

rapportnr. 502501017

Bepaling van vrij- en totaal-cyanide in grond en
water met een doorstroomanalysestelsel:
evaluatie van ontwerp NEN-6655

J.J. van Staden, M.W.G. Moayeri-Mirck,
R.F.M.J. Cleven en H.J. v.d. Wiel

september 1994

VERZENDLIJST

- 1 Directie RIVM
- 2 Dr. F.J.J. Brinkmann
- 3 Ir. J.J.G. Kliet
- 4 Dr. Th. G. Aalbers
- 5 Ir. R. v.d. Berg
- 6 Drs. P. Lagas
- 7 Drs. R. Ritsema
- 8 Dr. Ir. M.A.G.T. van de Hoop
- 9 J. Neele
- 10 M. Boshuis-Hilverdink
- 11-14 Auteurs
- 15 Hoofd bureau voorlichting en Public Relations
- 16 Bureau Projecten- en Rapportenregistratie
- 17 Bibliotheek RIVM
- 18-28 Reserve-exemplaren LAC
- 29-33 Reserve-exemplaren

Mede ter informatie aan:

- 34 Drs. D. Hortensius, NNI
- 35 Ing. J.J. Klokman, Prov. Noord-Holland
- 36 J.W.F. Cornelissen, Waterschap de Dommel
- 37 H. Kaper, PWN
- 38 K.R. Lammers, Hoogovens
- 39 Drs. W.H. Munters, VROM
- 40 Drs. E.P.T.H. Ruwiel, VROM
- 41 G.C.M. Tielens-Wester, RIZA
- 42 A. Veldhuisen, Oranjewoud
- 43 H. Zeewuster, Prov. Drente
- 44 M.A. Otten-Scholten, Tauw
- 45 H. Janssens, Alcontrol
- 46 J. Dankers, BCO
- 47 Depot van Nederlandse Publikaties en Nederlandse bibliografie

INHOUDSOPGAVE	pagina
VERZENDLIJST	ii
ABSTRACT	iv
SAMENVATTING	v
1 INLEIDING	1
1.1 Doel	1
1.2 Toxiciteit cyaniden	1
1.3 Onderzoeksopzet	1
2 MATERIAAL EN METHODEN	2
2.1 Chemicaliën	2
2.2 Monsters	2
2.3 Vrij- en totaal-cyanide, ontwerp NEN-6655	3
2.4 Totaal-cyanide volgens NEN-6489	4
2.5 Vrij-cyanide volgens ISO 6703/2	4
2.6 Thiocynaat, IC-methode	4
3 RESULTATEN	5
3.1 Optimalisatie zinksulfaat-oplossing voor de vrij-cyanidebepaling	5
3.2 Invloed van de NaOH-concentratie in de monsters	6
3.3 Bepalingsrendement totaal-cyanide	6
3.4 Invloed van de extraktietijd	7
3.5 Invloed van nitraat op het totaal-cyanidegehalte	8
3.6 Invloed van carbonaat op het totaal-cyanidegehalte	8
3.7 Invloed van sulfiet op het totaal-cyanidegehalte	9
3.8 Invloed van nitriet op het totaal-cyanidegehalte	9
3.9 Invloed van sulfide op het totaal-cyanidegehalte	10
3.10 Invloed daglicht op het vrij-cyanidegehalte van oplossingen met cyanidecomplexen	10
3.11 Houdbaarheid van de reagentia	11
3.12 Herhaalbaarheid	11
3.13 Lineariteit van de kalibratiecurve	13
3.14 Lineariteit boven het meetgebied	14
3.15 Onderste analysegrens	15
3.16 Vergelijkbaarheid totaal-cyanide	15
4 DISCUSSIE EN CONCLUSIES	18
REFERENTIES	19

Determination of free and total cyanides in soil and water with a continuous flow system:
evaluation of Dutch draft standard NEN-6655

ABSTRACT

The Dutch draft standard "Water and soil - Photometric determination of the content of total and free cyanide by continuous flow analysis" is examined and if needed modified.

Modification of the analysis system and reagents has resulted in a reliable continuous flow analysis system with less chemical waste and a better performance than the draft method.

The most important method characteristics were determined and a comparison of the results of 11 soil samples with a manual method (NEN-6489) has been made.

SAMENVATTING

De ontwerp-methode voor de fotometrische bepaling van het totale gehalte aan cyanide (totaal-cyanide) en het gehalte aan vrij-cyanide in water en bodem met een doorstroomanalysestelsel (Ontwerp NEN-6655) is onderzocht en zonnodig gewijzigd.

De ontwerp-methode is gemodificeerd om de storingsgevoeligheid van de methode te verlagen en om minder chemisch afval te produceren.

De belangrijkste methode-parameters en storingen werden vastgesteld.

De totaal-cyanide gehalten in 11 verontreinigde grondmonsters gevonden met de gewijzigde methode en met NEN-6489 werden met elkaar vergeleken.

1 INLEIDING

1.1 Doel

Binnen de commissie 390 01 01 "Cyanide" van het NNI is een ontwerp-methode voor de fotometrische bepaling van het totale gehalte aan cyanide (totaal-cyanide) en het gehalte aan vrij-cyanide in water en bodem met een doorstroom-analysesysteem (CFA) tot stand gekomen. Omdat het RIVM deelneemt aan de cyanide-commissie is de voorgestelde methode onderzocht en zonodig aangepast, zodat de in dit onderzoek verkregen gegevens gebruikt kunnen worden voor de totstandkoming van de definitieve NEN. Het onderzoek is uitgevoerd in de periode 01-06-93 tot 01-05-94.

1.2 Toxiciteit cyaniden

Waterstofcyanide ($pK_a=9.36$) is volgens Hartung [1] de vierde meest toxische substantie. Een concentratie van 153 mg/m^3 HCN in lucht is na 30 minuten letaal voor mensen. Concentraties van 0.02 tot 0.1 mg/l zijn volgens Doudoroff [2] dodelijk voor kleine vissen. De verhouding cyanide/waterstofcyanide is zeer pH-afhankelijk: bij pH 8 is de HCN-concentratie vrijwel 100%; bij pH 10 is de cyanide-concentratie vrijwel 100%. Tabel 1 geeft de huidige C-waarden en voorgestelde "interventiewaarden bodemsanering" (i-waarde) voor grond/sediment en grondwater.

Tabel 1. Huidige C-waarden en voorgestelde "interventiewaarden bodemsanering" (i-waarde).

cyanideverbinding	grond/sediment (mg/kg droge stof)		grondwater ($\mu\text{g/l}$)	
	i-waarde	C-waarde	i-waarde	C-waarde
cyaniden vrij	20	100	1500	100
cyaniden complex (pH<5)	650	500	1500	200
cyaniden complex (pH>5)	50	500	1500	200
thiocyanaten	20	-	1500	-

1.3 Onderzoeksopzet

De volgende punten beschrijven globaal de onderzoeksopzet:

- het vervaardigen van een analyse-opstelling voor totaal- en vrij-cyanide-bepalingen volgens de ontwerp NEN-6655, oktober 1992 [3] (CFA-methode),
- het opzetten van ionchromatografische methode voor de bepaling van thiocynaat,
- het testen van het extraktierendement van grondmonsters met natriumhydroxideoplossing,
- het testen van de CFA-methode op storingsgevoeligheid, bepalingrendement, herhaalbaarheid en lineariteit,
- vergelijken van de totaal-cyanide resultaten gevonden met de CFA-methode met een manuele methode, waarbij ook monsters met thiocynaat betrokken worden,
- testen of de CFA-methode in staat is om de verschillende cyanidevormen specifiek te bepalen.

2 MATERIAAL EN METHODEN

2.1 Chemicaliën

Voor dit onderzoek werden naast de in de voorschriften [3,4,5,6] genoemde, de volgende chemicaliën gebruikt:

berlijns blauw (licht oplosbaar), $\text{KFe}[\text{FeCN}_6]$, 306.9 g/mol, Chroma Gesellschaft 1B 193

berlijns blauw (onoplosbaar), $\text{Fe}_4[\text{FeCN}_6]_3$, 859.3 g/mol, Chroma Gesellschaft 1B 029

kaliumnitraat, KNO_3 , p.a.

natriumcarbonaat, Na_2CO_3 , p.a.

natriumsulfiet, Na_2SO_3 , p.a.

natriumnitriet, NaNO_2 , p.a.

natriumsulfide, $\text{Na}_2\text{S}\cdot\text{H}_2\text{O}$, p.a.

humuszuur, 600-1000 g/mol, Fluka 53680

2.2 Monsters

Voor dit onderzoek zijn de volgende monsters gebruikt:

monstercode omschrijving

IEM zandmonster (droog), afkomstig van een ringonderzoek RIVM, mei 1989,

PWL licht verontreinigd klei van een gasfabrieksterrein, Tauw, PW low-1,
93-05-27

GCM zwaar verontreinigd klei van een gasfabrieksterrein, Tauw, GCM-1,
93-05-28

OW 314 verontreinigd zand van een gasfabrieksterrein; OranjeWoud, 1993

OW 315 verontreinigd klei/veen van een gasfabrieksterrein; OranjeWoud, 1993

OW 320 verontreinigd zavel van een gasfabrieksterrein; OranjeWoud, 1993

OW 325 verontreinigd zavel van een gasfabrieksterrein; OranjeWoud, 1993

OW 335^{2.8} verontreinigd veen van een gasfabrieksterrein; OranjeWoud, 1993

OW 335^{3.5} verontreinigd veen van een gasfabrieksterrein; OranjeWoud, 1993

OW 349 verontreinigd veen van een gasfabrieksterrein; OranjeWoud, 1993

OW 350 verontreinigd klei van een gasfabrieksterrein; OranjeWoud, 1993

Met uitzondering van het monster "IEM" zijn de monsters "veldvochtig" in bewerking genomen. De in dit rapport vermelde gehalten voor de grondmonsters zijn, met uitzondering van monster "IEM", uitgedrukt per kilo veldvochtige grond.

2.3 Vrij- en totaal-cyanide, ontwerp NEN-6655

2.3.1 Principe

Vloeistoffen kunnen direct geanalyseerd worden. Van grondmonsters wordt met een NaOH-oplossing een extract gemaakt. Voor de bepaling van totaal-cyanide wordt het monster of het verdunde monsterextract met een slangenpomp in het analysesysteem gebracht en gemengd met een buffer van pH 4. Vervolgens wordt de oplossing eerst door de UV-eenheid en daarna door de destillatie-eenheid geleid. Het destillaat wordt met de slangenpomp in een mengspiraal gebracht en gemengd met achtereenvolgens een buffer, een chlooramine-T-oplossing en een gebufferde oplossing van pyridine-4-carbonzuur en barbituurzuur. Na passeren van de verwarmde reaktiespiraal wordt met een fotometer de extinctie van de vloeistofstroom gemeten en geregistreerd op een recorder. De bepaling van vrij-cyanide vindt plaats in hetzelfde analysesysteem als gebruikt voor totaal-cyanide, waarbij echter een zinksulfaatoplossing aan de monsterstroom wordt toegevoegd en de UV-eenheid uitgeschakeld is.

2.3.2 Experimenteel

Voor dit onderzoek is de methode zoals beschreven in ontwerp NEN-6655 [3] enigszins gewijzigd. De gewijzigde ontwerp NEN-6655 wordt in dit rapport de "onderzochte methode" genoemd.

De opstelling volgens ontwerp NEN-6655 gaf bij doorleiden van een cyanide-standaard een onregelmatig fotometersignaal. Dit werd veroorzaakt door een onregelmatige destillatie. Ter verbetering werden de volgende wijzigingen aangebracht:

- de luchtflow vóór de UV-ontsluiting werd verhoogd van 0.32 naar 0.60 ml/min.
- de geforceerde destillatie-afvoer met een pompslang werd vervangen door een directe afvoer naar het afvalvat.

Ontwerp NEN-6655 schrijft een opstelling van de UV-lamp met spiraal van borosilicaatglas voor, waarbij geen licht met een golflengte kleiner dan 290 nm de vloeistofstroom in de spiraal bereikt. Om dit te bereiken is voor dit onderzoek een 16 Watt UV-A-lamp, type Philips, TL/29 D 16/09N, bestelnr. 109.9503 gebruikt. Het emissiegebied van deze lamp is 305-420 nm, met een maximale emissie bij 355 nm. De voordelen van deze lamp zijn, dat de bestaande opstelling met een kwartsspiraal gebruikt kan worden en dat het gewenste golflengtegebied een hogere intensiteit heeft.

Omdat bleek dat de buffercapaciteit van de destillatiebuffer voor monsters met meer dan 0.01 mol/l NaOH te laag was, werd de concentratie van de destillatiebuffer verhoogd (zie 3.2).

De buffer werd als volgt bereid:

- los 50 g citroenzuur, $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$, op in 200 ml water,
- voeg 140 ml NaOH 2.5 mol/l toe,
- stel met een pH-meter de pH in op 3.8,
- gebruik afhankelijk van de pH NaOH 2.5 mol/l of HCl 1 mol/l,
- vul de oplossing aan met water tot circa 500 ml en meng.

De verhoogde capaciteit van de destillatiebuffer bleek zoutkristallen in de destillatieopstelling te veroorzaken. Om dit probleem op te lossen optimaliseerden we de concentratie van de zinksulfaatoplossing (zie 3.1). De voor dit onderzoek gebruikte (optimale) zinksulfaatoplossing bevat 10 g $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ per liter water.

2.4 Totaal-cyanide volgens NEN-6489

Voor dit onderzoek werd de methode zoals beschreven in [4] gebruikt.

2.5 Vrij-cyanide volgens ISO 6703/2

Voor dit onderzoek werd de methode zoals beschreven in [5] gebruikt.

2.6 Thiocyanaat, IC-methode

Voor de ionchromatografische bepaling van thiocyanaat werd de methode zoals beschreven in DIONEX Document nr. 034791 [6] met de volgende werk-condities gebruikt:

volume monsterlus	: 20 μl ,
analytische kolom	: Dionex Ionpac AS11 (4 mm),
loopvloeistof	: 45 mmol/l NaOH in 40 % (v/v) methanol/water,
flow loopvloeistof	: 1 ml/min.,
suppressor	: ASR-suppressor in chemische suppressie mode.

3 RESULTATEN

3.1 Optimalisatie zinksulfaat-oplossing voor de vrij-cyanidebepaling

Zinksulfaat voorkomt disproportioneering van de hexacyanoferraat(II)- en hexacyanoferraat(III)-ionen bij de bepaling van vrij-cyanide [3].

De optimale zinksulfaat-concentratie werd bepaald door met de onderzochte methode het vrij-cyanide-gehalte te bepalen van hexacyanoferraat(II)- en hexacyanoferraat(III)-standaarden, 100 µg/l CN, bij verschillende zinksulfaat-concentraties (tabel 2).

Tabel 2. Gevonden vrij-cyanidegehalten, voor kaliumhexacyanoferraat(II)- en kaliumhexacyanoferraat(III)-standaarden, 100 µg/l CN, bij verschillende zinksulfaat-concentraties, $C_{ZnSO_4 \cdot 7H_2O}$.

$C_{ZnSO_4 \cdot 7H_2O}$ (g/l)	gevonden vrij-cyanidegehalten (µg/l) voor:			
	$K_3Fe(III)(CN)_6$		$K_4Fe(II)(CN)_6$	
	analyse 1	analyse 2	analyse 1	analyse 2
0	2.2	1.9	16	16
1	2.2	2.2	5.5	7.6
2	1.3	1.6	1.1	1.1
5	1.0	0.7	0.6	0.8
10	0.6	0.6	0.2	0.2
12.5	0.2	0.6	0.3	0.7
25	*	*	*	*

*: Bij deze zinksulfaat-concentratie was door kristalvorming in de destillatie-eenheid geen betrouwbare analyse mogelijk.

Uit de tabel blijkt dat zinksulfaat-concentraties hoger dan 10 g/l geen significant ($s=0.3$ µg/l) lagere vrij-cyanidegehalten geven. Omdat we streven naar een zo laag mogelijk chemicaliënverbruik, kiezen we de optimale zinksulfaat-concentratie bij 10 g/l $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$. De ontwerp NEN-6655 laat in een kaliumhexacyanoferraat(III)-oplossing van 100 µg/l CN, 10 µg/l vrij-cyanide toe, zodat de onderzochte methode hieraan ruimschoots voldoet. Opvallend is, dat volgens de ontwerp NEN-6655 de methode ook zonder zinksulfaat zou voldoen. Uit de tabel blijkt, dat het vrij-cyanidegehalte van een kaliumhexacyanoferraat(II)-oplossing een kritischer test voor de methode is.

3.2 Invloed van de NaOH-concentratie in de monsters

De invloed van de NaOH-concentratie in de monsters werd vastgesteld door met de onderzochte methode van cyanidestandaarden, met verschillende NaOH-concentraties, de totaal-cyanidegehalten te bepalen (tabel 3). Uit de tabel blijkt dat de gevonden gehalten in cyanide-standaarden met NaOH-concentraties kleiner dan 0.25 mol/l niet meer verschillen dan op grond van de standaarddeviatie ($s=2 \mu\text{g/l}$) bij $100 \mu\text{g/l}$ CN verwacht mag worden.

Tabel 3. Gevonden totaal-cyanidegehalten, c_{CN} , voor cyanidestandaarden, $100 \mu\text{g/l}$ CN, met verschillende NaOH concentraties, c_{NaOH} .

c_{NaOH} (mol/l)	c_{CN} analyse 1 ($\mu\text{g/l}$)	c_{CN} analyse 2 ($\mu\text{g/l}$)
0.01	99.9	99.4
0.025	97.5	99.4
0.05	92.4	98.0
0.1	94.7	94.7
0.2	94.3	97.5
0.25	98.5	99.0
0.4 *	112.7	63.5

* NaOH-concentraties ≥ 0.4 mol/l vervormden de pieken.

3.3 Bepalingsrendement totaal-cyanide

Voor de bepaling van de bepalingrendementen werden van standaarden kaliumthiocyanaat, kaliumhexacyanoferraat(III), kaliumhexacyanoferraat(II), licht oplosbaar berlijns blauw en onoplosbaar berlijns blauw de totaal-cyanidegehalten bepaald. Uit de gevonden totaal-cyanidegehalten werden de gemiddelde bepalingrendementen berekend (tabel 4).

Tabel 4. Gemiddelde bepalingrendementen voor verschillende cyanide-verbindingen; c_{CN} is de theoretische cyanide concentratie.

verbinding	c_{CN} ($\mu\text{g/l}$)	rendement (%)	s (%)	n
KSCN (analyse aug '93)	1000	0.84	0.02	4
KSCN (analyse feb '94)	1000	0.28	0.05	7
$\text{K}_3\text{Fe(III)(CN)}_6$	100	97	1.4	7
$\text{K}_4\text{Fe(II)(CN)}_6$	100	99	1.5	7
$\text{KFe[Fe(CN)}_6] \text{ *1}$	61.0	88	0.6	8
$\text{Fe}_4[\text{Fe(CN)}_6]_3 \text{ *2}$	64.5	67	0.2	2

*1: in water licht oplosbaar berlijns blauw

*2: in water onoplosbaar berlijns blauw

De ontwerp NEN-6655 stelt dat het systeem voldoet indien het bepalingrendement voor kaliumhexacyanoferraat(III) tenminste 90% is en in de thiocynaat-standaard geen cyanide wordt aangetoond. Uit tabel 4 blijkt, dat het bepalingrendement voor kaliumhexacyanoferraat(III) ($c_{CN}=100 \mu\text{g/l}$) ruim voldoet aan de ontwerp-norm. In de thiocynaat-standaarden werd in augustus '93 en februari '94 respectievelijk 8 en 3 $\mu\text{g/l}$ CN gevonden. In relatie met de C-waarden voor grondwater van 200 $\mu\text{g/l}$ CN en de onderste analysegrens van de methode (1 $\mu\text{g/l}$ CN) lijkt de storing van 3 tot 8 $\mu\text{g/l}$ CN door een thiocynaatconcentratie van 1000 $\mu\text{g/l}$ CN gering.

3.4 Invloed van de extraktietijd

Om de invloed van de extraktietijd op het totaal-cyanidegehalte te bepalen werden 3 verontreinigde grondmonsters in tweevoud zowel 16 uur als 4 dagen geëxtraheerd. In de extrakten werden vervolgens de totaal-cyanidegehalten bepaald. Tabel 5 geeft de gevonden gemiddelde totaal-cyanidegehalten bij de verschillende extraktietijden. Of tussen 16 uur en 4 dagen extraktietijd een significant verschil is, werd met variantieanalyse (ANOVA) bepaald. Voor de variantieanalyse werden de resultaten van monster "GCM" door 100 (verdunningsfactor) gedeeld. De ANOVA geeft voor de resultaten van 16 uur en 4 dagen een F-waarde van 1.44 (mean squares=sum of squares=6.9) dat kleiner is dan de kritieke waarde van $F_{(0.05;1;6)} = 5.99$, zodat de resultaten bij beide extraktietijden niet significant verschillen.

Tabel 5. Gevonden gemiddelde totaal-cyanidegehalten in verontreinigde grondmonsters bij verschillende extractie-tijden.

Monster	analyse	totaal-cyanidegehalten in mg/kg CN bij een extractie duur van:	
		16 uur	4 dagen
IEM	1	69.6	70.8
IEM	2	64.2	74.9
PWL	1	62.7	61.8
PWL	2	64.4	63.6
GCM	1	$14.0 \cdot 10^3$	$12.9 \cdot 10^3$
GCM	2	$14.0 \cdot 10^3$	$13.2 \cdot 10^3$

3.5 Invloed van nitraat op het totaal-cyanidegehalte

Uit organische stoffen en nitraat kan onder invloed van UV-licht cyanide gevormd worden [7]. Om de invloed van nitraat in aanwezigheid van organische stoffen te bepalen werden van cyanidestandaarden, 50 µg/l CN, met 100 mg/l humuszuur en verschillende nitraat-concentraties, de totaal-cyanideconcentraties met de onderzochte methode bepaald (tabel 6). Uit de tabel blijkt, dat nitraat-concentraties in het onderzochte gebied (0-1 g/l) niet meer aan de totaal-cyanidegehalten bijdragen dan op grond van de standaarddeviatie bij een cyanideconcentratie van 50 µg/l ($s=1$ µg/l) verwacht mag worden.

Tabel 6. Gevonden totaal-cyanidegehalten, c_{CN} , in cyanidestandaarden, 50 µg/l CN, met 100 mg/l humuszuur en verschillende nitraat-concentraties, c_{NO_3}

c_{NO_3} (mg/l)	c_{CN} (µg/l) analyse 1	c_{CN} (µg/l) analyse 2
0	49.3	51.6
1	51.3	51.6
10	50.7	51.1
100	50.4	51.1
1000	52.0	52.0

3.6 Invloed van carbonaat op het totaal-cyanidegehalte

De invloed van de carbonaatconcentratie in de monsters werd bepaald door van cyanidestandaarden, met verschillende carbonaatconcentraties, de totaal-cyanidegehalten te bepalen (tabel 7). Uit de tabel blijkt, dat in het onderzochte gebied (0-1 g/l) de gevonden totaal-cyanideconcentraties niet meer verschillen van de theoretische cyanide-concentraties dan op grond van de standaarddeviatie bij een cyanideconcentratie van 50 µg/l ($s=1$ µg/l) verwacht mag worden.

Tabel 7. Gevonden cyanidegehalten, c_{CN} , voor cyanidestandaarden, 50 µg/l CN, met verschillende carbonaatconcentraties, c_{CO_3} .

c_{CO_3} (mg/l)	c_{CN} (µg/l) analyse 1	c_{CN} (µg/l) analyse 2
0	51.1	48.9
100	52.9	55.3
500	50.1	49.9
1000	47.6	46.6

3.7 Invloed van sulfiet op het totaal-cyanidegehalte

De invloed van de sulfietconcentratie in de monsters werd bepaald door van cyanidestandaarden, met verschillende sulfiet-concentraties, de totaal-cyanidegehalten te bepalen (tabel 8). Uit de tabel blijkt, dat de methode bij sulfietconcentraties hoger dan 1 mg/l te lage totaal-cyanidegehalten geeft.

Tabel 8. Gevonden totaal-cyanidegehalten, c_{CN} , voor cyanidestandaarden, 50 $\mu\text{g/l}$ CN, met verschillende sulfietconcentraties, c_{SO_3} .

c_{SO_3} (mg/l)	c_{CN} ($\mu\text{g/l}$) analyse 1	c_{CN} ($\mu\text{g/l}$) analyse 2
0	49.4	50.6
1	49.1	48.9
1.5	45.9	46.6
2	45.2	45.9
2.5	44.7	44.2
4	38.6	39.7
6	42.8	30.9
10	13.2	2.4

3.8 Invloed van nitriet op het totaal-cyanidegehalte

Uit organische stoffen en nitriet kan onder invloed van UV-licht cyanide gevormd worden [7]. Om deze invloed te bepalen werden van cyanidestandaarden, met verschillende nitriet-concentraties, de totaal-cyanidegehalten bepaald (tabel 9). Uit de tabel blijkt, dat de methode bij nitrietconcentraties hoger dan 5 mg/l NO_2 te hoge totaal-cyanidegehalten geeft.

Tabel 9. Gevonden totaal-cyanidegehalten, c_{CN} , voor cyanidestandaarden, 50 $\mu\text{g/l}$ CN, met verschillende nitrietconcentraties, c_{NO_2} .

c_{NO_2} (mg/l)	c_{CN} ($\mu\text{g/l}$) analyse 1	c_{CN} ($\mu\text{g/l}$) analyse 2
0	49.9	50.2
5	50.7	51.1
10	54.0	54.3
15	60.4	61.0
20	64.5	69.3
25	83.4	83.9

3.9 Invloed van sulfide op het totaal-cyanidegehalte

De invloed van de sulfideconcentratie in de monsters werd bepaald door van cyanidestandaarden, met verschillende sulfide-concentraties, de totaal-cyanidegehalten te bepalen (tabel 10). Uit de tabel blijkt dat de methode bij sulfidegehalten groter dan 100 mg/l S te lage totaal-cyanidegehalten geeft.

Tabel 10. Gevonden totaal-cyanidegehalten, c_{CN} , voor cyanidestandaarden, 50 $\mu\text{g/l}$ CN, met verschillende sulfideconcentraties, c_S .

c_S (mg/l)	c_{CN} ($\mu\text{g/l}$)	c_{CN} ($\mu\text{g/l}$)
	analyse 1	analyse 2
0	47.9	52.1
25	49.8	51.6
50	51.6	50.5
75	51.6	51.6
100	50.0	50.0
125	44.3	43.2
150	36.5	35.4
200	25.5	24.0
250	19.3	18.2

3.10 Invloed daglicht op het vrij-cyanidegehalte van oplossingen met cyanidecomplexen

Om de invloed van daglicht in het laboratorium op het vrij-cyanidegehalte van oplossingen met cyanidecomplexen te bepalen werden standaarden thiocynaat, hexacyanoferraat(II) en hexacyanoferraat(III) verschillende tijden blootgesteld aan daglicht in het laboratorium. Na de blootstelling werden de vrij-cyanidegehalten bepaald (tabel 11). Uit de tabel blijkt dat "laboratorium daglicht" een waarneembare toename van de vrij-cyanidegehalten in de oplossingen van de verschillende complexen veroorzaakt.

Tabel 11. Gemiddeld gevonden vrij-cyanidegehalten, CN_{vrij} , in oplossingen met verschillende cyanidecomplexen na blootstelling aan daglicht in het laboratorium.

complex	$CN_{\text{theor.}}$ ($\mu\text{g/l}$)	aantal analyses	CN_{vrij} ($\mu\text{g/l}$) na een verblijf- tijd in daglicht (uur) van:			
			0	1.5	2.5	4.5
KSCN	1000	1	0.5	0.2	1.0	2.0
$K_3\text{Fe(III)(CN)}_6$	100	2	0.3	1.0	2.2	5.0
$K_4\text{Fe(II)(CN)}_6$	100	2	0.6	0.8	1.7	3.3

3.11 Houdbaarheid van de reagentia

Om een indruk te krijgen over de houdbaarheid van de reagentia werd eerst de piekhoogte van een KCN-standaard met vers reagens bepaald. Na verwisseling van het te onderzoeken reagens door oud reagens, werd de piekhoogte opnieuw gemeten (tabel 12). Uit de tabel blijkt, dat het kleurreagens en de chlooramine-T-oplossing tenminste 3 maanden in het donker houdbaar zijn, zowel bij 4 °C als bij 24 °C. De beide buffers zijn tenminste 1 maand in het donker houdbaar bij 4 °C.

Tabel 12. Piekhoogten in cm van KCN-standaarden, 100 µg/l CN, gemeten met reagentia die bewaard zijn onder verschillende condities.

reagens	piekhoogte bij bewaarconditie:		
	vers	3 mnd. 4 °C	3 mnd. 24 °C
		donker	donker
kleurreagens	9.4	9.6	9.8
chlooramine-T	9.4	9.5	9.5
dest. buffer	10.0	10.0*	-
fotom. buffer	10.0	10.2*	-

* : gemeten na 1 maand

De cyanidestandaard 100 mg/l CN bleek tenminste 6 maanden in het donker bij 4 °C houdbaar te zijn.

3.12 Herhaalbaarheid

Een reeks KCN-standaarden 10, 20, 40, 60, 80 en 100 µg/l CN werd in negenvoud geanalyseerd (tabel 13). Uit de piekhoogten werden de bijbehorende standaarddeviaties berekend en met de kalibratiefunctie omgerekend naar µg/l CN. Figuur 1 geeft het verband tussen de cyanideconcentratie van cyanidestandaarden en de standaarddeviatie (n=9). Omdat de logaritme van de variantie normaal verdeeld is [8], wordt voor de stippellijn in figuur 1 de volgende "smoothing"-functie gehanteerd:

$$\ln(s^2) = a_0 + a_1 * c_{CN}$$

waarin:

s^2 is de variantie van de bepaalde cyanideconcentratie,

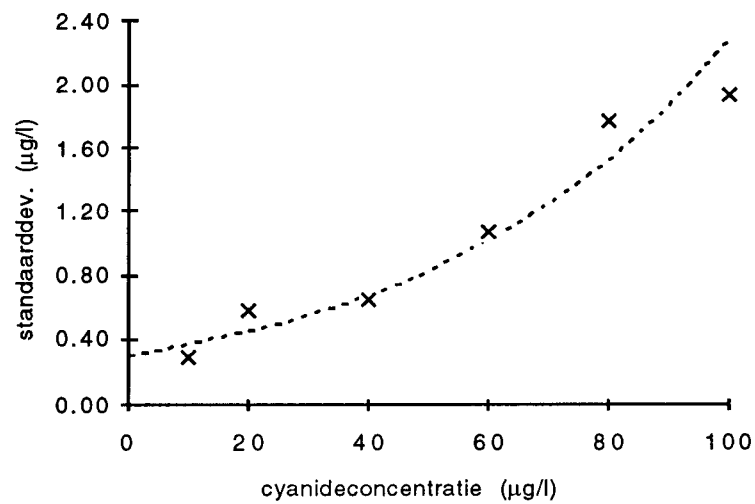
$$a_0 = -2.418,$$

$$a_1 = 0.4066,$$

c_{CN} is de cyanideconcentratie in µg/l CN.

Tabel 13. Gemeten gemiddelde (n=9) piekhoogten (1 cm \approx 0.0123 E) van cyanidestandaarden met standaarddeviaties (s) en relatieve standaarddeviaties (s_{rel}).

c_{CN} ($\mu\text{g/l}$)	gemiddelde piekhoogte (cm)	s (n=9) ($\mu\text{g/l}$)	s_{rel} (n=9) (%)
10	1.04	0.28	2.82
20	2.12	0.58	2.89
40	4.16	0.65	1.62
60	6.32	1.07	1.78
80	8.36	1.77	2.21
100	10.49	1.94	1.94



Figuur 1. Verband tussen de cyanideconcentratie van standaarden en de standaarddeviatie (n=9).

3.13 Lineariteit van de kalibratiekurve

Een reeks KCN-standaarden 10, 20, 40, 60, 80 en 100 $\mu\text{g/l}$ CN werd in negenvoud geanalyseerd (tabel 13). Figuur 2 is het XY-diagram van de cyanideconcentratie en de gevonden gemiddelde ($n=9$) piekhoogte.

De rechte in figuur 2 geeft het verband:

$$p = b_0 + b_1 * c_{\text{CN}}$$

waarin:

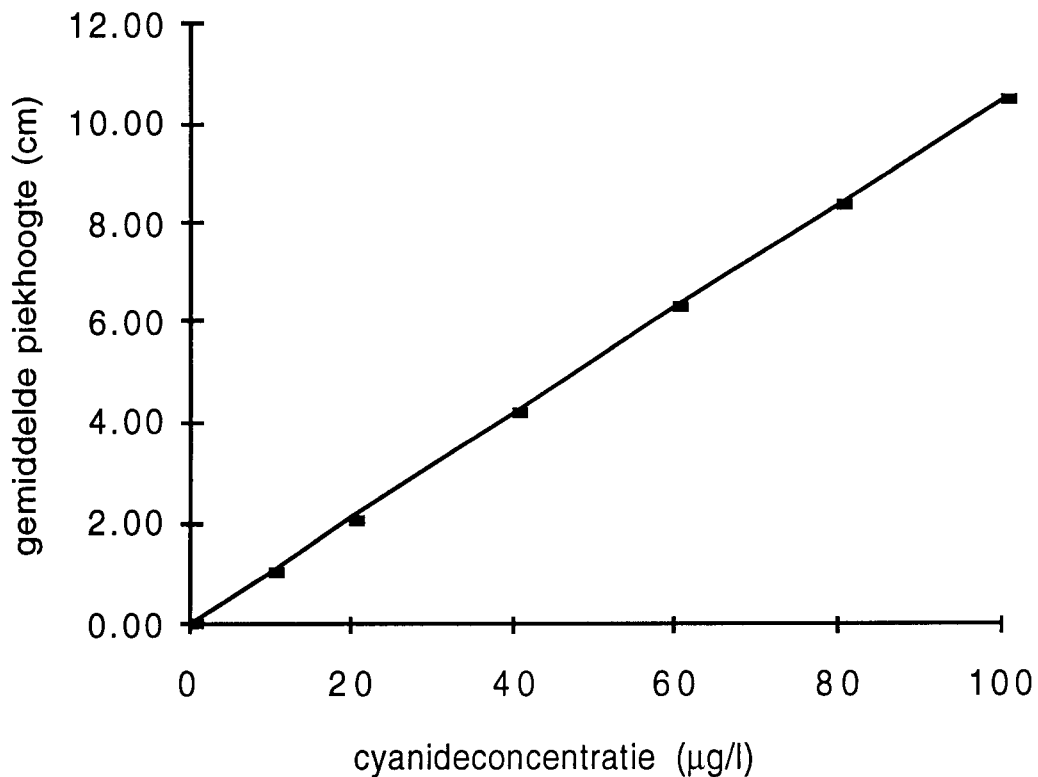
p is de gemiddelde piekhoogte in cm,

c_{CN} is de cyanideconcentratie in $\mu\text{g/l}$,

$b_0 = 0.0008$; 95% betrouwbaarheidsinterval: -0.0477 tot 0.0493

$b_1 = 0.1048$; 95% betrouwbaarheidsinterval: 0.1040 tot 0.1057

De correlatie-coëfficiënt is 0.9995.



Figuur 2. XY-diagram van de cyanideconcentratie en de gevonden gemiddelde ($n=9$) piekhoogte (1 cm \approx 0.0123 E). De rechte geeft het lineaire verband tussen de cyanideconcentratie en de piekhoogte.

3.14 Lineariteit boven het meetgebied

Een reeks KCN-standaarden werd in drievoud geanalyseerd (tabel 14). Figuur 3 is het XY-diagram van de cyanideconcentratie en de gevonden gemiddelde (n=3) piekhoogte.

De rechte geeft het verband:

$$p = b'_0 + b'_1 * c_{CN} \quad \text{met } c_{CN} < 300 \mu\text{g/l CN}$$

waarin:

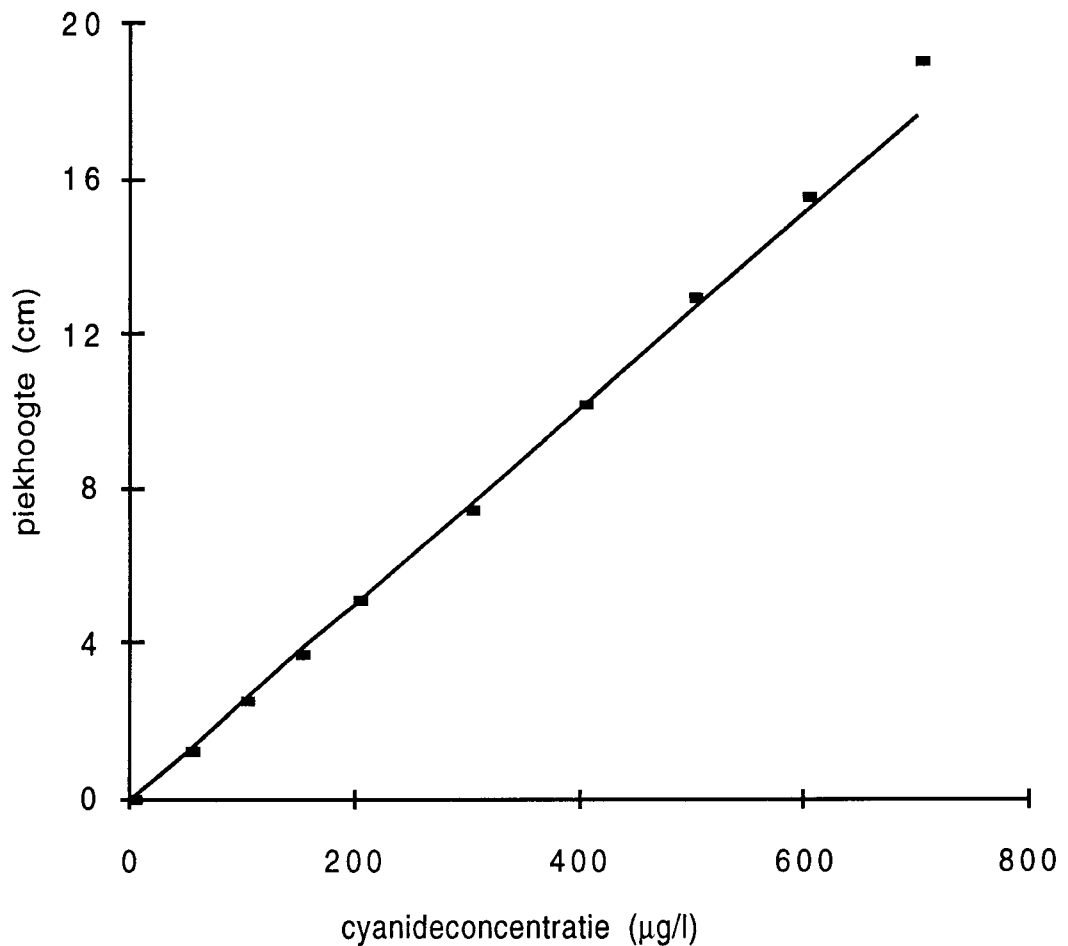
p is de gemiddelde piekhoogte in cm,

c_{CN} is de cyanideconcentratie in $\mu\text{g/l}$,

$b'_0 = -0.032$; 95% betrouwbaarheidsinterval: -0.103 tot 0.040

$b'_1 = 0.0253$; 95% betrouwbaarheidsinterval: 0.0247 tot 0.0258

De correlatie-coëfficiënt is 0.9994.



Figuur 3. XY-diagram van de theoretische cyanideconcentratie en de gevonden gemiddelde (n=3) piekhoogte (1 cm \approx 0.0492 E). De rechte geeft het lineaire verband tussen de cyanideconcentratie ($c_{CN} < 300 \mu\text{g/l}$) en de piekhoogte.

Tabel 14. Gevonden piekhoogten van het fotometersignaal voor cyanidestandaarden tot 700 µg/l CN (1 cm ≈ 0.0492 E).

c _{CN} (µg/l)	gevonden piekhoogte (cm) voor:			
	analyse 1	analyse 2	analyse 3	gemiddelde
50	1.22	1.20	1.22	1.21
100	2.52	2.42	2.55	2.50
150	3.73	3.65	3.82	3.73
200	5.05	4.95	5.15	5.05
300	7.35	7.30	7.60	7.42
400	10.07	10.00	10.35	10.14
500	12.85	12.68	13.15	12.89
600	15.35	15.30	15.90	15.52
700	18.45	19.25	19.10	18.93

Uit de figuur 3 en tabel 14 blijkt, dat het lineaire gedrag bij ongeveer 600 µg/l CN begint af te wijken.

3.15 Onderste analysegrens

De onderste analysegrens voor relatief schone waterige oplossingen is berekend met:

$$c_{\text{oag}} = 3 * s_0 = 3 * 0.3 = 1 \text{ µg/l CN}$$

waarin:

c_{oag} is onderste analysegrens voor relatief schone waterige oplossingen,
 s_0 is de uit figuur 1 geëxtrapoleerde standaarddeviatie bij 0 µg/l cyanide.

De vermelde waarde voor de onderste analysegrens is de best haalbare. De onderste analysegrens wordt in praktijksituaties verhoogd bij aanwezigheid van storende componenten, bij gebruik van weinig kalibratiepunten en bij drift na kalibratie.

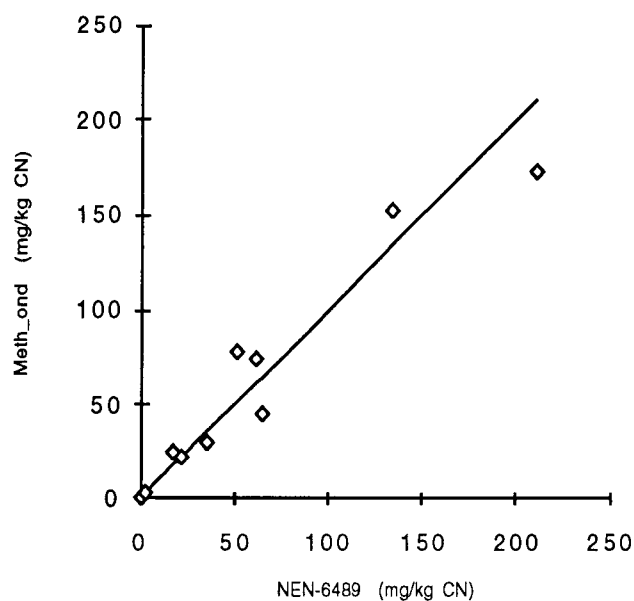
3.16 Vergelijkbaarheid totaal-cyanide

Van een elftal met cyanideverbindingen verontreinigde grondmonsters werden met de onderzochte methode (Meth_{ond}) en NEN-6489 de totaal-cyanide-gehalten bepaald. Tabel 15 geeft de resultaten voor de twee methoden. In figuur 3 is het XY-diagram weergegeven van de totaalcyanide-gehalten vermeld in tabel 15.

In monster IEM worden met Meth_{ond} gemiddeld 20% lagere totaalcyanide-gehalten gevonden; in monster PWL gemiddeld 35% hogere en in monster GCM vindt Meth_{ond} gemiddeld 12% lagere. ANOVA voor de monsters IEM, PWL en GCM (resultaat gedeeld door 200) geeft tussen de methoden een F van 0.6. De kritische $F_{(0.05;1;42)}$ is 4.1, zodat de verschillen tussen de gemiddelden van de twee methoden voor de drie monsters niet significant van nul verschillen. De verschillen tussen de resultaten van monsters OW314 t/m OW350 gevonden met de twee methoden lijken gezien de resultaten van monsters IEM, PWL en GCM, niet uitzonderlijk.

Tabel 15. Resultaten totaalcyanide-gehalten (CN_{tot}) in verschillende grondmonsters bepaald met $Meth_{ond}$ en NEN-6489. (Δ is $CN_{tot, Meth_{ond}} - CN_{tot, NEN-6489}$)

code monster	n	$Meth_{ond}$			NEN-6489			Δ	t_{ber}
		CN_{tot} (mg/kg)	s (mg/kg)	s_{rel} (%)	CN_{tot} (mg/kg)	s (mg/kg)	s_{rel} (%)		
IEM	8	61.1	3.2	5	74.8	4.8	6	-14	-6.7
PWL	8	64.5	6.8	11	45.3	6.2	14	19	6.0
GCM	8	$13.4 \cdot 10^3$	286	2	$15.2 \cdot 10^3$	578	4	$-1.7 \cdot 10^3$	-7.6
OW 314	1	0.4			0.4				
OW 315	1	211			172				
OW 320	1	0.4			1.0				
OW 325	1	52			78				
OW 335 ^{2.8}	1	22			22				
OW 335 ^{3.5}	1	18			24				
OW 349	1	3.1			2.7				
OW 350	1	36			30				



Figuur 3. XY-diagram van de totaalcyanide-gehalten gevonden met NEN-6489 en met de onderzochte methode ($Meth_{ond}$) in verschillende grondmonsters (tabel 15). De rechte geeft het theoretische verband $y=x$.

Tabel 16 geeft de met verschillende methoden gevonden afgeronde cyanide- en thiocyanaatgehalten, in mg/kg CN, in verschillende verontreinigde grondmonsters. In de monsters die thiocyanaat bevatten vindt de onderzochte methode geen systematisch hogere totaal-cyanidegehalten.

Tabel 16. Met verschillende methoden gevonden afgeronde cyanide- en thiocyanaatgehalten, in mg/kg CN, in verschillende grondmonsters.

code monster	CN _{totaal} Meth _{ond}	CN _{totaal} NEN-6489	CN _{vrij} Meth _{ond}	SCN IC
IEM	61	75	2.0	11
PWL	65	45	2.9	<3
GCM	13.4*10 ³	15.2*10 ³	653	631
OW 314	0.4	0.4	-	<3
OW 315	211	172	2.4	268
OW 320	0.4	1.0	-	15
OW 325	52	78	4.9	24
OW 335 ^{2.8}	22.1	21.9	1.9	232
OW 335 ^{3.5}	18.0	24.3	2.3	-
OW 349	3.1	2.7	1.3	-
OW 350	36	30	0.6	169

4 DISCUSSIE EN CONCLUSIES

- Wijzigingen van het analysesysteem hebben geleid tot een analyseopstelling die minder gevoelig is voor storingen.
- Door toepassing van een UV-A TL-lamp van 16 Watt en een kwarts spiraal, in plaats van een in de ontwerp NEN-6655 gebruikte UV-B lamp met een spiraal van borosilicaatglas, kon de reeds bestaande UV-opstelling worden gebruikt en werd in het gewenste golflengtegebied een hogere lichtintensiteit verkregen.
- De hogere destillatiebuffer-concentratie maakt de methode ongevoeliger voor variatie van de NaOH-concentratie in de monsters. Het monster mag hierdoor maximaal 0.2 mmol/l NaOH bevatten.
- De zinksulfaat-concentratie is verlaagd van 25 naar 10 g/l $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, wat minder chemisch afval oplevert.
- De extraktietijd van 16 uur voldoet voor de hier onderzochte grondmonsters.
- Voor kaliumhexacyanoferraat(II) en kaliumhexacyanoferraat(III) wordt respectievelijk 99 en 97% gemiddeld aan totaal-cyanide teruggevonden.
- De bepaling van totaal-cyanide wordt niet gestoord indien het watermonster (of extract) minder bevat dan 1 g/l nitraat (in aanwezigheid van humuszuur), 1 g/l carbonaat, 1 mg/l sulfiet, 5 mg/l nitriet en 100 mg/l sulfide.
- Daglicht binnen het laboratorium veroorzaakt na enkele uren een waarneembare toename van de vrij-cyanidegehalten in kaliumhexacyanoferraat(II)-, kaliumhexacyanoferraat(III)- en kaliumthiocyanaat-oplossingen.
- In een kaliumhexacyanoferraat(III)-oplossing van 100 $\mu\text{g/l}$ CN wordt 0.6 $\mu\text{g/l}$ vrij-cyanide gevonden. De ontwerp NEN-6655 laat maximaal 10 $\mu\text{g/l}$ vrij-cyanide toe, zodat de onderzochte methode hieraan ruimschoots voldoet.
- De reagentia bleken veel langer houdbaar dan de tijd genoemd in de ontwerp-NEN. De langere houdbaarheden leiden tot minder chemisch afval.
- De relatieve standaarddeviaties voor cyanidestandaarden 10 en 100 $\mu\text{g/l}$ CN zijn respectievelijk 3 en 2%.
- De onderste analysegrens voor cyanidestandaarden is 1 $\mu\text{g/l}$ CN.
- De kalibratielijn is lineair in het meetgebied van de ontwerp methode. De methode is lineair tot 600 $\mu\text{g/l}$ CN.
- De spreiding in de (relatieve) verschillen tussen de analyseresultaten van de twee methoden voor de monsters IEM, PWL en GCM is groot, zodat het verschil tussen het gemiddelde met de onderzochte methode en NEN-6489 van resp. -20%, +35% en -12% statistisch niet significant blijkt.

REFERENTIES

- 1 Hartung R
Industrial Hygiene and Toxicology, Wiley N.Y., 3rd Ed., 1982, Vol 2c,
4845-4900
- 2 Douderoff P, Leduc G, Schneider CR
Trans. Am. Fish Soc., 1966, 95, 6-9
- 3 NNI 1992
Water en bodem - Fotometrische bepaling van het totale gehalte aan cyanide en het gehalte
aan vrij-cyanide met behulp van een doorstroomanalysestelsel,
Ontwerp NEN-6655, oktober 1992
- 4 NNI 1982
Water- Fotometrische bepaling van het totale gehalte aan cyanide,
NEN-6489, 1^e druk, oktober 1982
- 5 ISO 1984
Water Quality - Determination of cyanide - Part 2: Determination of easily liberatable
cyanide,
ISO 6703/2, 1984
- 6 DIONEX 1992
Installation Instructions and troubleshooting guide for the IONPAC AG11 guard column
and IONPAC AS11 column,
Document No. 034791, revision 01, 11/03/92
- 7 Meeussen JCL, Temminghoff EJM, Keizer MG, Novozamsky
Spectrophotometric determination of total cyanide, iron-cyanide complexes, free cyanide and
thiocynaat in water by a continuous flow system,
Analyst, august 1989, 114, 959-963
- 8 Garden JS, Douglas GM, Wayne NM
Nonconstant variance regression techniques for calibration-curve-based analysis,
Analytical chemistry, december 1980, vol. 52, no 14, 2310-2315