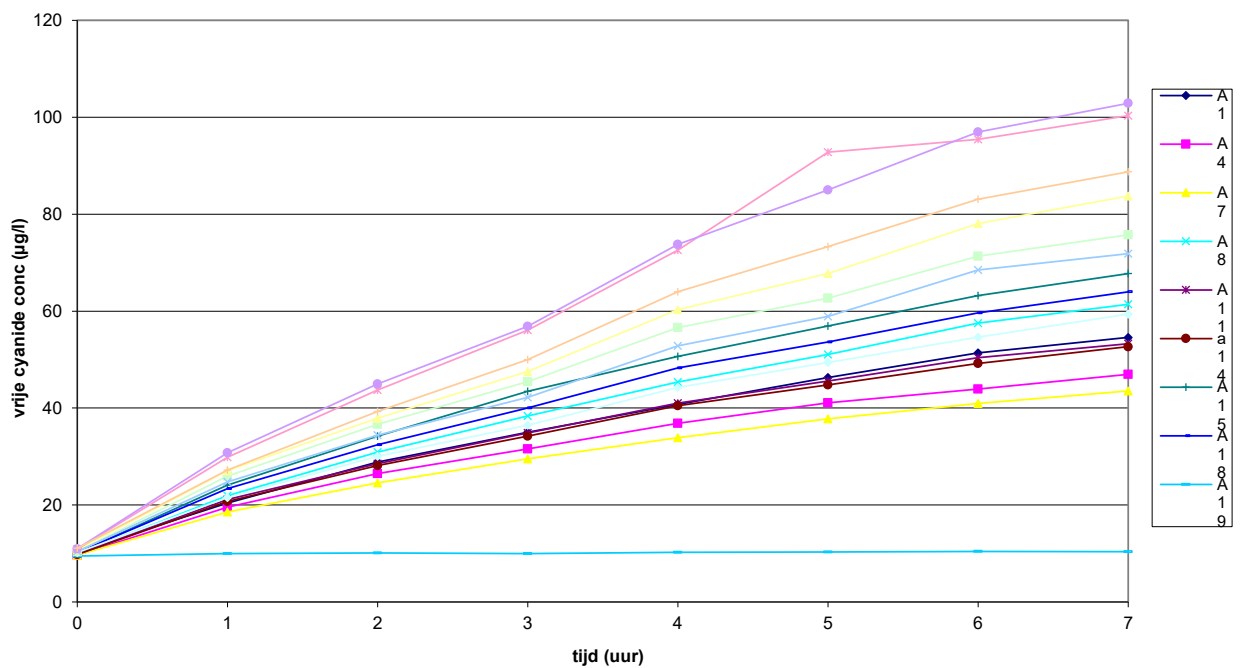
Uit de meetresultaten komt naar voren dat het niet afschermen van de proefbuizen resulteert in een verhoging van de vrije cyanideconcentratie in functie van de tijd. Blootstelling van de analysemonsters aan daglicht tijdens de meting heeft bijgevolg een significante invloed op de analyseresultaten. In de referentieproefbuis (positie 19), afgeschermd van het licht, verandert de vrije cyanideconcentratie niet significant en overschrijdt gedurende de looptijd van de proef op geen enkel moment de maximale normwaarde van 5%. Blootstelling van het cyanidemonster aan daglicht resulteert in een verhoging van de vrije cyanideconcentratie. Vooral de monsters welke het meest onderhevig zijn aan de lichtinval i.e. posities A32 en A29, tonen de grootste verhoging. Bij de $K_3Fe(CN)_6$ -standaard bedraagt de verhoging voor beide concentratieniveaus ongeveer 8% na 4 uur en loopt op tot 10% na 7 uur. Bij de $Fe_4(Fe(CN)_6)_3$ -standaard is de verhoging nog meer significant. Na 4 uur bedraagt de stijging 13% voor een beginconcentratie van 100 $\mu g/l$ $Fe_4(Fe(CN)_6)_3$ -standaard welke oploopt tot zelfs 20%. Bij een beginconcentratie van 1 mg/l $Fe_4(Fe(CN)_6)_3$ -standaard bedraagt de stijging na 4 uur 10%.

Evaluatie kritische factoren bij de cyanide bepalingen



Figuur 3: Invloed van licht op de concentratie van het vrije cyanidegehalte (µg/l) voor $K_3Fe(CN)_6$ -standaard met beginconcentratie van 100µg/l.

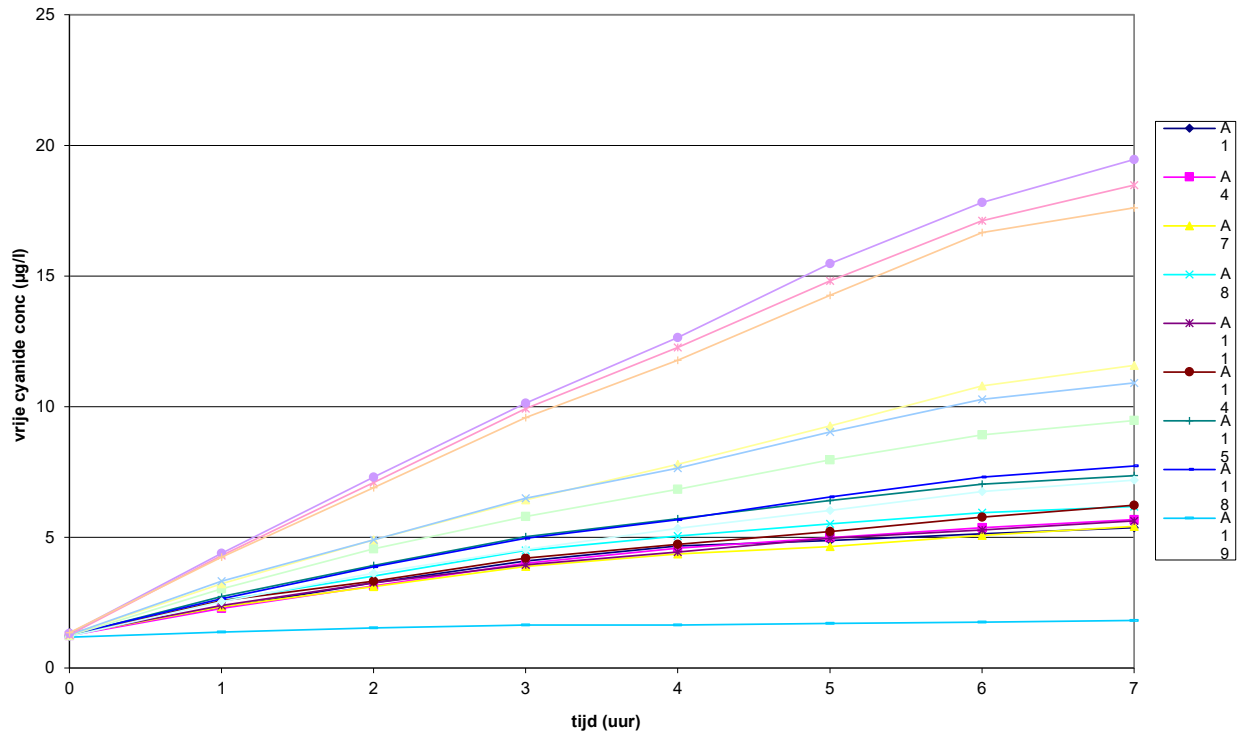
(In de legende worden de posities van de monsters in de carrousel weergegeven)



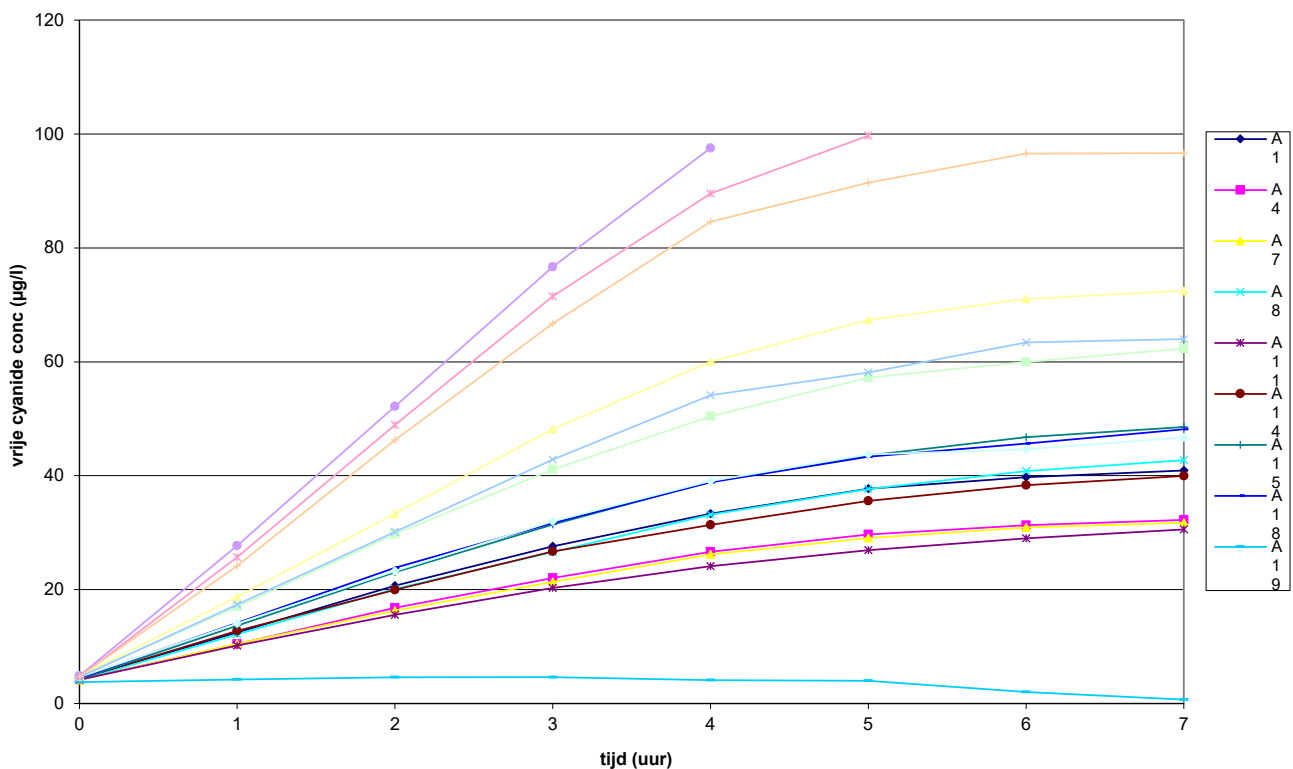
Figuur 4: Invloed van licht op de concentratie van het vrije cyanidegehalte (µg/l) voor $K_3Fe(CN)_6$ -standaard met beginconcentratie van 1 mg/l.

(In de legende worden de posities van de monsters in de carrousel weergegeven)

Evaluatie kritische factoren bij de cyanide bepalingen



Figuur 5: Invloed van licht op de concentratie van het vrije cyanidegehalte (µg/l) voor $\text{Fe}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)_3$ -standaard met beginconcentratie van 100 µg/l. (In de legende worden de posities van de monsters in de carrousel weergegeven)



Figuur 6: Invloed van licht op de concentratie van het vrije cyanidegehalte (µg/l) voor $\text{Fe}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)_3$ -standaard met beginconcentratie van 1 mg/l. (In de legende worden de posities van de monsters in de carrousel weergegeven)

Uit deze resultaten kan men afleiden dat de analysemonsters steeds dienen afgeschermd te worden van het licht. Het afschermen van de carousel met een niet-lichtdoorlatend afdekscherm is noodzakelijk om geen fotodecompositie van complex gebonden ijzer cyaniden te bekomen.



Figuur 7: Afbeelding van het lichtdoorlaatbare afdekscherm

3.6 Invloed van interferenten op de cyanide bepaling

Mogelijke interferenten kunnen verwijderd worden door het uitvoeren van een destillatie. Toch kan de UV-destructie oorzaak zijn van andere storings. Om de invloed van interferenten bij de bepaling van het cyanidegehalte na te gaan, werden een aantal experimenten opgezet waarbij aan een $K_2Zn(CN)_4$ cyanidestandaard interfererende componenten werden toegevoegd. De invloed van de interferent werd significant beschouwd wanneer een verschil van meer dan 5% optreedt met de cyanideconcentratie zonder de aanwezige interferent (= blanco meetwaarde).

In ISO 6703/1 standaard^{vi} werden de volgende limietconcentraties aangegeven:

Nitraationen	500 mg/l
Nitrietionen	500 mg/l
Carbonaationen	1000 mg/l
Thiosulfaationen	1000 mg/l
Sulfide ionen	500 mg/l

3.6.1 Invloed van nitraat in aanwezigheid van organische stof op het totaal cyanidegehalte

De aanwezigheid van NO_3^- en organische stoffen kan onder invloed van UV-licht via oxidatie aanleiding geven tot de vorming van cyanide^{i,xix}. Om de invloed van nitraat in aanwezigheid van organische stoffen (zoals humuszuur of citraten) te bepalen werd aan een oplossing die 100 mg/l humuszuur bevatte, alsook 40 μ g/l cyanidestandaard bevat, een nitraatoplossing (0-1000 mg/l) toegevoegd. De monsters werden onverdund geanalyseerd in duplo.

Tabel 23: Invloed van nitraat /humuszuur op de totaal cyanide bepaling

$C_{NO_3^-}$ (mg/l)	C_{CN^-} (μ g/l)
0	39.71
10	41.20
100	41.70
200	40.38
500	40.33
1000	40.58

Tabel 23 toont dat nitraatconcentraties in het onderzochte gebied (0-1000 mg/l) niet aan de totaal cyanideconcentratie bijdragen. Geen enkele meting vertoont een afwijking die groter is dan 5% ten opzichte van de blanco meetwaarde.

3.6.2 Invloed van nitriet in aanwezigheid van organische stof op het totaal-cyanidegehalte

De aanwezigheid van NO_2^- en organische stoffen kan onder invloed van UV-licht via oxidatie aanleiding geven tot de vorming van cyanide^{i,xix}. Om de invloed van nitriet in aanwezigheid van organische stoffen (zoals humuszuur of citraten) te bepalen werd aan een oplossing die 100 mg/l humuszuur bevatte, alsook 40 μ g/l cyanidestandaard bevat, een nitrietoplossing (0-20 mg/l) toegevoegd. De monsters werden onverdund geanalyseerd in duplo.

Tabel 24: Invloed van nitriet / humuszuur op de totaal cyanide bepaling

$C_{NO_2^-}$ (mg/l)	C_{CN^-} (μ g/l)
0	41.32
2	40.58
4	42.14
5	41.80
10	43.99
15	43.40
20	47.34

Tabel 24 toont dat nitrietconcentraties hoger dan 5 mg/l een significante stijging geven van het totaal cyanidegehalte en bijgevolg niet meer voldoen aan de vooropgestelde voorwaarden, nl. dat de afwijking ten opzichte van de blanco meetwaarde niet groter mag zijn dan 5%.

3.6.3 Invloed van carbonaat op het totaal cyanidegehalte

Carbonaten kunnen in hoge concentraties een invloed hebben op het destructierendement als gevolg van de vrijzetting van CO_2 na toevoeging van zuur en de stijging van de pH^{i,xix}. De mogelijke invloed van de carbonaatconcentratie op het totale cyanidegehalte werd bepaald door aan cyanidestandaarden (40 μ g/l CN^-) verschillende carbonaatconcentraties toe te voegen en het totaal cyanidegehalte te bepalen. De monsters werden onverdund geanalyseerd in duplo.

Tabel 25: Invloed van carbonaat op de totaal cyanide bepaling

$c_{CO_3^{2-}}$ (mg/l)	c_{CN} (μ g/l)
0	40.20
100	39.85
200	38.78
500	38.44
1000	36.69

Tabel 25 toont dat bij CO_3^{2-} -concentraties groter dan 500 mg/l de afwijking ten opzichte van de blanco meetwaarde groter is dan 5% en het effect significant is.

3.6.4 Invloed van sulfiet op het totaal cyanidegehalte

Zwavelverbindingen kunnen tijdens de destillatie ontbinden tot S, H_2S of SO_2 . Bovendien kunnen zwavelverbindingen CN^- omzetten tot thiocyanaten en kunnen ze interfereren bij de analytische bepaling. De aanwezigheid van Na_2SO_3 in de oplossing kan storen bij de colorimetrische bepaling van CN^- vermits sulfieten reageren met chlooramine-T.

De mogelijke invloed van de sulfietconcentratie op de totaal cyanide bepaling werd bepaald door aan een cyanidestandaardoplossing (40 μ g/l CN^-) verschillende sulfietconcentraties toe te voegen en het totaal cyanidegehaltes te bepalen. De monsters werden onverdund geanalyseerd in duplo.

Tabel 26: Invloed van sulfiet op de totaal cyanide bepaling

$c_{SO_3^{2-}}$ (mg/l)	c_{CN} (μ g/l)
0	39.71
0.5	37.64
1	36.24
1.5	34.02
2	29.96
2.5	31.10
5	24.90

Tabel 26 toont dat bij sulfietconcentraties van 0.5 mg/l reeds een significante verlaging van het totaal cyanidegehalte optreedt.

3.6.5 Invloed van thiosulfaat op het totaal cyanidegehalte

Gezien na de chlorinatie-reactie natriumthiosulfaat wordt toegevoegd om het resterende hypochloriet te neutraliseren, werd nagegaan welke invloed de overmaat $Na_2S_2O_3$ heeft op de cyanidebepaling.

Aan 50 ml $K_2Zn(CN)_4$ cyanide standaard oplossing bestaande uit 50 μ g/l CN^- werden verschillende concentraties van $Na_2S_2O_3$ (vast) toegevoegd (50 mg/50 ml, 100 mg/50 ml, 500 mg/50 ml en 1000 mg/50 ml). Vervolgens werd de totaal cyanide concentratie bepaald. De monsters werden onverdund geanalyseerd in duplo.

Tabel 27: Invloed van thiosulfaat op de totaal cyanidebepaling

$c_{S_2O_3^{2-}}$ (mg/l)	c_{CN} (μ g/l)
0	50.96
1000	53.85
2000	54.68
10000	56.74
20000	60.65

Tabel 27 toont dat bij thiosulfaatconcentraties van 1000 mg/l (i.e. 50 mg/50 ml) een significante verhoging van het totaal cyanidegehalte optreedt. Het aanwezige thiosulfaat resulteert bijgevolg in een positieve bijdrage aan de cyanidebepaling.

3.6.6 Invloed van sulfide op het totaal cyanidegehalte

Sulfiden hebben een negatieve invloed op de cyanidebepaling. De mogelijke invloed van de sulfideconcentratie op de totaal cyanide concentratie werd bepaald door aan een cyanidestandaardoplossing van 40 μ g/l verschillende sulfideconcentraties toe te voegen en het totaal cyanidegehalte te bepalen. De monsters werden onverdund geanalyseerd in duplo.

Tabel 28: Invloed van sulfide op de totaal cyanide bepaling

$c_{S^{2-}}$ (mg/l)	c_{CN} (μ g/l)
0	40.14
25	41.18
50	41.15
75	41.47
100	39.06
125	33.40
150	24.48
175	18.64
200	15.76
250	10.05

Tabel 28 toont dat bij sulfidegehaltes groter dan 100 mg/l S^{2-} een te laag totaal cyanidegehalte wordt bepaald m.a.w. de afwijking ten opzichte van de blanco meetwaarde bedraagt meer dan 5%.

3.6.7 Besluit

De invloed van de verschillende interferenten op de totaal cyanidebepaling kan als volgt worden samengevat:

- Nitraat in aanwezigheid van organische stof: geen interferentie in het gebied tot 1000 mg/l.
- Nitriet in aanwezigheid van organische stof: interferentie vanaf 5 mg/l.
- Carbonaat: interferentie vanaf 500 mg/l.
- Sulfiet: interferentie lager dan 0.5 mg/l
- Thiosulfaat: interferentie lager dan 1000 mg/l

4 CYANIDE PROEFRONDE

4.1 Organisatie

In oktober 2001 werd door OVAM aan verschillende laboratoria een uitnodiging verstuurd i.v.m. vraag naar deelname aan de proefronde cyanide bepalingen. Verwijzend naar dit schrijven (Bijlage 1) hebben 22 laboratoria hun deelname bevestigd:

Icontrol BV
Analytico Milieu BV
Ascor Envirocontrol
Becewa
Bodemkundige Dienst van België
Chemiphar
Ecca NV
Envirotox Laboratoria
ERC
Indaver
Labo Devlieger
Laboratoria Van Vooren
Lisec
Lovap
PCM
PIH
Royal Haskoning (Iwaco)
Servaco
SGS Depauw & Stokoe
Shanks B&P Sobry
Tauw Laboratorium
WasteControl

De deelnemende laboratoria hebben voorafgaandelijk een informatiebrief ontvangen waarin een duidelijke omschrijving werd gegeven van de verschillende cyanidevormen en tevens werden enkele aandachtspunten geformuleerd die - proefondervindelijk binnen het Vito laboratorium - noodzakelijk zijn voor het uitvoeren van een correcte analyse (Bijlage 2). De referentiemonsters (6) werden afgehaald op 21 november 2001. De resultaten dienden gerapporteerd te worden voor 12 december 2001, gebruik makend van elektronisch verstuurde invulformulieren.

4.2 Beschrijving referentiemonsters

Monster CN/2001/1: Basische oplossing van $K_3Fe(CN)_6$ met een concentratie van 10 mg/l CN^- in 0.01M NaOH (cyanide van groep IV, niet-chlooroxideerbaar cyanide).

Monster CN/2001/2: Basische oplossing van KCN, CuCN en $KAg(CN)_2$ met een concentratie van 1 mg/l CN^- voor elke verbinding in 0.01M NaOH (cyanideverbindingen van respectievelijk groep I, II en III, vrije cyaniden).

Monster CN/2001/3: Basische oplossing van KCN, CuCN, KAg(CN)₂ met een concentratie van 1 mg/l CN⁻ voor elke verbinding en K₃Fe(CN)₆ met een concentratie van 10 mg/l CN⁻ in 0.01M NaOH (combinatie van monster 1 en 2).

Monster CN/2001/4: Basische oplossing van AgCN met een concentratie van 1.5 mg/l CN⁻ in 0.1M NH₃ (cyanideverbinding van groep II).

Monster CN/2001/5: Basische oplossing van K₃Fe(CN)₆ met een concentratie van 500 µg/l CN⁻ en SCN met een concentratie van 5 mg/l CN⁻ in 0.01M NaOH.

Monster CN/2001/6: Reëel vast monster (filterkoek). Het monster werd gedurende 2 dagen gedroogd bij 70°C en vervolgens gezeefd door een 2 mm en een 1 mm zeef. Het monster werd gehomogeniseerd en verdeeld over 32 monsternamepotjes.

4.3 Statistische verwerking

De verschillende datasets werden in eerste instantie onderworpen aan een uitschieterstest. Met de Grubbs test (95% betrouwbaarheidsinterval, 2-zijdig) werden de uitschieters bepaald en verwijderd. Indien onvoldoende meetwaarden boven de detectielimiet aanwezig waren, werden van deze datasets visueel de extreme waarden verwijderd. Vervolgens werd voor elke cyanide fractie de gemiddelde waarde, de relatieve standaarddeviatie en de bias (afwijking van de gemiddelde meetwaarde t.o.v. de referentiewaarde) berekend.

4.4 Resultaten en bespreking

Van de deelnemende laboratoria hebben 9 laboratoria de resultaten bekomen door toepassing van de manuele methoden. Voor de bepaling van de totale cyanide en de niet-chlooroxideerbare cyaniden werd een destillatie uitgevoerd conform de compendiummethode CMA2/I/C2.1 of de methode beschreven in Standard Methods 4500-CN. Voor de bepaling van de vrije cyaniden hebben de laboratoria een rechtstreekse cyanidebepaling uitgevoerd d.m.v een kleurreactie. Enkel labo 7 en 14 hebben de vrije cyanide bepaling uitgevoerd na een destillatie. De overige deelnemers hebben de verschillende cyanide fracties (totaal, niet-chlooroxideerbaar en vrij) bepaald met een doorstroomanalysestelsel (FA: flow analyser). De resultaten van de verschillende monsters zijn weergegeven in Tabel 29 t.e.m. Tabel 34. In de tabellen zijn de resultaten weergegeven van:

1. Totaal cyaniden
2. Niet-chlooroxideerbare cyaniden: rechtstreekse cyanidebepaling na chloorinatie
3. Chlooroxideerbare cyaniden: verschilberekening van totaal en niet-chlooroxideerbare cyaniden.
4. Vrije cyaniden: rechtstreekse bepaling d.m.v. kleurreactie of na destillatie

Tabel 29: Ringtestresultaten van monster CN/2001/1 (water)

		1	2	3	4
	Methode	Totaal CN µg/l	Niet-Cl oxyd. CN µg/l	Cl-oxyd CN (= 1 - 2) µg/l	Vrije CN µg/l
Labo 01	manueel	11055	7431	3624	313
Labo 02	manueel	10350	7625	2725	287
Labo 03	FA	8400	6500	2100	570
Labo 04	FA	8827	89	8738	127
Labo 05	FA	9930	8260	1670	273
Labo 06	manueel	11100	niet bepaald	niet bepaald	360
Labo 07	manueel	7550	100	7450	258
Labo 08	manueel	9720	8990	730	260
Labo 09	FA	9206	9206	0	380
Labo 10	manueel	10410	9990	420	322
Labo 11	FA	9349	9499	0	357
Labo 12	FA	8780	8480	300	321
Labo 13	manueel	900			300
Labo 14	manueel	10637	niet bepaald	niet bepaald	260
Labo 15	FA	9728			398
Labo 16	FA	9450	8790	660	232
Labo 17	FA	7785	6695	1090	208
Labo 18	FA	9440	7510	1930	303
Labo 19	FA	9679	9278	401	270
Labo 20	FA	9518	6328	3190	285
Labo 21	manueel	13000	< 50	13000	270
Labo 22	FA	8600	8600	0	220
Labo 23	FA	8537	9333	0	277
Gemiddelde		9431	8282	1178	293
Stand. Dev.		970	1140.6	1212.7	50.4
RSD (%)		10.3	13.8	103	17.2
Referentie		10000	10000		
% Bias		-5.7	-17.2		

Grubbs uitschieter of extreme waarde

Tabel 30: Ringtestresultaten van monster CN/2001/2 (water)

		1	2	3	4
	Methode	Totaal CN µg/l	Niet-Cl oxyd. CN µg/l	Cl-oxyd CN (= 1 - 2) µg/l	Vrije CN µg/l
Labo 01	manueel	3263	< 50	3263	3107
Labo 02	manueel	2880	<10	2880	2430
Labo 03	FA	2100			
Labo 04	FA	1867	5	1862	1600
Labo 05	FA	2880	<1	2880	2860
Labo 06	manueel	4900			4500
Labo 07	manueel	2289	1500	789	2028
Labo 08	manueel	2700	<0,050	2700	2700
Labo 09	FA	2762	10	2752	2666
Labo 10	manueel	3060	0	3060	3050
Labo 11	FA	2896	426	2470	2881
Labo 12	FA	2840	<2	2840	3000
Labo 13	manueel	8500			2100
Labo 14	manueel	2930	8	2922	2800
Labo 15	FA	2873			2880
Labo 16	FA	2980	< 6	2980	2300
Labo 17	FA	2590	0.165	2510	2716
Labo 18	FA	2950	<5	2950	2963
Labo 19	FA	3072	11.2	3061	2900
Labo 20	FA	2765	<5	2765	2557
Labo 21	manueel	4300	< 50	4300	3300
Labo 22	FA	2900	0	2900	4200
Labo 23	FA	2833	< 25	2834	2870
Gemiddelde		2893	5	2860	2743
Stand. Dev.		153.9		198.9	334.1
RSD (%)		5.3		7.0	12.2
Referentie		3000	0	3000	3000
% Bias		-3.6		-4.7	-8.6

Grubbs uitschieter of extreme waarde

Tabel 31: Ringtestresultaten van monster CN/2001/3 (water)

		1	2	3	4
	Methode	Totaal CN µg/l	Niet-Cl oxyd. CN µg/l	Cl-oxyd CN (= 1 - 2) µg/l	Vrije CN µg/l
Labo 01	manueel	13127	9390	3737	3260
Labo 02	manueel	14130	9450	4680	3160
Labo 03	FA		7400		
Labo 04	FA	10807	7680	3127	1720
Labo 05	FA	12500	8310	4170	2960
Labo 06	manueel	31700			4500
Labo 07	manueel	8738	0	8738	2039
Labo 08	manueel	11400	9480	1920	2650
Labo 09	FA	9349	7327	2022	2440
Labo 10	manueel	13350	9090	4260	4100
Labo 11	FA	11331	2083	9248	3307
Labo 12	FA	11900	9670	2230	2850
Labo 13	manueel	11300			2800
Labo 14	manueel	13147	11300	1847	2950
Labo 15	FA	12598			3001
Labo 16	FA	10040	8620	1420	2410
Labo 17	FA	13328	7288	6040	2528
Labo 18	FA	12538	6190	6348	2835
Labo 19	FA	12813	9479	3334	2980
Labo 20	FA	19973	5813	14160	2579
Labo 21	manueel	16900	< 50	16900	3200
Labo 22	FA	13000	8600	4400	3000
Labo 23	FA	12742	9072	3670	3183
Gemiddelde		12189	8480	3547	2930
Stand. Dev.		1255	1388.2	1496.7	595.7
RSD (%)		10.3	16.4	42.2	20.3
Referentie		13000	10000	3000	3000
% Bias		-6.2	-15.2	18.2	-2.3

Grubbs uitschieter of extreme waarde

Tabel 32: Ringtestresultaten van monster CN/2001/4 (water)

		1	2	3	4
	Methode	Totaal CN µg/l	Niet-Cl oxyd. CN µg/l	Cl-oxyd CN (= 1 - 2) µg/l	Vrije CN µg/l
Labo 01	manueel	2043	< 50	2043	1709
Labo 02	manueel	1800	<10	1800	1750
Labo 03	FA				
Labo 04	FA	1400	<5	1400	1400
Labo 05	FA	1550	<1	1550	1590
Labo 06	manueel	1900			700
Labo 07	manueel	1237	150	1087	1265
Labo 08	manueel	1600	<0.050	1600	1600
Labo 09	FA	1572	6	1566	467.2
Labo 10	manueel	1620	0	1620	1900
Labo 11	FA	1692	1354	338	1659
Labo 12	FA	1505	< 2	1505	1160
Labo 13	manueel	1300			1500
Labo 14	manueel	1570	150	1420	1568
Labo 15	FA	1654			1665
Labo 16	FA	1500	< 6	1500	1030
Labo 17	FA	1628	0.463	1627	1640
Labo 18	FA	1611	<5	1611	1613
Labo 19	FA	1724	12.8	1711	1584
Labo 20	FA	1358	<5	1358	1350
Labo 21	manueel	2100	< 50	2100	1850
Labo 22	FA	1800	0	1800	1040
Labo 23	FA	1593	< 25	1593	1603
Gemiddelde		1625	4	1605	1524
Stand. Dev.		215.3		237.2	244.8
RSD (%)		13.2		14.8	16.1
Referentie		1500		1500	1500
% Bias		8.4		7.0	1.6

Grubbs uitschieter of extreme waarde

Tabel 33: Ringtestresultaten van monster CN/2001/5 (water)

		1	2	3	4
	Methode	Totaal CN	Niet-Cl oxyd. CN	Cl-oxyd CN (= 1 - 2)	Vrije CN
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Labo 01	manueel	569	177	392	5611
Labo 02	manueel	601	495	106	4910
Labo 03	FA		250		24
Labo 04	FA	513	400	113	15
Labo 05	FA	568	388	180	14.5
Labo 06	manueel	700			interfer?
Labo 07	manueel	1663	0	1663	27
Labo 08	manueel	5200	310	4890	5030
Labo 09	FA	600	307	293	21.38
Labo 10	manueel	692	210	482	storing SCN
Labo 11	FA	427	292	135	25.3
Labo 12	FA	610	417	193	20.3
Labo 13	manueel	370			5800
Labo 14	manueel	516	685	0	51
Labo 15	FA	522			23
Labo 16	FA	485	412	73	17
Labo 17	FA	496	336	160	13.3
Labo 18	FA	457	260	197	15
Labo 19	FA	519	478	41	16.5
Labo 20	FA	777	315	462	10.8
Labo 21	manueel	2700	< 50	2700	570
Labo 22	FA	440	230	210	0
Labo 23	FA	471	475	0	15.9
Gemiddelde		544	338	189.8	19.2
Stand. Dev.		102.4	97.9	149.7	11.0
RSD (%)		18.8	28.9	78.9	57.3
Referentie		500	500	0	0
% Bias		8.8	-32.3		

Grubbs uitschieter of extreme waarde

Tabel 34: Ringtestresultaten van monster CN/2001/6 (bodem)

		1	2	3	4
	Methode	Totaal CN mg/kg	Niet-Cl oxyd. CN mg/kg	Cl-oxyd CN (= 1 - 2) mg/kg	Vrije CN mg/kg
Labo 01	manueel	1080	1080	< 5	< 5
Labo 02	manueel	1031	1026	<10	<1
Labo 03	FA	2100			
Labo 04	FA	1376	1340	36	2.3
Labo 05	FA	1120	1030	89	< 5
Labo 06	manueel	1.5	1.5	<	0.8
Labo 07	manueel	42	25	17	5.4
Labo 08	manueel	1070	540	530	<1,0
Labo 09	FA	509	465	44	83.4
Labo 10	manueel	1000	1000	0	0
Labo 11	FA	991	263	728	13.2
Labo 12	FA	1620	1110	510	12.8
Labo 13	manueel	1080			
Labo 14	manueel	1260	niet bepaald	niet bepaald	4.32
Labo 15	FA	1119			6.01
Labo 16	FA	1065	1037	28	2.17
Labo 17	FA	1257	728	530	<1
Labo 18	FA	997	900	97	<1
Labo 19	FA	1158	1164	< 0.5	< 0.5
Labo 20	FA	1060	1099	0	6.02
Labo 21	manueel	< 100	< 100	< 100	< 50
Labo 22	FA	1100	1100	0	180
Labo 23	FA	1131	1098	33	0.38
Gemiddelde		1095	936	204	4.9
Stand. Dev.		80	289	278.3	4.6
RSD (%)		7.3	30.9	136.7	94.4

Grubbs uitschieter of extreme waarde

4.4.1 Bespreking monster CN/2001/1 (water)

Het referentiemonster is een oplossing van een gecomplexeerde ijzer cyanide standaard $K_3Fe(CN)_6$ met een concentratie van $10000 \mu\text{g/l CN}^-$ in 0.01M NaOH . Bij het uitvoeren van de analyses dient bijgevolg $10000 \mu\text{g/l CN}^-$ voor totaal en niet-chlooroxideerbaar cyaniden teruggevonden te worden. De resultaten zijn weergegeven in Tabel 29.

Voor de totaal cyaniden werd een gemiddelde waarde van $9431 \mu\text{g/l CN}^-$ bekomen met een relatieve standard deviatie (RSD) van 10.3%, resulterend in een bias van -5.7%. Voor de niet chlooroxideerbare cyaniden werd een gemiddelde waarde van $8282 \mu\text{g/l}$ bekomen met een RSD van 13.8% resulterend in een bias van -17.2%. Zowel voor de meetspreiding als de accuraatheid wordt een grotere afwijking bekomen.

Navraag bij de deelnemende laboratoria resulteerde in volgende opmerkingen:

- Een aantal laboratoria zijn niet vertrouwd met de chlorinatieprocedure en voeren deze test niet routinematig uit.
- De chlorinatie wordt door de verschillende laboratoria niet analoog uitgevoerd. Er treden verschillen op in:
 - hoeveelheid extractievloeistof (50ml, 100ml,...)
 - concentratie hypochloriet (13%, 15%, 31%,...)
 - toegevoegde hoeveelheid hypochloriet
 - neutralisatiereagens (natriumthiosulfaat, ascorbinezuur,...)
- Het toevoegen van $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ na de chlorinatie (neutralisatie hypochloriet) waarbij een controle wordt uitgevoerd met een kalium-iodide zetmeel papier, is voor verschillende laboratoria onduidelijk.
- Verschillende laboratoria brengen de verdunningsfactor welke optreedt indien men aan de extractievloeistof hypochloriet toevoegt, niet in rekening (bv. indien aan 50 ml extractievloeistof 5 ml NaOCl wordt toegevoegd, is de verdunningsfactor 1.1). Indien deze factor niet in rekening gebracht wordt kan bv. bij een verdunningsfactor van 1.1 een fout van 10% optreden. Een vergelijkende fout kan optreden indien men natriumthiosulfaat in oplossing toevoegt en hiervoor niet corrigeert.

Het resultaat van de chlooroxideerbare cyaniden, berekend uit het verschil van de totale en niet-chlooroxideerbare cyaniden, zou verwaarloosbaar moeten zijn. Alhoewel het referentiemonster is samengesteld uit een gecomplexeerde standaard, wordt er een fractie chlooroxideerbare (of vrije) cyaniden teruggevonden worden. Vermoedelijk kan dit toegeschreven worden aan de afbraak van de initiële standaard door lichtblootstelling. Het resultaat van de chlooroxideerbare cyaniden ligt echter hoog ($1178 \mu\text{g/l}$) met een meetspreiding van 103%. Deze afwijkende waarde kan toegeschreven worden aan het feit dat de chlooroxideerbare cyaniden worden berekend uit het verschil van de totale en niet-chlooroxideerbare cyaniden. Vermits in dit referentiemonster deze cyanideverbindingen in dezelfde concentratie aanwezig zijn, treedt er bij de verschilberekening, rekening houdend met de meetonzekerheden van de bekomen resultaten, een grote fout op.

Voor de bepaling van de vrije cyaniden wordt een gemiddelde meetwaarde van $293 \mu\text{g/l}$ bekomen met een RSD van 17.2%. Theoretisch mag men stellen dat de chlooroxideerbare en vrije cyaniden gelijkwaardig zijn. De resultaten tonen aan dat de meetdata van de vrije cyaniden betrouwbaarder zijn dan de meetdata van de chlooroxideerbare cyaniden.

Uit alle resultaten komt naar voren dat Labo 7 systematisch te lage meetwaarden bekomt voor de totale, niet-chlooroxideerbare en vrije cyaniden. Labo 21 daarentegen bekomt systematisch te hoge resultaten. Beide laboratoria ondervinden problemen bij het uitvoeren van de chlorinatie-reactie.

De T-test voor vergelijking van gemiddelden van onafhankelijke metingen geeft aan dat er geen significante verschillen kunnen genoteerd worden tussen de resultaten bekomen met de manuele en de doorstroomanalyse methode.

4.4.2 Bespreking monster CN/2001/2 (water)

Het referentiemonster is een oplossing van vrije cyaniden waarvan de cyanideverbindingen respectievelijk in groep I, II en III gesitueerd zijn. KCN, CuCN en KAg(CN)₂ met een concentratie van 1000 µg/l CN⁻ voor elke verbinding werden opgelost in 0.01M NaOH. Voor de totale cyaniden, de chlooroxideerbare cyaniden en de vrije cyaniden dient telkens 3000 µg/l CN⁻ teruggevonden te worden. De resultaten zijn weergegeven in Tabel 30.

De gemiddelde waarde voor de totale cyaniden bedraagt 2893 µg/l met een meetspreiding van 5.3% en een bias van -3.6%. Voor de chlooroxideerbare cyaniden worden analoge resultaten bekomen i.e. gemiddelde waarde van 2860 µg/l, RSD van 7.0% en een bias van -4.7%. Gezien het feit dat er geen niet-chlooroxideerbare cyaniden aanwezig zijn, is bij de verschilanalyse geen additionele fout opgetreden en worden vergelijkende resultaten bekomen. Voor de vrije cyaniden bedraagt de gemiddelde waarde 2743 µg/l met een meetspreiding van 12.2% en een bias van -8.6.

4.4.3 Bespreking monster CN/2001/3 (water)

Het referentiemonster bestaat uit een oplossing van vrije en gecomplexeerde cyaniden. In 0.01M NaOH werden KCN, CuCN en KAg(CN)₂ met een concentratie van 1000 µg/l CN⁻ voor elke verbinding en K₃Fe(CN)₆ met een concentratie van 10000 µg/l CN⁻ opgelost. Voor de totale cyaniden diende bijgevolg een concentratie van 13000 µg/l CN⁻ teruggevonden te worden, voor de niet-chlooroxideerbare cyaniden 10000 µg/l CN⁻ en voor de chlooroxideerbare en vrije cyaniden telkens 3000µg/l CN⁻. De resultaten zijn weergegeven in Tabel 31.

De gemiddelde meetwaarde van de totale cyaniden bedraagt 12189 µg/l met een meetspreiding van 10.3% en een bias van -6.2%. De resultaten van de niet-chlooroxideerbare cyaniden bedragen 8480 µg/l met een RSD van 16.4% en een bias van -15.2%. Voor de vrije cyaniden wordt een gemiddelde waarde van 2930 µg/l met een meetspreiding van 20.3% en een bias van -2.3% bekomen. Al deze resultaten zijn qua meetspreiding en bias in vergelijking met de vorige resultaten.

Analoog aan de resultaten van monster CN/2001/1 treedt er bij de berekening van de chlooroxideerbare cyaniden een grote meetspreiding en bias op. De gemiddelde waarde bedraagt 3547 µg/l met een RSD van 42.2% en een bias van 18.2%. Deze resultaten bevestigen nogmaals dat de berekening van de chlooroxideerbare cyaniden resulteert in grote verschillen. Een accuratere waarde wordt bekomen door bepaling van de vrije cyaniden welke kunnen gelijkgesteld worden aan de chlooroxideerbare cyaniden.

4.4.4 Bespreking monster CN/2001/4 (water)

Het referentiemonster bestaat uit een AgCN standaard met een concentratie van 1500 µg/l CN⁻ opgelost in 0.1M NH₃. De meetwaarde van de totale, de chlooroxideerbare en de vrije cyaniden dient 1500 µg/l CN⁻ te bedragen. De resultaten zijn weergegeven in Tabel 32.

De resultaten van de verschillende cyanide fracties worden voor de deelnemende laboratoria zeer goed teruggevonden. Gemiddelde meetwaarden van ± 1600 µg/l en meetspreidingen van ± 15% met een maximale bias van 8.5% worden bekomen.

De uitvoering van de chlorinatie-reactie is voor enkele laboratoria niet correct wat resulteert in een foutieve waarde van de chlooroxideerbare cyaniden.

4.4.5 Bespreking monster CN/2001/5 (water)

Het referentiemonster is samengesteld uit een gecomplexeerde ijzer cyanide standaard $K_3Fe(CN)_6$ met een concentratie van 500 $\mu\text{g/l CN}^-$ en een interferent nl. SCN^- met een concentratie van 5000 $\mu\text{g/l CN}^-$, opgelost in 0.01M NaOH. Voor de totale en niet-chlooroxideerbare cyaniden dient 500 $\mu\text{g/l CN}^-$ teruggevonden te worden. De resultaten zijn weergegeven in Tabel 33.

Aan de oplossing werd als interferent kaliumthiocyanaat toegevoegd. Bij de bepaling van cyaniden mag deze verbinding niet mee geanalyseerd worden. Bij de manuele methode kunnen er problemen optreden indien de vrije cyaniden rechtstreeks worden bepaald in de oplossing d.m.v. een colorimetrische bepaling. Behalve CN^- reageert ook SCN^- met chlooramine-T en vormt een kleurreactie met het nicotine-(1,3-dimethylbarbituurzuurreagens. Het meebepalen van SCN^- kan voorkomen worden met behulp van een destillatiestap. Bij een doorstroomanalytisch systeem kan de dissociatie van thiocyanaat voorkomen worden door voor de UV-ontsluiting gebruik te maken van een borosilicaatspiraal (filterende werking: UV stralen kleiner dan 290 nm worden niet doorgelaten) en een UV-B lamp (UV straling hoger dan 290 nm worden uitgezonden voor de dissociatie van de complexe cyaniden).

Uit de resultaten komt naar voren dat laboratoria uitgerust met een doorstroomanalytisch systeem het interfererende thiocyanaat niet mee analyseren en bijgevolg een correcte UV-ontsluiting toepassen. Bij het uitvoeren van de vrije cyanide bepaling volgens de manuele methode en specifiek met de rechtstreekse colorimetrische bepaling treedt er interferentie van thiocyanaat op. Indien een destillatiestap wordt uitgevoerd voor de colorimetrische bepaling (labo 7 en 14) wordt de interferentie van thiocyanaten geëlimineerd. Deze resultaten bevestigen dat een destillatiestap noodzakelijk is voor het elimineren van aanwezige interferenten.

4.4.6 Bespreking monster CN/2001/6 (bodem)

Het vast monster is een gehomogeniseerd reëel monster (filterkoek) bestaande uit gecomplexeerde ijzer cyaniden (i.e. niet-chlooroxideerbare cyaniden). Analyses binnen het Vito laboratorium uitgevoerd in functie van de tijd (over een periode van 1 maand) hebben aangetoond dat het monster stabiel blijft.

De gemiddelde waarde van het totaal cyanide gehalte bedraagt 1095 mg/kg met een meetspreiding van 7.3%. De laboratoria met afwijkende waarden hebben de analyses uitgevoerd zowel met de manuele als met de doorstroomanalyse techniek. Bijgevolg kunnen deze afwijkingen niet toegeschreven worden aan een bepaalde analysetechniek.

De bepaling van de niet-chlooroxideerbare cyaniden resulteert in een grote meetspreiding (30.9%) waardoor ook de berekening van de chlooroxideerbare cyaniden resulteert in sterk uiteenlopende waarden. Alhoewel de chlooroxideerbare en de vrije cyaniden gelijkwaardig moeten zijn, is dit in de resultaten niet terug te vinden. Voor de bepaling van het vrije cyanide gehalte wordt een lage meetwaarde i.e. een gemiddelde van 4.9 mg/kg bekomen. De berekening van de chlooroxideerbare fractie resulteert in een grote afwijking omdat de totaal cyaniden en de niet-chlooroxideerbare cyaniden van dezelfde grootte-orde zijn.

Indien het gehalte aan niet-chlooroxideerbare cyaniden wordt bepaald na chlorinatie wordt een gemiddelde waarde van 936 mg/kg met een meetspreiding van 30.9% bekomen. Als

aanvullende informatie werden de niet-chlooroxideerbare cyaniden berekend uit het verschil van totaal en vrije cyaniden, resulterend in een gemiddelde waarde van 1092 mg/kg en een meetspreiding van 7.7%.

4.4.7 Aanvullende experimenten: chlorinatiereactie

Uit de resultaten komt naar voren dat de chlorinatie-reactie voor veel laboratoria moeilijk uitvoerbaar is, resulterend in lage rendementen. In het Vito laboratorium werden additionele testen uitgevoerd om de procedure van het chlorinatieproces te evalueren. De invloed van NaOCl en Na₂S₂O₃ op de cyanidebepaling werd gecontroleerd.

Aan 50 ml monster, bevattende 100 µg/l K₃Fe(CN)₆, werd 5 ml NaOCl 13% toegevoegd. De oplossing werd 2 uur geroerd m.b.v. een magneetroerder (afgeschermd van het licht) en het hypochloriet werd geneutraliseerd met Na₂S₂O₃. Vermits het referentiemonster bestaat uit een gecomplexeerd ijzer cyanide, mag er geen chlorinatie van het cyanide complex optreden. Vermits het hypochloriet wordt geneutraliseerd met thiosulfaat, kan in de restoplossing hypochloriet of thiosulfaat aanwezig zijn, afhankelijk van de toegevoegde hoeveelheid Na₂S₂O₃. Indien te weinig Na₂S₂O₃ wordt toegevoegd, zal hypochloriet in de restoplossing blijven. Bij een overmaat aan Na₂S₂O₃ zal thiosulfaat in de restoplossing aanwezig zijn. Verschillende hoeveelheden Na₂S₂O₃ worden toegevoegd aan de gechlorideerde oplossingen om mogelijke interferentie te bepalen bij de totaal cyanide analyse. De analyses werden uitgevoerd volgens CMA2/I/C2.2 en zijn weergegeven in Tabel 35. Alle monsters werden in tweevoud onverdund, 5 en 10 maal verdund geanalyseerd.

De neutralisatie-reactie van natriumhypochloriet met natriumthiosulfaat verloopt volgens onderstaande reactie. Indien aan 50 ml oplossing 5 ml 13% NaOCl wordt toegevoegd en er wordt verondersteld dat na chlorinatie alle NaOCl nog aanwezig is, dient theoretisch 345 mg Na₂S₂O₃ te worden toegevoegd aan 50 ml oplossing om alle hypochloriet te neutraliseren.

Neutralisatie-reactie: $4\text{NaClO} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{NaOH} \rightarrow 4\text{NaCl} + 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

Tabel 35: Invloed van reagentia en interferenten van de chlorinatie op de totaal cyanide bepaling

mg Na ₂ S ₂ O ₃ per 50 ml	Verdunning	Rendement
20	0 x	69%
	5 x	96%
	10 x	108%
69	0 x	62%
	5 x	77%
	10 x	97%
168*	0 x	69%
	5 x	65%
	10 x	76%
300	0 x	87%
	5 x	80%
	10 x	80%
690	0 x	96%
	5 x	89%
	10 x	87%
1660	0 x	100%
	5 x	96%
	10 x	90%

* hoeveelheid toegevoegd met controle zetmeelpapier

Indien er geen interferentie zou zijn in de restoplossing na chlorinatie, zouden de resultaten bekomen bij analyse van verschillende verdunningen, gelijkwaardig moeten zijn. Uit de resultaten komen verschillen naar voren.

Indien zeer weinig thiosulfaat wordt toevoegd (20 en 69 mg/50 ml) worden lage rendementen bekomen bij analyse van onverdunde monsters. De rendementen verhogen bij verdunning van de monsters. Deze resultaten duiden aan dat in de restoplossing nog een fractie hypochloriet aanwezig is wat resulteert in een onderdrukking van het signaal.

Indien een hoeveelheid thiosulfaat (168 mg/50 ml) wordt toegevoegd, bepaald op basis van de controle met het zetmeelpapiertje, of meer, worden geen significante verschillen waargenomen in de gemeten cyanideconcentratie bij analyse van de verschillende verdunde oplossingen.

Uit de resultaten is af te leiden dat het noodzakelijk is om de chlorinatieprocedure exact toe te passen. De chlorinatiereactie levert reproduceerbare resultaten op op voorwaarde dat de analysemethode strikt wordt toegepast.

4.4.8 Besluit

In Tabel 36 wordt voor de verschillende monsters een overzicht gegeven van de relatieve standaard deviatie en de bias voor de verschillende cyanide fracties. De resultaten kunnen als volgt samengevat worden:

- De bepaling van de totaal cyaniden kan zowel wat betreft de manuele methode als de doorstroomanalyse methode uitgevoerd worden binnen analytisch aanvaardbare grenzen.
- Bij de bepaling van de niet-chlooroxideerbare cyaniden treedt er t.o.v. de totaal cyanide bepaling een grotere meet spreiding en een hogere bias op. Deze verhoging kan toegeschreven worden aan de chlorinatie stap. Verschillende laboratoria ondervinden problemen bij het uitvoeren van de chlorinatie, resulterend in lagere rendementen.
- Bij de berekening van de chlooroxideerbare cyaniden zijn grote afwijkingen te noteren toe te schrijven aan de cumulatie van de meetonzekerheden op de analyseresultaten. Bijgevolg resulteren de chlooroxideerbare cyaniden, bekomen na verschilberekening van de totaal en niet-chlooroxideerbare cyaniden, in minder reproduceerbare resultaten.
- De chlorinatie reactie levert op regelmatige basis problemen op. De richtlijnen voor het uitvoeren van de chlorinatie moeten strikt opgevolgd worden om reproduceerbare resultaten te bekomen. De bekomen ringtest resultaten tonen aan dat enkel bij een exacte opvolging van de procedure goede resultaten worden bekomen.
Procedure: Voeg aan 50 ml watermonster (of uitloging van vast monster) 5 ml NaOCl 13% toe. Voeg indien nodig NaOH_c toe tot de pH > 12. Roer de oplossing gedurende 2 uur, beschut van licht, m.b.v. een magneetroerder. Vernietig vervolgens de overmaat NaOCl met Na₂S₂O₃ door test op KI-zetmeetpapiertje (verkleuring van zwart naar wit). Bewaar de oplossing in donkere glazen flesjes.
- Bij een manuele bepaling van de vrije cyaniden m.b.v. colorimetrie worden, indien geen destillatie wordt uitgevoerd, thiocyanaten meebepaald. Het toepassen van een manuele methode m.b.v. een destillatie en volledig afgeschermd van het licht, blijkt moeilijk uitvoerbaar. Bijgevolg wordt geopteerd om de vrije cyaniden rechtstreeks te bepalen met doorstroomanalyse. In tweede instantie kunnen de vrije cyaniden bepaald worden door een verschilberekening van de totaal en niet-chlooroxideerbare cyaniden.
- De rechtstreekse bepaling van de vrije cyanide concentratie m.b.v. het doorstroomanalyse systeem resulteert in juiste en meer reproduceerbare resultaten. Deze methode wordt bijgevolg aangewezen als referentiemethode.
- Omwille van de problemen die kunnen optreden bij de chlorinatie reactie, werd geverifieerd of een verschilberekening van totaal en vrije cyaniden resulterend in de berekening van de niet-chlooroxideerbare cyaniden meer accuraat is. Zoals weergegeven in de overzichtstabel Tabel 36 worden spreidingen van maximaal 18% bekomen met een maximale bias van -8%. Enkel indien de waarden voor totaal en vrije cyaniden vergelijkbaar zijn (Monsters CN/2001/2 en 4), kan geadviseerd worden om de niet-chlooroxideerbare cyaniden te bepalen na chlorinatie.

Tabel 36: Samenvatting resultaten cyanide ringtest

	Totaal CN		Niet-chlooroxid. CN		Chlooroxid. CN (=tot-niet-chl.ox)		Vrije CN		Niet-chlooroxid. CN (=tot-vrije)	
	% RSD	% Bias	% RSD	% Bias	% RSD	% Bias	% RSD	% Bias	% RSD	% Bias
CN/2001/1	10.3	-5.7	13.8	-17.2	103		17.2		10.4	-7.8
CN/2001/2	5.3	-3.6		5	7.0	-4.7	12.2	-8.6		84*
CN/2001/3	10.3	-6.2	16.4	-15.2	42.2	18.2	20.3	-2.3	11.2	-7.1
CN/2001/4	13.2	8.4		4	14.8	7.0	16.1	1.6		96*
CN/2001/5	18.8	8.8	28.9	-32.3		190		19	17.8	2.0
CN/2001/6	7.3		30.9			138		4.9	7.7	

* lage concentratie

4.5 Aanbevelingen

Gebaseerd op de resultaten bekomen uit de ringtest en samengevat in paragraaf 4.4.8 kunnen volgende aanbevelingen geformuleerd worden:

- De bepaling van het totaal gehalte aan cyaniden kan uitgevoerd worden met het doorstroomanalyzesysteem en met de manuele methode.
- De bepaling van de vrije cyanide concentratie wordt uitgevoerd met de doorstroomanalysetechniek resulterend in juiste en reproduceerbare resultaten. De vrije cyaniden vormen de meest toxische groep van cyaniden en dienen bijgevolg zo nauwkeurig mogelijk bepaald te worden.
- De bepaling van de niet-chlooroxideerbare cyaniden kan op 2 manieren uitgevoerd worden:
 1. Rechtstreekse bepaling van de niet-chlooroxideerbare cyaniden na chlorinatie. De chlorinatie-reactie dient strikt uitgevoerd te worden om reproduceerbare resultaten te bekomen zoals beschreven in het besluit (paragraaf 4.4.8).
 2. Uit de verschilberekening van totaal en vrije cyaniden, beiden bepaald met het doorstroomanalyzesysteem.

REFERENTIES

- ⁱ Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th Edition, 1998.
- ⁱⁱ Barsotti L.R. and Palmer T.A., *Comparison of Analytical Methods for the Determination of Total and Free Cyanide in Solid Waste*, Hazardous and Industrial Waste Testing: Fourth Symposium; ASTM STP 886, 1986.
- ⁱⁱⁱ J. de Koning, *Cyaniden - eigenschappen, analyse en behandeling van cyanidehoudend afvalwater*, ISSN 0169-6246, TU Delft, 1994.
- ^{iv} Tauw Infra Consult BV, Laboratoriumonderzoek cyanidebepalingen, Deventer, juni 1992.
- ^v J. Nouwen, C. Cornelis, G. Schoeters en P. Geuzens, *Normering van bodemverontreiniging door cyaniden*, 1998/DIA/R/205, 1998.
- ^{vi} ISO 6703/1 (1984): Water quality: Determination of cyanide. Determination of total cyanide.
- ^{vii} ISO 6703/2 (1984): Water quality: Determination of cyanide. Determination of easily liberatable cyanide.
- ^{viii} NEN 6489 (1982): Water: Fotometrische bepaling van het totale gehalte aan cyanide.
- ^{ix} DIN 38405/13 (1981): Bestimmung von Cyaniden. Bestimmung des Gesamtcyanids. Bestimmung des leicht freisetzbaren Cyanids.
- ^x NEN 6655 (1997): Water en bodem: Fotometrische bepaling van het totale gehalte aan cyanide en het gehalte aan vrije cyanide met behulp van continue doorstroomanalyse.
- ^{xi} NEN-EN-ISO 14403 (1998) (ontw EN): Waterkwaliteit: Bepaling van het totale gehalte aan cyanide en het gehalte aan vrije cyanide met behulp van continue doorstroomanalyse.
- ^{xii} CMA2/I/C2.1. (juli 1999): Fotometrische bepaling van het totale en niet-chlooroxydeerbare cyanidegehalte na manuele destillatie.
- ^{xiii} CMA2/I/C2.2 (november 2001): Fotometrische bepaling van het totale en niet-chlooroxydeerbare cyanidegehalte met een doorstroomanalysestelsel.
- ^{xiv} CMA2/I/C2.3 (april 2001): Fotometrische bepaling van het vrije cyanidegehalte met een doorstroomanalysestelsel.
- ^{xv} ISO DIS 11262 (TC 190): Soil quality: Determination of cyanide.
- ^{xvi} ISO/FDIS 14403 (TC 147): Water quality: Determination of total cyanide and free cyanide by continuous flow analysis.
- ^{xvii} ISO/CD 17380 (TC 190): Soil quality: Photometric determination of total cyanide and free cyanide content. Method by continuous flow analysis.
- ^{xviii} K. Duysens, K. Tirez, N. De Brucker, *Validatie van de spectrofotometrische bepaling van het gehalte totaal- en vrije cyanide in bodem en water met een doorstroomanalysestelsel*, 2000/MIM/R/145.
- ^{xix} Meeussen J.C.L., Temminghoff E.J.M., Keizer M.G. and Novozamsky I., *Spectrophotometric determination of total cyanide, ironcyanide complexes, free cyanide and thiocyanate in water by a continuous flow system*, Analyst, 114 (8), 1989.