

NORSK INSTITUTT FOR VANNFORSKNING

Blindern

O - 84/76

XK - 19

UNDERSØKELSE AV CYANIDANALYSEMETODER

2. mars 1977

Saksbehandler: Eigil Rune Iversen

Instituttetsjef: Kjell Baalsrud

INNHALDSFORTEGNELSE

	Side:
FORORD	4
1. INNLEDNING	5
2. GENERELT OM ANALYSEOPPLEGGET	8
3. BESKRIVELSE AV ANALYSEMETODER	10
3.1 Bestemmelse av totalt cyanidinnhold etter destillasjon. Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater (1975)	10
3.2 Bestemmelse av total cyanid etter forutgående oksydasjon med hypokloritt (Standard Methods 1975)	13
3.3 Norsk Standard, NS 4736. Bestemmelse av totalt cyanidinnhold	15
3.4 Bestemmelse av oksyderbart cyanidinnhold etter tysk forslag til ISO-standard	19
3.5 Analyse av cyanid med ioneselektiv elektrode	22
3.6 Analyse av cyanid med kolorimeter fra HACH CHEMICAL COMPANY	31
3.7 Polarografisk analyse av cyanid i destillater	32
4. ANALYSE AV CYANID I AVLØPSVANN OG SLAM	35
4.1 Analyse av avløpsvann	35
4.2 Analyse av cyanid i slam	38
5. DISKUSJON AV ANALYSEMETODENE	41
6. KONKLUSJON	43
7. LITTERATUR	45

TABELLFORTEGNELSE

	Side:
1. Bestemmelse av total cyanid. Analyse av cyanidstandarder etter "Standard Methods" 1975.	12
2. pK-verdier for en del cyanidlikevekter	6
3. Klorforbruk i kg pr. kg CN i metallcyanider	7
4. Analyse av restcyanid (tot.CN) etter oksydasjon med NaClO	14
5. Bestemmelse av total cyanid. Analyse av cyanidstandarder etter Norsk Standard, NS 4736.	17
6. Analyse av oksyderbar cyanid etter forslag til ISO-standard	21
7. Analyseresultater. Bestemmelse av cyanidinnhold i rensset avløpsvann.	37
8. Analyse av cyanider i slam	40

FIGURFORTEGNELSE

	Side:
1. Destillasjonsapparat for bestemmelse av totalt cyanidinnhold (NS 4736)	47
2. Glassutstyr for bestemmelse av totalt cyanidinnhold ("Standard Methods" 1971)	47
3. Glassutstyr for bestemmelse av oksyderbar cyanid etter forslag til ISO-standard	48
4. Spalting av tetracyanonikkolatstandarder ved oppvarming ved pH 4 (4 ppm CN)	27
5. Analyse av cyanidstandarder med elektrode	28
6. Analyse av cyanidstandarder med elektrode	29
7. Analyse av metallcyanidkomplekser med elektrode	30
8. Diff. puls polarogram av cyanidløsninger i NaOH/H ₃ BO ₃ (pH 9,75)	34

F O R O R D

I denne rapporten er gjort rede for en del analysemetoder for totalt og oksyderbart cyanidinnhold. Rapporten er et ledd i undersøkelsene av vann fra metallbearbeidende industri. Arbeidet er finansiert med midler fra vårt forprosjekt XK-19, "Avgiftning av cyanidholdig skyllevann" og med midler fra Statens forurensningstilsyn.

I rapporten er det lagt vekt på å undersøke både metoder som gir størst mulig presisjon og metoder av mer halvkvantitativ art som ofte er mer aktuelle i forbindelse med løpende kontroll ved renseanlegg. Vi håper derfor at rapporten er av interesse for alle som foretar cyanidanalyser.

Blindern, 22. februar 1977

Eigil Rune Iversen

1. INNLEDNING

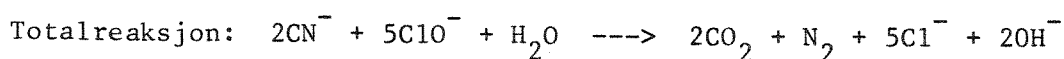
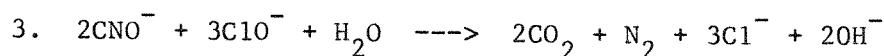
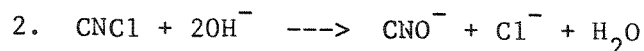
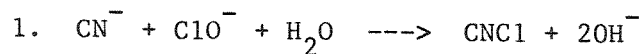
Undersøkelser har i den senere tid vist (se NIVA's årbok 1975) at det kan være vanskelig å tilfredsstille myndighetenes krav til cyanidinnhold i avløpsvann. Avgiftningene av cyanidholdig skyllevann og konsentrater foregår her i landet, så vidt vi vet, bare ved hjelp av hypokloritt/klor. Det vil derfor få store konsekvenser å stille strengere krav til avløpsvannet enn det man oppnår med denne renseprosess. Teoretisk er det mulig å oksydere med klor alle aktuelle metallcyanidkomplekser, unntatt komplekser av jern og kobolt. Det er således aktuelt å analysere cyanidinnholdet etter to prosedyrer:

1. Bestemmelse av totalt cyanidinnhold.
2. Bestemmelse av kloroksyderbart cyanidinnhold.

Denne inndelingen er også aktuell ut fra toksisitetsbetraktninger, selv om det også må tas i betraktning at sterkt sollyskan bevirke en økning av konsentrasjonen av dissosiert cyanid, selv fra ikke oksyderbare cyanidkomplekser.

Ved noen cyanid-metallkombinasjoner kan oksydasjonen med hypokloritt gå tregt, idet reaksjonene tar lengre tid og krever et større kloroverskudd. Det er viktig at renseanleggene er riktig dimensjonert for å ta seg av slikt avløpsvann.

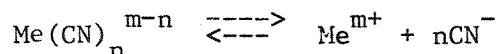
Oksydasjonen av cyanid med hypokloritt foregår etter ligningen:



Vanligvis utføres bare de to første trinnene av oksydasjonen. Den første reaksjonen skjer ganske raskt, mens den andre reaksjonen krever

noen tid, avhengig av pH. Hvis $\text{pH} > 11$, regner man at reaksjonstiden er mindre enn 45 min.

Dette gjelder for rene cyanidløsninger (CN^-). For metallcyanidkomplekser tar reaksjonen lengre tid. Dette har sammenheng med reaksjonslikevekten mellom metallcyanidkomplekset og det fri cyanidionet:



Konsentrasjonen av CN^- er her avhengig av pH og disosiasjonskonstanten for reaksjonen. I tabell 2 er samlet noen disosiasjonskonstanter ($\text{p}\kappa$ -verdier) for en del metallcyanidkomplekser.

$$\text{Disosiasjonskonstant} = \kappa = \frac{[\text{Me}^{m+}][\text{CN}^-]^n}{[\text{Me}(\text{CN})_n^{m-n}]} = 10^{-\text{p}\kappa}$$

Tabell 2. $\text{p}\kappa$ -verdier for en del cyanidlikevekter.*

Kompleks	$\text{p}\kappa$
HCN	9,2
$\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$	16,7
$\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$	18,9
$\text{Ag}(\text{CN})_2^-$	21,1
$\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$	30,3
$\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$	31,3
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	35,4
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	43,6

* J. Inczedy: Analytical Applications of Complex Equilibria.
Ellis Horwood Ltd., England 1976.

I tillegg til at avgiftningstiden for metallcyanidkomplekser blir lengre, er det også nødvendig med overskudd av oksydasjonsmiddel for å få reaksjonene til å løpe fullstendig. Dette gjelder særlig for komplekser av sølv, gull og nikkel.

Ved nedbrytning av CN^- til CNO^- forbruker hver kilo CN^- teoretisk 3 kilo klor eller 21,4 kilo NaClO (13-15 %).

I tabell 3 er klorforbruket pr. kg CN angitt for en del metallcyanidkomplekser.

Tabell 3. Klorforbruk i kg pr. kg CN i metallcyanider.*

Metall	Klorforbruk ved oksydasjon til CNO^-
Zn	3
Cu	3,1 - 3,3
Ni	3,3 - 3,5
Ni + Cu	3,3 - 3,9

* Statens Naturvårdsverk 1972: 4, Sverige.

I den videre undersøkelse av avløpsvann fra galvanoteknisk industri har det på denne bakgrunn vist seg nødvendig å finne frem til pålitelige analysemetoder for cyanid, spesielt for oksyderbar cyanid. I denne undersøkelsen vil vi derfor ta for oss noen av de mest brukte analysemetodene på området og sammenligne disse ved hjelp av en del avløpsvann- og slamtyper.

2. GENERELT OM ANALYSEOPPLEGGET

Undersøkelsen har som mål å sammenligne noen aktuelle analysemetoder for total og oksyderbar cyanid. Av spesiell interesse er å finne frem til pålitelige analysemetoder for cyanid som er oksyderbar med klor/hypokloritt. I dette opplegget er tatt med 6 analysemetoder:

1. Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater, APHA, New York 1975.

Bestemmelse av totalt cyanidinnhold.

2. Den samme forskrift, men bestemmelse av totalt cyanidinnhold etter forutgående oksydasjon med hypokloritt.

Oksyderbart cyanidinnhold beregnes som differens mellom de to metoder.

3. Norsk Standard NS 4736.

Bestemmelse av totalt cyanidinnhold.

4. Tysk forslag til ISO-standard ISO/TC 147/SC/WG7 (Secr.-12) 22.

Se Z. f. Wasser- und Abwasser-Forschung, 9. Jahrgang, Nr. 6/76, side 183-195.

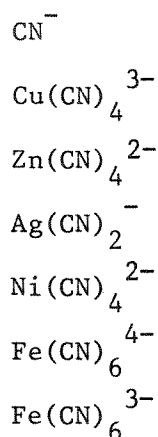
5. Måling av cyanid med ioneselektiv elektrode, Frant, Ross, Risemann : Electrode Indicator Technique for Measuring Low Levels of Cyanide.

Anal. Chem. 44, 2227 (1972).

6. Hurtigmetode.

Måling av cyanid ved hjelp av kolorimeter fra HACH CHEMICAL COMPANY.

De fem første analysemetodene ble kontrollert ved hjelp av kjente cyanidkonsentrasjoner (10 ppm - 5 ppm - 1 ppm - 0,5 ppm - 0,1 ppm CN). Følgende cyanidstandarder ble benyttet:



I tillegg ble metode 5 testet med cyanidstandarder av $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$ og $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$.

Det ble med unntak for $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ benyttet kommersielt tilgjengelige preparater for tillaging av standarder. $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ ble laget ved tilsetning av ekvivalente mengder CN^- til CuCN . Alle løsninger med cyanidkomplekser ble kontrollert slik at innholdet av fri cyanid var neglisjerbart. Til dette ble benyttet en polarografisk analysemetode som vil bli beskrevet senere.

Metode 1-4 går ut på å frigjøre HCN under gitte betingelser. HCN blir fanget opp i lut, og den rene cyanidløsningen som man da får, blir så analysert etter to metoder:

- A. Titrimerisk metode ved høye konsentrasjoner av CN^- (>1ppm CN)
- B. Kolorimetrisk metode ved lave konsentrasjoner av CN (<1ppm CN)

Den titrimetriske metoden er rask og pålitelig, mens den kolorimetriske metoden er tidkrevende. Dessuten er fargefremkallingen tidsavhengig, noe som fører til dårlig kapasitet. Ved store analyseserier, som i dette oppdraget, er det mer hensiktsmessig å finne en raskere analysemetode.

Da det er de fysisk-kjemiske betingelser i destillasjonskolben som er avgjørende for den cyanidmengde som drives over i forlaget, ble det i dette oppdrag benyttet en annen analysemetodikk for analyse av destillatene enn de som er beskrevet i de forskjellige analysemetodene. Cyanidinnholdet i destillatene ble bestemt ved hjelp av en polarografisk analysemetode, som er beskrevet under punkt 3.7.

Analyseresultatene er samlet i tabellene 1-4-5-6.

Etter analysen av kjente cyanidmengder ble så alle seks analysemetodene testet med 11 avløpsvannprøver fra 8 bedrifter. Alle prøvene er tatt ved utløpet av renseanleggets sedimenteringsbasseng etter behandling med hypokloritt.

Analyseresultatene er samlet i tabell 7.

3. BESKRIVELSE AV ANALYSEMETODER

3.1 Bestemmelse av totalt cyanidinnhold etter destillasjon.

Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater (1975).

Metoden går ut på å destillere under tilbakeløp en sterkt svovelsur prøveløsning i nærvær av enverdig kobber (CuCl) og magnesiumklorid. HCN-gassen som drives av, blir fanget opp i et forlag med natronlut. Destillasjonsapparatet som benyttes, er avbildet i figur 2. Av praktiske årsaker er det samme destillasjonsapparat benyttet til samtlige destillasjonsmetoder. Destillatet fortynnes til et passende volum.

I det foreliggende arbeid ble som nevnt en polarografisk analysemetode benyttet til bestemmelse av cyanidinnhold i destillatene. For øvrig kan ifølge originalforskrift cyanid bestemmes ved:

A. Titring med sølvnitrat

Ved titring dannes det løselige cyanidkomplekset av sølv, $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$. Når all CN^- er komplekst bundet til sølv, vil overskudd av Ag^+ reagere med en indikator som er følsom for sølv (paradimetylaminobenzolrhodanin) og en får fargeomslag fra gult til lakserødt.

B. Kolorimetrisk analyse av cyanid

Hvis titringen viser at cyanidinnholdet er lavere enn 1 mg CN/l, kan den kolorimetrisk analyse utføres. Prinsippet for denne er at CN^- omdannes til klorcyan (CNCI) med chloramine-T. Etter endt reaksjon danner CNCI et rød-blått fargestoff ved tilsetning av pyridin-barbitursyrereagens. Absorbansen måles ved 578 nm. Deteksjonsgrensen for denne metoden er ca. 10 μg CN/l, avhengig av prøvevolumet.

Metoden er arbeidskrevende og krever dessuten god øvelse og nøyaktighet under utførelsen. Selve fargefremkallingen er tidavhengig. Kapasiteten blir derfor begrenset dersom analysen utføres manuelt.

Tidligere (St. Meth. 1971) ble benyttet et annet fargereagens, pyridin-pyrazolon.

Undersøkelser har vist* at det er vanskelig å få reproduerbare resultater, særlig p.g.a. at fargefremkallingen er svært pH-avhengig. Barbitursyre-pyridin-metoden hevdes å være bedre i så måte.

Analyseresultatene for testing med cyanidstandarder er samlet i tabell 1.

Resultatene viser stort sett en god gjenvinning av cyanid etter destillasjonen. Noen få avvik kan registreres. En mulig forklaring kan være for dårlig skylling av forlag og annet glassutstyr mellom hver analyse.

* Bucksteeg, Dietz, Wasser, Luft und Betrieb, 13 (1969), Nr. 12, 475-478.

Tabell 1. Bestemmelse av total cyanid.
Analyse av cyanidstandarder etter "Standard Methods" 1975.

Cyanidstandard	Sann verdi mg CN/l	Funnet mg CN/l
CN^-	11	11,3
CN^-	1,1	1,13
$\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$	10	10,3
"	5	
"	1	1,05
"	0,5	0,51
"	0,1	0,093
$\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$	10	10,0
"	5	4,50
"	1	0,98
"	0,5	0,48
"	0,1	0,085
$\text{Ag}(\text{CN})_2^-$	10	10,5
"	5	4,90
"	0,8	0,78
"	0,4	0,40
"	0,064	0,058
$\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$	12	12
"	6	6,00
"	1,2	1,25
"	0,96	1,00
"	0,060	0,050
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	9,4	10,8
"	5,4	5,30
"	1,0	1,13
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	0,50	0,26
"	0,090	0,110

Forts.

Tabell 1 forts.

Cyanidstandard	Sann verdi mg CN/l	Funnet mg CN/l
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	9,2	10,0
"	5,2	5,5
"	0,88	0,95
"	0,50	0,52
"	0,087	0,088

3.2 Bestemmelse av total cyanid etter forutgående oksydasjon med hypokloritt (Standard Methods 1975).

Analysemetoden er i prinsippet den samme som den foregående, men prøven blir først behandlet med hypokloritt før destillasjonen.

Prøven blir først tilsatt overskudd av hypokloritt ved pH 11-12. Prøven skal så stå ca. 1 time under omrøring, idet man passer på at det hele tiden er overskudd av hypokloritt. Dette kan testes med kaliumjodid/stivelses-papir (blå farge). Etter 1 time fjerner man overskudd av hypokloritt ved å tilsette små mengder ascorbinsyre inntil man ikke ser noen fargeforandring på testpapiret. Deretter blir totalt cyanidinnhold bestemt som under 3.1.

Oksyderbart cyanidinnhold fås som en differens mellom de to resultater.

I tabell 4 er samlet analyseresultatene for total cyanid etter forutgående oksydasjon av en del cyanidforbindelser med hypokloritt.

Oksydasjonen er utført ved at 500 ml løsning er tilsatt 1 ml N NaOCl ved pH 11. Etter 1 times reaksjonstid ble overskudd av NaOCl fjernet ved tilsats av ascorbinsyre.

Tabell 4. Analyse av restcyanid (tot.CN) etter oksydasjon med NaClO.

CN-konsentrasjon før oksydasjon ppm	Forbindelse	CN-konsentrasjon etter oksydasjon ppm
10	CN^-	<0,010
10	$\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$	<0,010
5	"	<0,010
1	"	<0,010
0,5	"	<0,010
0,1	"	<0,010
10	$\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$	<0,010
5	"	<0,010
1	"	<0,010
0,5	"	<0,010
0,1	"	<0,010
10	$\text{Ag}(\text{CN})_2^-$	5,45
5	"	2,05
1	"	0,32
0,5	"	0,095
0,1	"	<0,010
10	$\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$	2,25
5	"	<0,010
1	"	<0,010
0,5	"	<0,010
0,1	"	<0,010
10	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	10,75
5	"	5,50
1	"	1,08
0,5	"	0,53
0,1	"	0,093
10	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	10,25
5	"	5,20
1	"	1,05
0,5	"	0,51
0,05	"	0,048

Analyseresultatene viser at for rene cyanidløsningers vedkommende og for cyanidkomplekser av sink og kobber, går oksydasjonen lett med hypokloritt. For komplekser med sølv og nikkel går oksydasjonen tregere. I våre forsøk er kloroverskuddet over 100 % for høyeste konsentrasjon av cyanid. Likevel er det betydelige restkonsentrasjoner av cyanid, særlig for de høyeste startkonsentrasjoner av cyanid. Dette tyder på at reaksjonstiden på 1 time var for kort. Det er ikke blitt tid til å kontrollere dette ved flere forsøk. Jerncyanidkompleksene ble ikke oksydert med hypokloritt.

Det er likevel rimelig å anta at metoden er brukbar for å bestemme innholdet av oksyderbar cyanid. En ulempe er det selvfølgelig at man kun får en indirekte bestemmelse av oksyderbar cyanid. Resultatene kan således bli unøyaktige, spesielt dersom innholdet av oksyderbar cyanid er lite. Deteksjonsgrensen må derfor settes noe høyere enn for en direkte metode for oksyderbar cyanid.

3.3 Norsk Standard, NS 4736.

Bestemmelse av totalt cyanidinnhold.

Forskriften beskriver en destillasjonsmetode for bestemmelse av totalt cyanidinnhold, men destillasjonsbetingelsene er forskjellige fra "Standard Methods".

Prøven blir surgjort til pH 2 i nærvær av sterke kompleksdannere som vinsyre og dietyltri-aminopentaeddiksyre (DTPA). Avdestillert HCN blir fanget opp i forlag med lut som tidligere, men selve destillasjonsapparatet er noe annerledes utformet, slik at også en del av prøveløsningen destillerer over.

Analysen av destillatene utføres som vanlig etter to metoder: titrering med sølvnitrat eller kolorimetrisk analyse. Titreringen med sølvnitrat er i prinsippet den samme som i "Standard Methods", mens den kolorimetriske metoden er en annen. I Norsk Standard benyttes et fargestoff som dannes i nærvær av p-fenylendiamin. Absorpsjonen måles ved 515 nm.

I denne undersøkelsen er, som tidligere nevnt, ikke den originale analysemetoden for destillatet benyttet. Når det gjelder Norsk Standard, er dessuten heller ikke det originale destillasjonsutstyret benyttet, men det samme apparat som i "Standard Methods" 1971 (fig. 2).

Da det, som tidligere nevnt, er de kjemiske betingelser i destillasjonskolben som er avgjørende for den mengde cyanid som drives av fra prøven, vil denne forandring av destillasjonsapparatet ikke ha noen betydning for resultatet.

I tabell 5 er samlet analyseresultatene for analyse av cyanidinnhold i en del syntetiske løsninger.

Resultatene viser innenfor analysenøyaktighetens grenser en god gjenvinning av cyanidinnholdet, også for jerncyanidkompleksenes vedkommende. Det knyttet seg en del usikkerhet til det siste, idet metoden setter som krav at $\text{pH} < 2$ under destillasjonen for å hydrolysere alle cyanidkomplekser til fritt HCN. I praksis viser det seg at det er umulig å nå så lave pH-verdier uten å tilsette meget store vinsyremengder. Derved får man en kraftig fortykning av prøven, noe som igjen fører til høyere deteksjonsgrense. Vinsyreløsningen som benyttes, har selv en pH på ca. 1,5.

Metoden går ut fra at pH blir < 2 ved å tilsette vinsyre til pH 4,5 (omslag metylorange) og deretter tilsette et overskudd på 5 ml vinsyre pr. 200 ml prøve. I denne undersøkelse har vi derfor fulgt denne forskrift. Den pH-verdi som man da får, vil være ca. 3,5, avhengig av hvilken bufferkapasitet prøven har. Det viser seg likevel at man får bestemt totalt cyanidinnhold også ved denne noe høyere pH-verdi.

Dette gjelder for cyanider i vann. For analyse av totalt cyanidinnhold i slam kan forholdet bli annerledes fordi man her kan ha meget tungtløselige cyanidforbindelser som f.eks. berlinerblått, sinkhexacyanoferrat m.fl. Disse spaltes først etter langvarig koking i sterkt svovelsure løsninger.

Det er imidlertid i denne undersøkelse ikke forsøkt å bestemme totalt cyanidinnhold i slam etter NS 4736.

Tabell 5. Bestemmelse av total cyanid.

Analyse av cyanidstandarder etter Norsk Standard, NS 4736.

Cyanidstandard	Sann verdi mg CN/l	Funnet mg CN/l
CN^-	10	10,9
CN^-	1	1,06
CN^-	0,1	0,10
$\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$	10	9,90
"	5	4,30
"	1	1,02
"	0,5	0,49
"	0,1	0,090
$\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$	11	11,0
"	5,5	5,50
"	1,1	1,10
"	0,55	0,49
"	0,11	0,090
$\text{Ag}(\text{CN})_2^-$	9,7	10,3
"	4,8	4,75
"	1,1	1,18
"	0,53	0,60
"	0,11	0,12
$\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$	10	10,7
"	5	4,86
"	1	1,05
"	0,5	0,49
"	0,1	0,10
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	10	10,9
"	5	4,91
"	1	1,15
"	0,5	0,58
"	0,1	0,11

Forts.

Tabell 5 forts.

Cyanidstandard	Sann verdi mg CN/l	Funnet mg CN/L
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	10	11,3
"	5	5,50
"	1	1,13
"	0,5	0,46
"	0,1	0,12

3.4 Bestemmelse av oksyderbart cyanidinnhold etter tysk forslag til ISO-standard.

Det finnes flere metoder for å bestemme oksyderbart cyanidinnhold i en prøve. De fleste går ut på å tilsette prøven forskjellige stoffer som har den egenskap at cyanid bundet til alle metallioner, unntatt jern og kobolt, blir frigjort som HCN under visse betingelser. Dette kan enten skje ved destillasjon eller ved stripping ved værelsestemperatur. Felles for de fleste slike metoder er at mindre mengder av jerncyanidkompleksene også blir spaltet.

I den utførte undersøkelsen er også tatt med en ny metode for bestemmelse av oksyderbart cyanidinnhold. Metoden er foreslått som ny metode for "Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung" (DEV, D 13) og er også foreslått som ISO-standard. Forslaget består egentlig av 3 analysemetoder:

- A. Totalt cyanidinnhold.
- B. Oksyderbart cyanidinnhold (Easily liberated cyanides).
- C. Analyse av klorcyan.

I denne undersøkelse er metode B benyttet. Denne innbefatter analyse av alle cyanidforbindelser som kan oksyderes med hypokloritt/klor slik som HCN og cyanidkomplekser av Zn, Cd, Cu, Ag og Ni. Cyanidkomplekser av jern og kobolt og nitriter, cyanater, tiocyanater og klorcyan tas ikke med i analysen.

Metoden går ut på å frigjøre HCN ved pH 4 og værelsestemperatur under tilsats av metallisk sink og EDTA. HCN drives ut av løsningen ved å boble luft gjennom den. Frigjort HCN blir deretter fanget opp i et forlag med lut. Lutløsningen blir deretter analysert på vanlig måte, enten ved titrering med sølvnitrat eller ved kolorimetrisk analyse med barbitursyre/pyridin som tidligere omtalt. I denne undersøkelsen er imidlertid lutløsningene analysert ved hjelp av polarografi.

Figur 3 gir en skisse av glassutstyret som er nødvendig for analysen. Av praktiske grunner var vi henvist til å bruke tilgjengelig glassutstyr som var laget etter skisse i "Standard Methods - 1971".

Til selve strippingen trengs en del reagenser:

- saltsyre,
- natronlut,
- tinnklorid,
- fenolftalein,
- kloroform,
- sinksulfat,
- kadmiumsulfat,
- kaliumbiftalat,
- EDTA,
- sinkstøv.

I tillegg kommer reagenser for titrimetrisk og kolorimetrisk analyse. For metode A, B og C trengs det i alt 21 reagensløsninger. I forhold til andre analysemetoder på dette området er således kjemikalieforbruket forholdsvis stort.

I tabell 6 er sammenstilt en del analyseresultater som er oppnådd ved å teste analysemetoden ved hjelp av syntetiske løsninger.

Analyseresultatene ble, som det fremgår av tabellen, lite tilfredsstillende. Man må imidlertid ta i betraktning at værelsestemperaturen til tider kun var 15 °C da analysene ble gjennomført, og at det er rimelig å anta at temperaturen er avgjørende for den tid det tar å drive HCN ut av løsningen.

Av andre betingelser som ifølge originalforskriften har avgjørende betydning for resultatet, må spesielt nevnes gasshastigheten. Som gunstigste gasshastighet er anbefalt 60 l/h. Etter 4 timers luftetid ved denne hastighet er utbyttet 100 %. Dersom hastigheten faller til 30 l/h,

Tabell 6. Analyse av oksyderbar cyanid etter forslag til ISO-standard.

Cyanidstandard	Sann verdi mg CN/1	Funnet mg CN/1
CN^-	10	2,3
CN^-	1	0,24
CN^-	0,1	0,020
$\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$	10	1,30
"	5	1,05
"	1	0,34
"	0,5	0,21
"	0,1	0,048
$\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$	10	7,48
"	5	2,28
"	1	0,59
"	0,5	0,26
"	0,1	0,060
$\text{Ag}(\text{CN})_2^-$	10	8,60
"	5	4,90
"	1	0,80
"	0,5	0,32
"	0,1	0,080
$\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$	10	7,90
"	5	3,60
"	1	0,79
"	0,5	0,32
"	0,1	0,10
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	10	<0,050
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	10	<0,050

får man utbyttet redusert med ca. 20 %. Ved høyere gasshastigheter enn 60 l/h får man likeledes et fall i utbyttet fordi all HCN får ikke tid til å bli absorbert i forlaget.

De målingene det her henvises til, er gjort med det originale destillasjonsapparat som er avbildet i figur 3.

Betingelsene har trolig ikke vært de gunstigste under de analyser vi har utført med vårt destillasjonsapparat (fig. 2).

Analyseresultatene viser imidlertid et viktig forhold: Cyanidkomplekser av to- og treverdig jern spaltes ikke under disse betingelser.

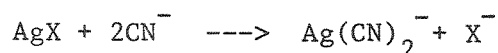
Som en konklusjon på forsøket kan man si at metoden antakelig er brukbar som en direkte analysemetode for oksyderbar cyanid, men at analysebetingelsen er så avgjørende for resultatet at det er tvilsomt om de i tilstrekkelig grad kan holdes under kontroll.

3.5 Analyse av cyanid med ioneselektiv elektrode

I den senere tid har bruk av ioneselektive elektroder blitt et alternativ til mer konvensjonelle analyseteknikker som titrering og kolorimetri. Fordelen ved å bruke ioneselektive elektroder er at de spenner over et bredt konsentrasjonsområde, dessuten trengs det få reagenser til analysene. Tidsmessig kan det også by på store besparelser ved å bruke ioneselektive elektroder. Imidlertid vil pris på instrumenter og elektroder sett i forhold til antall analyser som skal utføres, være avgjørende for valg av analysemetode. En ulempe ved en del elektroder er at man må kjenne hovedsammensetningen av vannet som analyseres, for å vurdere muligheter for eventuelle interferenser. Ved en bedrift som kun analyserer en type avløpsvann, er imidlertid ikke dette noe problem, men for et større laboratorium som skal analysere alle vanntyper, bør man være klar over elektrodens begrensninger før den brukes.

Det er to elektroder som kan brukes til analyse av cyanid.

Den ene er cyanidelektroden som direkte måler aktiviteten til frie cyanidioner. Membranen i denne elektroden er en blanding av uorganiske, tungt løselige sølvsalter. Når man dypper elektroden ned i en løsning med cyanidioner, får man denne reaksjon ved membranoverflaten:

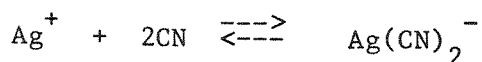


Vi ser her at elektrodemateriale forbrukes under målingene. Jo mer konsentrert cyanidløsningen er, jo mer forbrukes det av elektrodematerialet. Dette begrenser levetiden. Elektroden er brukbar i området $10^{-2} \text{ M} - 10^{-6} \text{ M} \text{ CN}^-$ 9: 260 - 0,026 ppm CN. anbefalt område er 0,26 - 26 ppm; altså et forholdsvis snevert konsentrasjonsområde. En ulempe ved elektroden er at membranen blir ødelagt dersom den kommer i kontakt med sulfidioner, idet det tyngre løselige Ag_2S dannes. Cyanid-elektroden kan brukes til konsentrasjonsmålinger av totalt cyanidinnhold etter standard tilsetningsmetoden. En må da forutsette at det er kompleksdannende ioner i overskudd, slik at aktiviteten til de frie cyanidionene ikke endrer seg etter tilsetningen.

Man kan unngå interferensproblemene ved først å destillere prøven, f.eks. etter "Standard Methods", og deretter gjøre analysen på destillatet som er en ren natriumcyanidløsning. Analyse av destillater med cyanidelektrode er beskrevet i "Standard Methods 1975".

Den andre elektroden som kan benyttes til cyanidanalyse, er en sølv-elektrode. Denne elektroden er mer anvendbar enn cyanidelektroden, idet den kan benyttes over et større konsentrasjonsområde, dessuten kan man også bruke den til sølv- og sulfidanalyser. En stor fordel med elektroden er at den kan brukes til direkte analyse av en del oksyderbare metallcyanidkomplekser.

Den teoretiske bakgrunn for denne metode bygger på likevektsreaksjoner mellom sølv, cyanidionet og cyanoargentationet:



$$[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2 = \kappa_1 \cdot [\text{Ag}(\text{CN})_2^-]$$

Dersom $[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]$ holdes konstant under målingene, er det således direkte sammenheng mellom sølv- og cyanidkonsentrasjonene. Analysemetoden som benyttes, er en titrering etter Gran (Gran's plot). Kjente standardmengder tilsettes et målt prøvevolum som på forhånd er pH-regulert og tilsatt et passende overskudd $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ som indikatorløsning. Man gjør 5 standardtilsetninger og noterer potensialene. Avlesningene tegnes inn på et spesialkonstruert grafisk papir (ORION RESEARCH/Gran's plot paper, cat. no. 90-00-92), og man ekstrapolerer seg tilbake til utgangskonsentrasjonen.

Når $[\text{Ag}(\text{CN})_2^-] = \text{konst.} = I$, er sølvkonsentrasjonen etter n tilsetninger:

$$[\text{Ag}^+]_n = \frac{\kappa_1 \cdot I}{(C + n \cdot \Delta C)^2} = \frac{I \cdot \kappa_1}{(C + \frac{nS V_a}{V})^2}$$

V_a = volum av hver tilsetning (vanligvis 1 ml).

C = opprinnelig konsentrasjon i prøveløsning.

S = cyanidkonsentrasjon i standarden som tilsettes.

V = prøvevolum.

Det forutsettes her at volumendringen under tilsetningen er neglisjerbar.

Nernst's ligning for sølvelektroden er:

$$E = \text{konst.} + \frac{2,3RT}{F} \log A_{\text{Ag}^+}$$

Siden prøvens ionestyrke ikke forandrer seg nevneverdig under analysen, kan vi bruke konsentrasjoner i ligningene. Satt inn i Nernst's ligning får vi etter n tilsetninger:

$$E_n = \text{konst.} + \frac{2,3RT}{F} \log \kappa_1 \cdot I - \frac{2,3RT}{F} \log \left[C + \frac{nSVa}{V} \right]$$

Eller på en mer hensiktsmessig form:

$$\text{Antilog} \frac{E_n F}{2,3RT} = \kappa_2 \left[C + \frac{nSVa}{V} \right]$$

Ved "Gran's plot" tegner man potensialene E_n langs den vertikale aksen og $nSVa/V$ langs den horisontale. Vi ser da at null konsentrasjon er et punkt på kurven. Idet ligningen også fremstiller en rett linje, behøver vi ikke måle i nærheten av deteksjonsgrensen ved denne metode. Det greier seg med noen få tilsetninger av en konsentrasjon som gir pålitelige punkter på kurven og ekstrapolere denne tilbake til den opprinnelige konsentrasjon.

De beste ekstrapoleringer får man når:

$$S \approx \frac{C_{\max} V}{Va}$$

hvor C_{\max} er antatt maksimumsnivå i prøven. Hvis man velger $V = 100$ ml, $Va = 1$ ml og $C_{\max} = 1$ ppm, blir en passende verdi for S lik 100 ppm.

Det knytter seg visse krav til betingelsene i prøven:

- Indikatornivået ($\text{Ag}(\text{CN})_2^-$) bør være ca. 10^{-5} M. For høyt nivå kan gi for høye CN-verdier, da indikatoren har et lite overskudd av CN for å forhindre utfelling av $\text{AgAg}(\text{CN})_2$. For lavt nivå vil gi lengre responstider.
- For høyt cyanidinnhold i prøven vil også være en feilkilde idet man kan få dannet høyere sølvcyanokomplekser som f.eks. $\text{Ag}(\text{CN})_3^{2-}$.
- Det gunstigste pH-området under målingene er pH 11-12. Ved for sure pH-verdier får man HCN og ved for basiske verdier vil indikatoren omdannes til $\text{AgOH}(\text{CN})$.

Ved analyse av industrielt avløpsvann hvor cyanidinnholdet hovedsakelig er bundet til metaller, må cyanidkompleksene spaltes før analyse. Under kontrollerte betingelser kan man spalte cyanidkomplekser av Cu^+ , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} uten at komplekser av $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ blir spaltet. Dette kan gjøres ved pH 4 og 50°C under tilsats av EDTA. Komplekser av Zn^{2+} og Cd^{2+} spaltes av EDTA selv uten oppvarming. Selv om spaltingen ble foretatt i åpne begerglass ved 50°C , kunne intet tap av HCN registreres!

Forfatterne av metoden angir at en reaksjonstid på 5 min. ved 50°C er tilstrekkelig for å spalte kompleksene, men i våre forsøk har det vist seg at tetracyanonickolatkomplekset spaltes meget tregt. Det later til at en reaksjonstid på 30 min. er nødvendig. Dette er illustrert i figur 4. Selv etter 30 min. oppvarmingstid ved pH 4 er tapet av HCN ubetydelig!

I motsetning til forfatterens resultater fant vi at kromcyanokomplekset spaltes meget tregt under de gitte betingelser (se fig. 7)

I figurene 4-7 er tegnet en del "Gran's plot" fremkommet ved analyse av noen standard cyanidløsninger.

Deteksjonsgrensen for metoden er ca. 0,025 ppm CN når 10 ppm standard tilsettes.

Ved fortykning av indikatorer og standarder er det mulig å presse deteksjonsgrensen ytterligere ned, men dette vil gå ut over presisjonen da så tynne cyanidstandarder ikke er stabile. Dessuten vil responstiden bli betydelig lengre. Forfatterne angir største feilkilde på 5 % ved analyse av cyanidnivå på 0,2 ppm og en feilkilde på 20 % ved analyse på 0,05 ppm CN-nivå.

I kapittel 4 er analysemetoden sammenlignet med de andre metodene for oksyderbar cyanid ved analyse av avløpsvann fra renseanlegg.

Ved målingene er brukt en ORION Model 94-16 sølv/sulfid-elektrode, ORION Model 90-02-00 referenseelektrode med saltbro og $10\% \text{KNO}_3/10^{-3}\text{M KOH}$ som ytre fylløsning. Som analyseinstrument ble benyttet ORION Model 801 A mV/pH-meter.

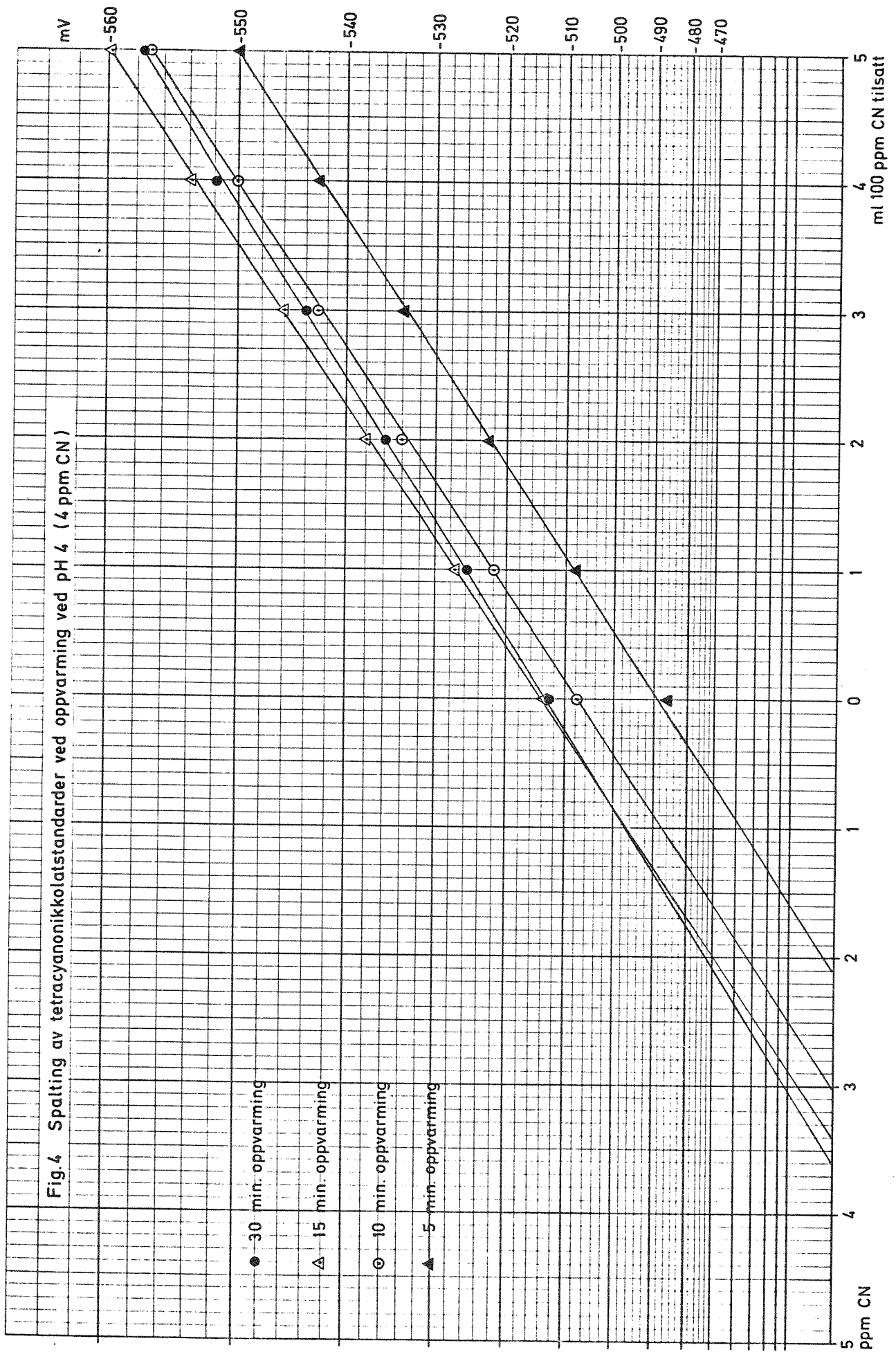
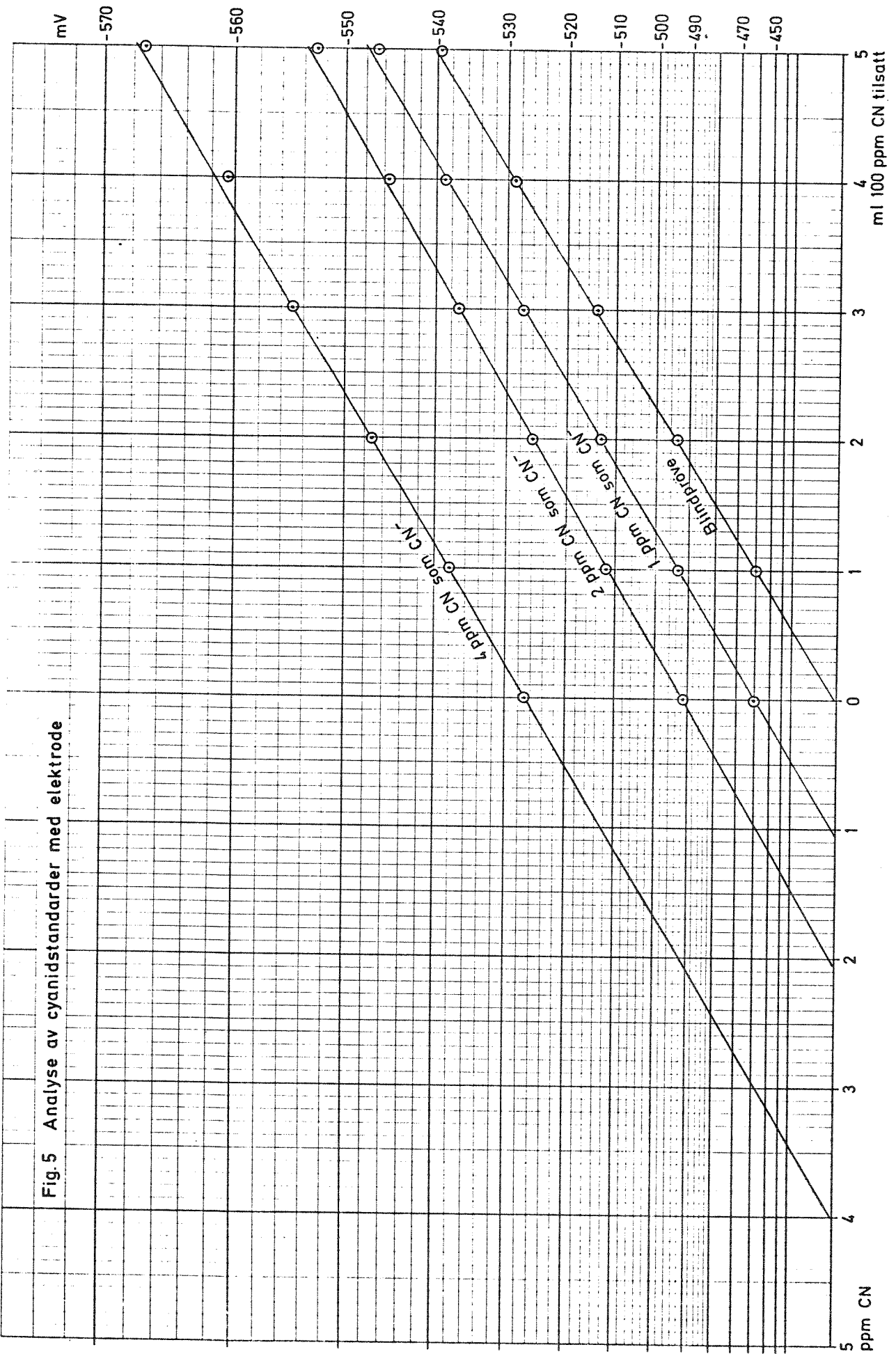


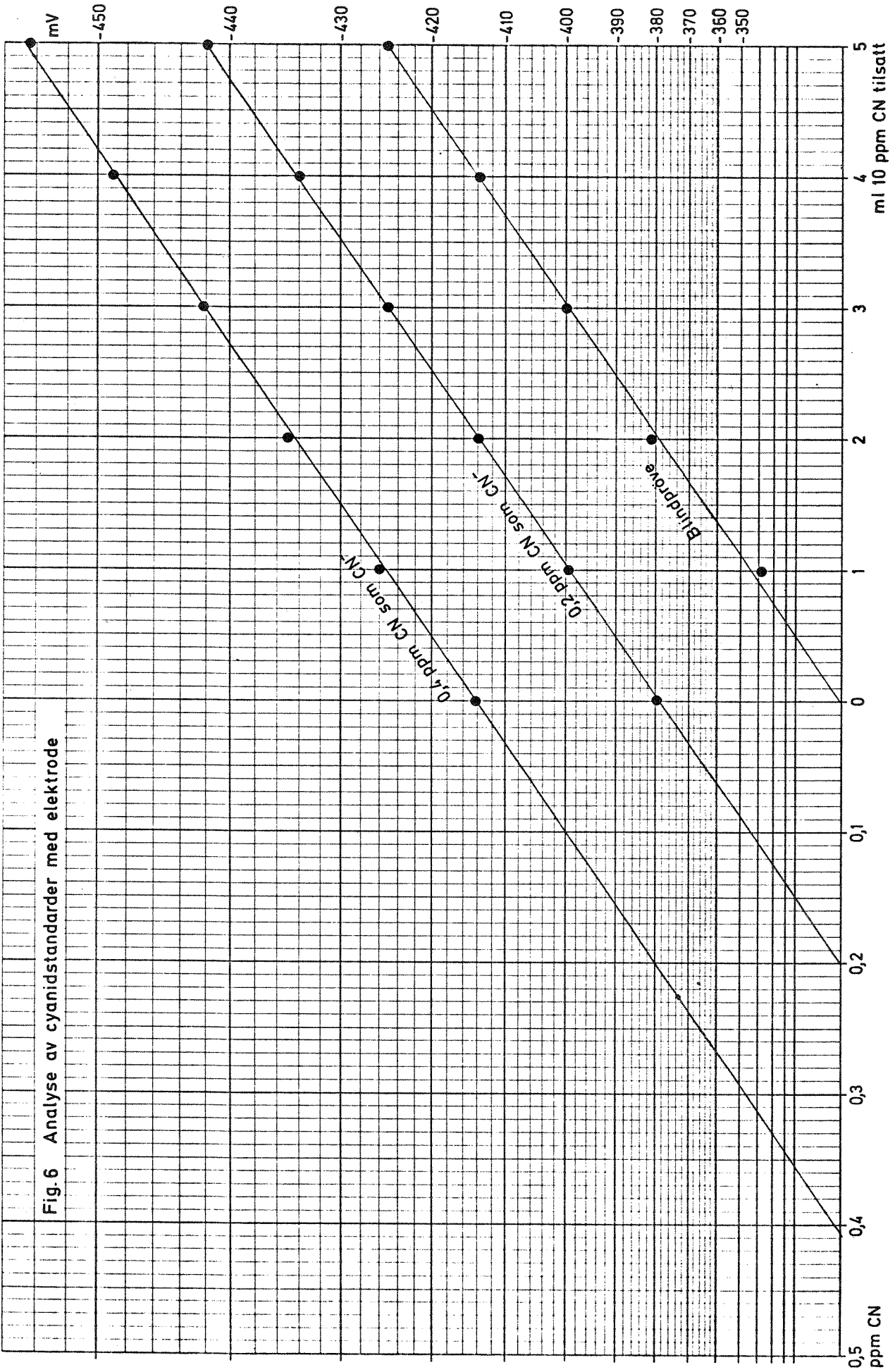
Fig.5 Analyse av cyanidstandarder med elektrode



5 ppm CN

5 ml 100 ppm CN tilsatt

Fig. 6 Analyse av cyanidstandarder med elektrode



0,5
ppm CN

0

1

2

3

4

5

ml 10 ppm CN tilsatt

mV

-450

-440

-430

-420

-410

-400

-390

-380

-370

-360

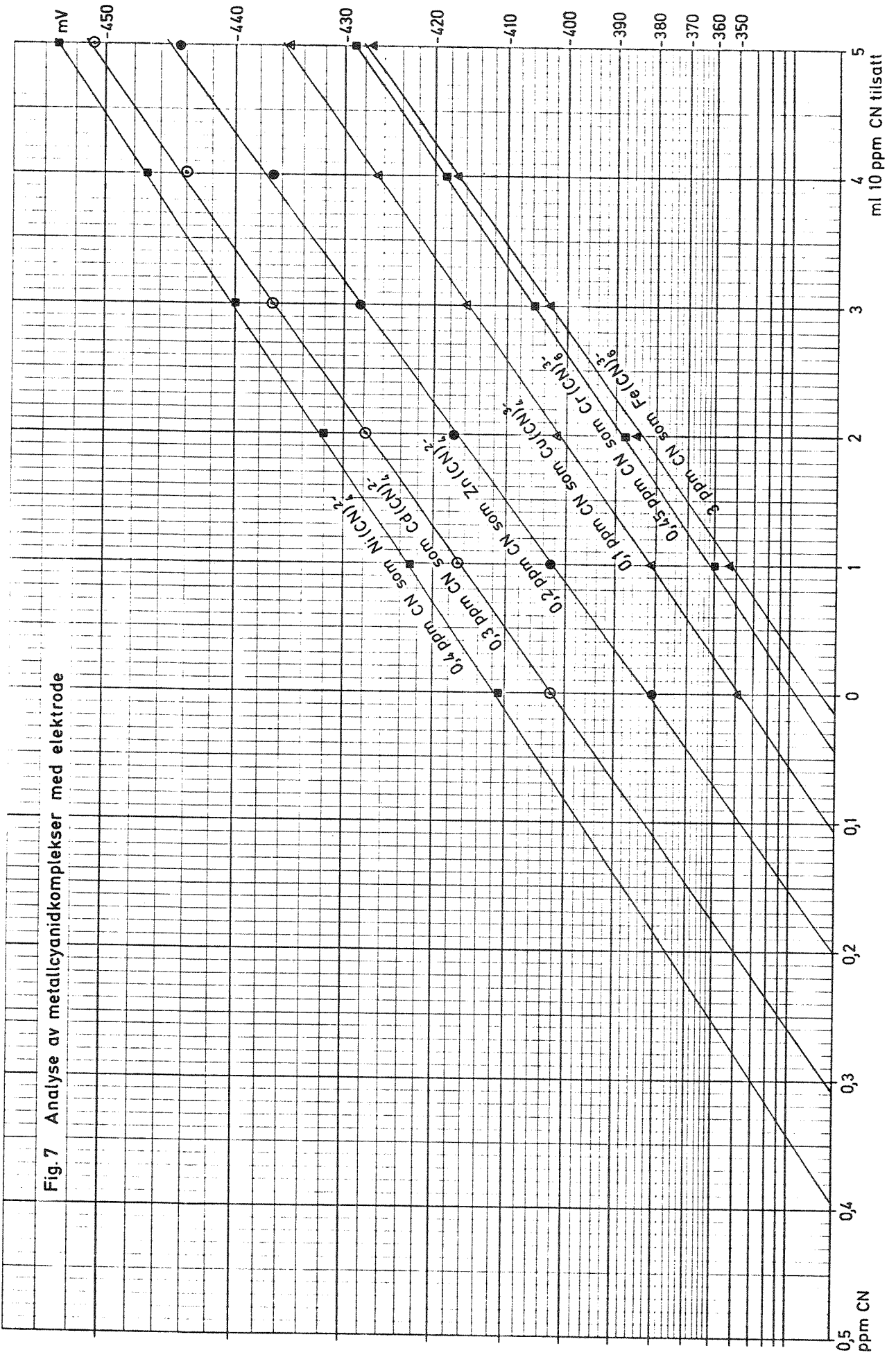
-350

0,1 ppm CN som CN-

0,2 ppm CN som CN-

Blindprøve

Fig.7 Analyse av metallcyanidkomplekser med elektrode



3.6 Analyse av cyanid med kolorimeter fra HACH CHEMICAL COMPANY

Manuelle cyanidanalysemetoder er stort sett tidkrevende med ventetider opp til 5 timer før et analyseresultat foreligger. Ved renseanlegg og slamdeponier vil det ofte være behov for hurtigere analyseresultater. Ioneselektive elektroder kan være et alternativ her, men bruk av disse er avhengig av en del teoretiske kunnskaper for å oppnå pålitelige resultater.

Et annet alternativ er å benytte en "ferdigpakket" analysemetode utviklet av HACH CHEMICAL COMPANY. Bruk av denne krever ingen omfattende kjemiske kunnskaper, men litt teoretisk bakgrunn og øvelse er en fordel. Utstyret består av et kolorimeter med variable bølgelengder, kyvetter, måleutstyr og ferdig innveide ampuller med reagenser. Analyseprosedyren er nøye beskrevet.

Man måler ut et prøvevolum i en kyvette, tilsetter reagenser etter bestemte prosedyrer og måler fargeutviklingen ved hjelp av kolorimeteret.

Analysemetoden bygger på APHA Standard Methods 1971 hvor frie CN^- -ioner reagerer med chloramine-T og danner CNCl som reagerer med en blanding av pyridin/pyrazolon og danner et blått fargestoff som kan måles ved 620 nm.

Da analysemetoden kun reagerer på frie CN^- -ioner, må man ved analyse av industrielt avløpsvann på vanlig måte spalte metallcyanidkompleksene ved tilsetning av sterke kompleksdannere som EDTA, DTPA, CDTA etc. I HACH-metoden er dette maskeringsreagens kalt HexaVer.

Forsøkene i 3.5 har vist det nødvendig å varme opp prøven med kompleksmiddel for å spalte metallcyanidkomplekser unntatt $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ og $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$.

Uten oppvarming, men med tilsats av HexaVer får man kun bestemt innhold av klorcyan, fri cyanid og cyanid bundet til sink og kadmium. Ved oppvarming til 50 °C får man således kun bestemt oksyderbart cyanidinnhold. For å bestemme totalt cyanidinnhold er det nødvendig å destillere prøven.

Analysemetoden er kalibrert for området 0-0,12 mg CN/l. Da dette området er forholdsvis snevert, kan det gå med en del tid før man greier å "skyte" seg inn i måleområdet.

Vi har gjort en del analyser med dette instrumentet på rensed avløpsvann. Disse analyser er omtalt i kapittel 4. Erfaringen er at analysemetoden ikke er fullt så enkel som forskriften gir inntrykk av. For analyse av oksyderbar cyanid må prøven først tilsettes HexaVer, surgjøres til pH 4, varmes opp til 50 °C, avkjøles og nøytraliseres til pH 6-7. Deretter tilsettes fargereagensene CyaniVer 3-5, og man må vente i 30 min. før avlesning. Ved høye konsentrasjoner av cyanid kan det således gå med atskillig tid før man treffer måleområdet.

Et annet forhold er at Pyridine-Pyrazolon-metoden har en del interferenser fra andre stoffer, og dessuten er så lave verdier som det her er snakk om (0-0,12 ppm), vanskelig å reprodusere. Dette er omtalt i referanse 5.

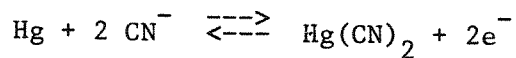
3.7 Polarografisk analyse av cyanid i destillater

Ved analyse av så store prøveserier som i våre forsøk vil analyse-teknikkene beskrevet i metodene 1-4 gi for liten kapasitet. Analyse av cyanid ved titrering med sølvnitrat er riktignok en rask metode, men følsomheten er dårlig, ca. 1 ppm CN. Det videre alternativ er da kolorimetrisk analyse med barbitursyre/pyridin. Påliteligheten er her god, men analysen er tidkrevende. Det var derfor nødvendig i denne undersøkelsen å finne frem til en raskere analysemetode. Siden instituttet hadde polarografisk analyseutstyr til rådighet, ble det valgt en polarografisk analysemetode beskrevet av D.R. Canterford i Analytical Chemistry Vol. 47, Jan. 1975. Denne analysemetoden bruker vanlig D.C. polarografi som teknikk. Analysen er rask, ca. 10 min. pr. prøve, og resultatene er meget reproduserbare. Over en periode på 2 måneder ble det kun registrert ubetydelige avvik fra standardkurven. Analysemetoden ble modifisert noe for å passe bedre til våre forhold.

I stedet for vanlig D.C. polarografi ble benyttet differensiell puls polarografi. Dette gav en deteksjonsgrense på ca. 10 µg CN/l, som var ca. 10 ganger lavere enn rapportert. Det er mulig at deteksjonsgrensen kan presses ytterligere ned.

Som bæreelektrolytt ble benyttet 0,1 M NaOH/1 M H₃BO₃ med pH 9,75. I denne løsning har cyanid et halvbølgepotensial ved -0,26 V i forhold til en mettet kalomelelektrode.

Elektrodeprosessen er:

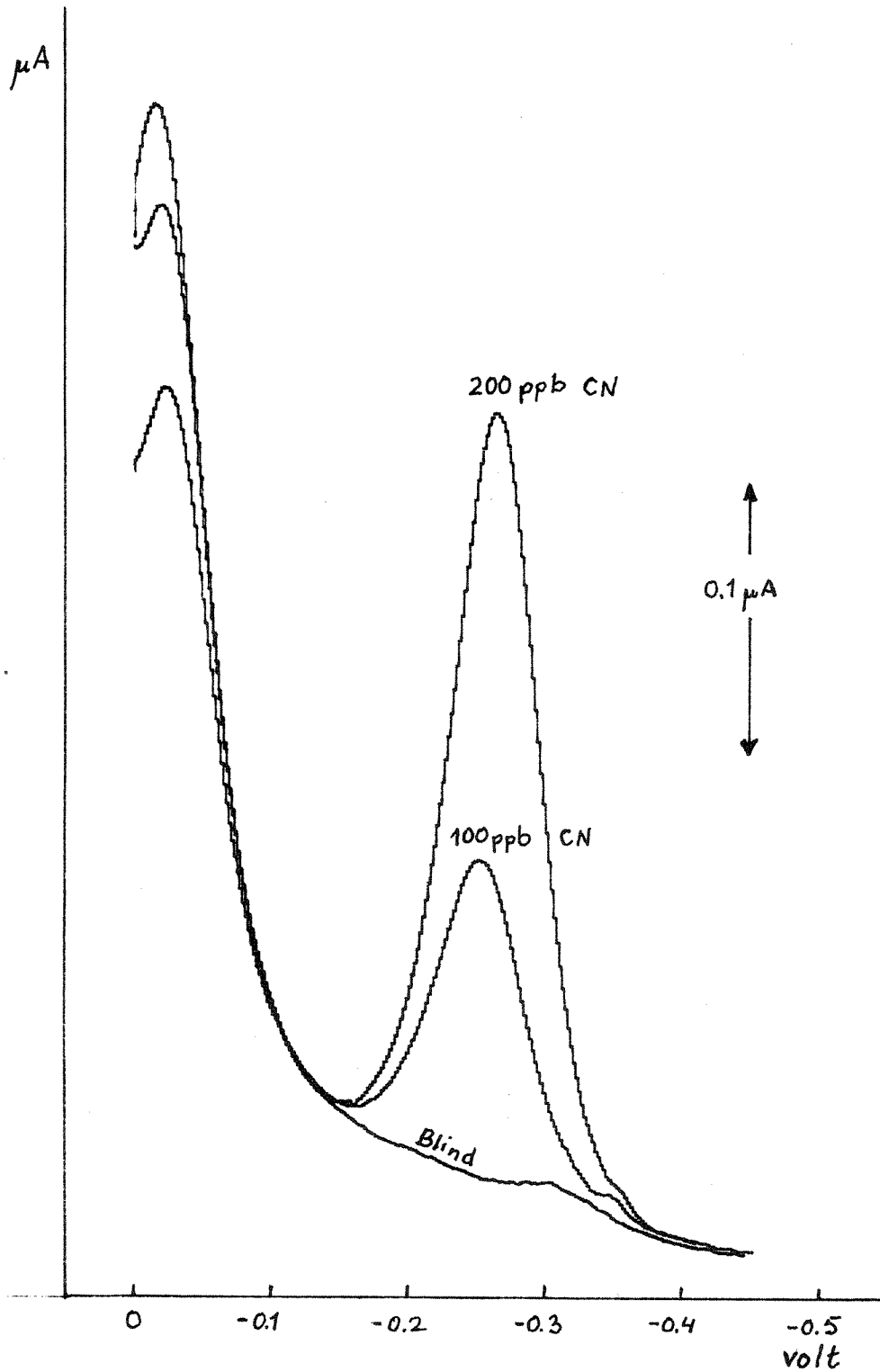


Ved høye pH-verdier kan tri- og tetracyanokomplekser av kvikksølv dannes, men slike reaksjoner er neglisjerbare i området pH 9,4 - pH 10,8.

Det ble funnet en lineær standardkurve i området 0-5 ppm CN.

I figur 8 er avbildet noen diff.pulspolarogrammer av standarder.

Fig.8 Diff.puls polarogram av cyanidlösningar i NaOH/H₃BO₃ (pH 9,75)



4. ANALYSE AV CYANID I AVLØPSVANN OG SLAM

4.1 Analyse av avløpsvann.

Etter at analysemetodene var kontrollert med cyanidstandard, ble det valgt ut 11 prøver av rensset avløpsvann for videre undersøkelser. Alle prøver er tatt fra renseanlegg hvor det blir benyttet hypokloritt til cyanidoksydasjon. Prøvene er tatt etter sedimenteringsbasseng.

De 11 prøvene inneholder følgende metaller som er av noen betydning i utslippssammenheng:

Prøve nr.	Metaller
1	Fe, Zn, Cr
2	Fe, Zn, Cr
3	Cu, Zn, Fe, Cr, Ni, Cd
4	Cu, Zn, Fe, Cr, Ni, Cd, Ag
5	Cu, Zn, Fe, Cr, Ni, Cd, Ag
6	Zn, Fe, Cr, Ni
7	Zn, Fe, Cr, Ni
8	Fe, Sn, Ni, Cd, Cu
9	Fe, Cr, Al, Cu, Zn, (Ni)
10	Fe, Cr, Al, Cu, Zn, (Ni)
11	Cu, Zn, Fe, Cr

Av tabellen ser man at alle prøvene inneholder jern. En kan derfor vente å finne at en del av cyanidinnholdet i prøvene vil være bundet til jern og følgelig ikke bli oksydert med hypokloritt. Videre ser en at prøve 3, 4, 5, 6, 7 og 8 inneholder nikkel.

Da oksydasjonen av nikkelyano-komplekset går tregere enn de andre, kan man her vente restinnhold av av oksyderbar cyanid dersom avgiftningsbetingelsene ikke er oppfylt m.h.t. oppholdstid og kloroverskudd. Det forutsettes her at den vesentlige delen av nikkelinholdet i disse prøvene kommer via cyanidoksydasjonstanken.

Prøvene 1, 2, 9, 10 og 11 burde ut fra metallsammensetningen ha lave innhold av oksyderbar cyanid.

Analyseresultatene er samlet i tabell 7.

Stort sett er det god sammenheng mellom metodene for tot. cyanid og mellom metodene for oksyderbar cyanid. En del avvik må likevel kommenteres.

Ved analyse etter "Standard Methods" får man tilsynelatende høyere cyanidverdier etter oksydasjonen med hypokloritt. Det er vanskelig å gi noen god forklaring på dette. Noe kan nok skyldes unøyaktighet ved analysen. En annen forklaring kan være at ascorbinsyre, som brukes til å redusere overskudd av hypokloritt, under visse betingelser kan danne HCN under destillasjonen. (Litt. ref. 3.)

For prøve 6 er det dårlig sammenheng mellom oksyderbar CN etter "Standard Methods" og oksyderbar CN etter ISO-metode, elektrode- og HACH-metode. Forskjellen skyldes trolig her at innholdet av oksyderbare cyanider i prøven er lite, følgelig får man nesten to like verdier for tot. CN før og etter oksydasjon. Unøyaktigheter under analysen vil derfor gi forholdsvis store utslag i differensen mellom de to metoder. Analysefeilen ved denne indirekte bestemmelse av oksyderbart cyanidinnhold vil altså bli minst dobbelt så stor som ved en direkte analyse av oksyderbar cyanid.

På grunn av forhold nevnt under omtalen av ISO-metoden, er analyseresultatene noe usikre. Likevel er det for de fleste resultater god overensstemmelse mellom ISO-metoden og elektrodemetoden.

Av analyseresultatene for HACH-metoden ser en at denne metode kun gir oksyderbart cyanidinnhold. Presisjonen er her ikke så god. Dette har trolig sammenheng med de interferensproblemer som kan oppstå når man bruker en kolorimetrisk analysemetode direkte på en ukjent vanntype. Tallene gir imidlertid likevel en god indikasjon på størrelsesorden av cyanidinnholdet.

Tabell 7. Analyseresultater. Bestemmelse av cyanidinnhold i renset avløpsvann.

Prøve nr.	TOT CN	TOT CN	Differanse	TOT CN	Oksyderbar CN	Oksyderbar CN	HACH
	St. Methods CN ppm	St. Methods etter oksydasjon CN ppm	Oksyderbar CN ppm	NS 4736 CN ppm	ISO-metode CN ppm	Elektrode CN ppm	CN ppm
1	0,21	0,24	0	0,16	<0,020	<0,020	0
2	0,26	0,29	0	0,33	<0,020	<0,020	0
3	0,090	0,12	0	0,080	<0,020	<0,020	0,02
4	8,25	1,20	7,05	8,50	4,80	8,00	10
5	1,65	0,50	1,15	2,18	1,27	1,70	0,80
6	3,25	2,98	0,27	2,40	0,030	0,060	0,075
7	3,80	1,68	2,12	4,05	1,74	1,70	0,90
8	0,25	0,32	0	0,31	<0,020	<0,020	0,02
9	<0,020	<0,020	0	0,060	<0,020	0,045	0,045
10	0,10	0,040	0,060	0,15	0,100	0,040	0,12
11	6,25	3,88	2,37	6,35	1,97	1,95	2,4

4.2 Analyse av cyanid i slam

Slam fra galvanoteknisk industri kan inneholde en hel rekke cyanidforbindelser. De fleste utfelte metallcyanider er tungt løselige og løses først under sterkt basiske betingelser eller under oppvarming med sterke syrer. Man kan tenke seg flere analysemetoder for cyanid i slam alt etter hvilke forbindelser som er av interesse.

Som kontrollanalyser for slam kan følgende metoder være aktuelle:

1. Analyse av slammets totale cyanidinnhold.
2. Analyse av vannekstraherbare cyanider.
 - A. Analyse av totalt cyanidinnhold i ekstraktet.
 - B. Analyse av oksyderbart cyanidinnhold i ekstraktet.

En slik analyseprosedyre er beskrevet i "Standard Methods" 1975. I vår undersøkelse har vi valgt ut noen slamtyper fra 5 bedrifter.

Analyse av slammets totale cyanidinnhold er utført etter "Standard Methods". Ca. 1 g fuktig slam er oppsluttet på samme måte som for en tot. cyanidanalyse. I alminnelighet er en slammengde på 1 g tilstrekkelig for å gi en tilfredsstillende følsomhet. Dersom man velger større mengder, må man beregne lengre oppslutningstider fordi spaltingen av en del tungtløselige cyanidkomplekser, som bl.a. berlinerblått, går tregt. Dersom det cyanholdige slammet inneholder utfelt jern, vil man få dannet bl.a. berlinerblått under syretilsetningen før destillasjonen.

Ved deponering av slam må vi forutsette at dette ikke blir utsatt for sterkt basiske eller sure betingelser. Når vi skal velge analysebetingelsene for vannløselige cyanider, tar vi utgangspunkt i at det deponerte slam ligger ute i fri luft og blir følgelig utsatt for nedbør av forskjellig surhet. Vi har således valgt pH 4,5 som en

passende pH for en vannekstraherbar cyanidanalyse. Selve analyse-
teknikken er enkel: En passende mengde fuktig slam (10 g er tilstrek-
kelig) slemmes opp i 1 liter destillert vann og tilsettes svovelsyre
til pH 4,5. Suspensjonen røres inntil likevekt. 1 times omrøring er
tilstrekkelig dersom slammets er i en finfordelt form. Etter fil-
trering kan filtratet analyseres m.h.t. totalt cyanidinnhold og
eventuelt oksyderbart cyanidinnhold.

I vår undersøkelse har vi bestemt totalt cyanidinnhold i filtratet
etter "Standard Methods" 1975 og oksyderbart cyanidinnhold med sølv-
elektrode. I tillegg har vi analysert filtratet med HACH-instrument.

Analyseresultatene er samlet i tabell 8.

Resultatene viser at slammets totale cyanidinnhold varierer alt
etter hvilke mengder cyanid som er avgiftet i forhold til annet
avløpsvann. Ved oppslutning av 1 g slam vil man få en deteksjons-
grense på ca. 2 mg CN/kg dersom absorpsjonsløsningen fortynnes til
200 ml.

Ved analyse av vannløselige cyanider må man slemme opp ca. 10 g slam
pr. liter for å få den samme deteksjonsgrense.

For alle prøvene, unntatt nr. 7, ligger resultatene for tot. CN i
vannekstraktene stort sett i nærheten av deteksjonsgrensen. Prøve 7
kan ikke sammenlignes med de andre, da det ved en misforståelse ble
mottatt slam fra et ikke avgiftet brukt bad.

Resultatene fra analysene med elektrode og HACH-instrument viser at
vannekstraktene også inneholder mindre mengder oksyderbare cyanider.

Ved analyse av sigevann fra slamdeponier må prøven oppsluttes og
destilleres for å bestemme det totale cyanidinnhold. Benytter man
sølvelektrode eller HACH-instrument, får man kun bestemt oksyderbart
cyanidinnhold under forutsetning av at man først varmer opp prøven

Tabell 8. Analyse av cyanider i slam.

Prøve nr.	Tørrstoff %	TOT CN mg CN/kg fuktig slam	Vannløselige cyanider ved pH 4,5			
			TOT CN mg CN/kg fuktig slam	Elektrode mg CN/kg fuktig slam	HACH mg CN/kg fuktig slam	
1	17,5	2,86	<1	<2	<1	
2	19,6	38,4	<1	<2	<1	
3	26,8	5620	10,7	6,4	6,9	
4	31,2	3880	7,8	2,0	8,8	
5	26,7	3875	5,8	4,3	6,5	
6	29,1	4220	2,9	<2	11,5	
* 7	81,8	49700	28700	-	-	

* Slam fra brukt bad.

til 50 °C med EDTA (HexaVer) ved pH 4 og deretter avkjøler, nøytraliserer og utfører analysen etter forskriftene. En slik prosedyre er ikke beskrevet i forskriften for HACH-instrumentet.

Hvis man ikke varmer opp, vil analysen kun omfatte fri cyanid og cyanokomplekser av sink og kadmium.

Resultatene for HACH-instrumentet tyder på en del interferensproblemer, men til en orienterende undersøkelse er nøyaktigheten likevel tilstrekkelig.

5. DISKUSJON AV ANALYSEMETODENE

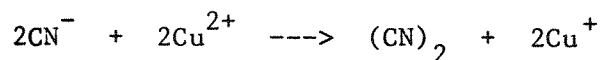
Hvis man skal vurdere hvilken analysemetode som passer best, er det en rekke faktorer som må tas hensyn til. En del momenter kan nevnes:

- Antall analyser som skal utføres om gangen
- Hvilken nøyaktighet som forlanges
- Hva slags utstyr som er for hånden
- Hvilke kvalifikasjoner analysepersonellet har
- Hva slags analyser som skal utføres. Dersom bare avløpsvannanalyser skal utføres, kan en enklere analysemetode benyttes enn om man skal analysere både avløpsvann og slam.

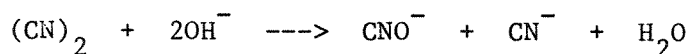
Hvis man skal analysere både avløpsvann og slam, må man velge en kraftig syreopplutningsmetode som "Standard Methods" eller som forslag til ISO-metode, Metode A (ikke beskrevet her).

I tidligere "Standard Methods"-forskrifter (1971) ble det benyttet kvikksølvklorid for å lette spaltingen av cyanidkomplekser. Av bl.a. miljømessige årsaker er dette nå erstattet med enverdige kobberklorid. Når man bruker enverdige kobberklorid (fargeløs løsning) må man passe på at det ikke er noe toverdige kobber til stede (grønn løsning), fordi

toverdig kobber kan føre til oksydasjon av cyanid:



i forlaget disproporsjonerer dicyan:



Man får således for lave resultater.

Når det gjelder analyse av oksyderbar cyanid, er "Standard Methods" en raskere metode enn det tyske ISO-forslag, men metoden gir kun en indirekte bestemmelse, og metoden blir følgelig ikke så nøyaktig som den tyske.

Av praktiske grunner vil man enten velge den amerikanske eller tyske metoden for ikke å ha for mange reagensløsninger å arbeide med.

Den tyske metoden vil riktignok gi et mer pålitelig resultat for oksyderbar cyanid, men en ulempe er at kjemikalieforbruket er så stort. Av miljømessige årsaker er særlig kadmiumforbruket betenkelig ca. 880 mg/prøve, avhengig av hvor stor prøvemengde man analyserer. For et større laboratorium er det derfor nødvendig å la avløpsvann fra en slik analyse passere et renseanlegg.

Hvis man velger Norsk Standard for analyse av totalt cyanidinnhold, vil denne metoden passe dårlig for analyse av slam eller sterkt alkalisk avløpsvann. På grunn av den høye bufferkapasiteten vil det gå med meget store volum vinsyre for å få destillasjonsblandingen sur nok.

Hvis man kun tar sikte på å analysere totalt cyanidinnhold i nøytralisert avløpsvann, vil metoden passe godt da kjemikalieforbruket er beskjedent. En ulempe med NS 4736 er at man destillerer en del av prøven over i forlaget. Dette kan gi interferensproblemer

under visse betingelser.

Analyse med ioneselektiv elektrode (sølvelektrode) ser ut til å være et godt alternativ som oksyderbar cyanidmetode. Metoden er rask og krever få reagenser. Av ulempene må nevnes høy anskaffelsespris og begrenset levetid for elektroden. Dessuten kreves en del teoretiske kunnskaper for å vurdere resultatene. Analyse av cyanoargentatkomplekset, som er oksyderbart med klor, kommer ikke med i analysen.

Dersom man skal gjøre mange analyser, vil bruk av denne elektrode være gunstig.

Den "ferdigpakkede" analysemetoden til HACH CHEMICAL COMPANY er et brukbart alternativ ved driftskontroll av renseanlegg. Metoden er forholdsvis rask og krever få teoretiske kunnskaper, men man må være klar over at å gjøre kolorimetrisk analyse direkte på avløpsvann, har sine begrensninger. I analyseforskriften er det ikke nevnt at det er nødvendig å varme opp en svakt surgjort prøve med EDTA o.l. for å spalte alle cyanokomplekser unntatt komplekser av $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. Metoden omfatter bare oksyderbart cyanidinnhold.

Analyseinstrument og reagenser koster forholdsvis mye, og reagensene har begrenset holdbarhet. Man må derfor kontrollere reagensene med cyanidstandarder fra tid til annen.

En fordel ved instrumentet er at det også kan brukes til andre halvkvantitative analyser, som f.eks. seksverdig krom.

6. KONKLUSJON

1. For å finne frem til egnede analysemetoder for avløpsvann og slam fra galvanoteknisk industri under varierende forhold, er følgende 5 analyseforskrifter for total- og kloroksyderbart cyanidinnhold undersøkt.

1. Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater, 14. utgave 1975, metode 413 B, C, D og F.
2. Norsk Standard, NS 4736.
3. Tysk forslag til ISO-standard.
4. Analyse med ioneselektiv elektrode (sølvelektrode).
5. Analyse med kolorimeter fra HACH CHEMICAL COMPANY.

2. Analysemetodene er testet med syntetiske løsninger og rensset avløpsvann, og det er foretatt analyse av en del slamtyper etter forslag i "Standard Methods" 1975.
3. Det tyske forslag til ISO-standard ble funnet mest hensiktsmessig dersom man tar sikte på analyse av både avløpsvann og slam m.h.t. totalt- og oksyderbart cyanidinnhold. Da kjemikalieforbruket er forholdsvis stort, spesielt kadmiumforbruket, må metoden ikke brukes uten at en avgiftning av avfallet fra analysen foretas.

Et alternativ vil være å bestemme total cyanid etter "Standard Methods" og oksyderbar cyanid med ioneselektiv elektrode. Analyse av oksyderbar cyanid etter "Standard Methods" gir for liten presisjon da metoden er indirekte.

4. Ved løpende driftskontroll av renseanlegg er det behov for raskere og enklere analysemetoder. Dersom man ikke setter for store krav til presisjonen, vil en "ferdigpakket" analysemetode fra HACH CHEMICAL COMPANY være brukbar. En bedre og like rask analysemetode er å bruke ioneselektiv elektrode, men her settes det større krav til analysepersonellens kvalifikasjoner.
5. Ved analyse av totalt cyanidinnhold er det kun analysemetoder som innebærer en destillasjon av prøven, som vil gi pålitelige resultater.

7. LITTERATUR

1. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 14. Edition, APHA, New York, 1975.
2. Norsk Standard, NS 4736.
3. Z. f. Wasser- und Abwasser-Forschung. 9. Jahrgang, Nr. 6/76, 183-195.
4. Bucksteeg, Dietz: Zur Bestimmung und Beurteilung des Cyanids in Wasser. Wasser, Luft und Betrieb 13(1969), Nr. 11, 417-421.
5. Bucksteeg, Dietz: Wasser, Luft und Betrieb 13(1969), Nr. 12, 475-478.
6. Frant, Ross, Riseman: Electrode Indicator Technique for Measuring Low Levels of Cyanide. Anal. Chem. 1972, 44 (13), 2227.
7. Frant: Application of Specific Ion Electrodes to Electroplating Analyses. Plating, July, 1971, 686-693.
8. Gran: Determination of the Equivalence Point in Potentiometric Titrations. Part II. The Analyst 77 (1952) 661-671.
9. ORION Newsletter, Vol. II, No. 11812, 1970.
10. ORION Newsletter, Vol. IV, No. 1, 1974.
11. Canterford: Simultaneous Determination of Cyanide and Sulfide with Rapid Direct Current Polarography. Anal. Chem. 47, No. 1, Jan. 1975.
12. ASTM Standards 1975, D 2036-75. Standard Methods of Test for Cyanids in Water.
13. Weiner, Leiss: Die Cyanidbestimmung in Abwässern. Galvanotechnik 62 (1971), Nr. 5, 366-375.

14. J. Inczedy: Analytical Applications of Complex Equilibria.
Ellis Horwood Ltd., England 1976.
15. Vatten- och luftföroreningar från ytbehandlingsanläggningar.
Statens Naturvårdsverk 1972: 4, Sverige.
16. Behandling av avloppsvatten innen galvanoidustrin. Sveriges
Galvanotekniska Förening. 1970.
17. Norsk institutt for vannforskning. Årbok 1975.
18. Water Handbook. Third Edition. HACH CHEMICAL COMPANY.

Fig.1 Destillasjonsapparat for bestemmelse av totalt cyanidinnhold
(NS 4736)

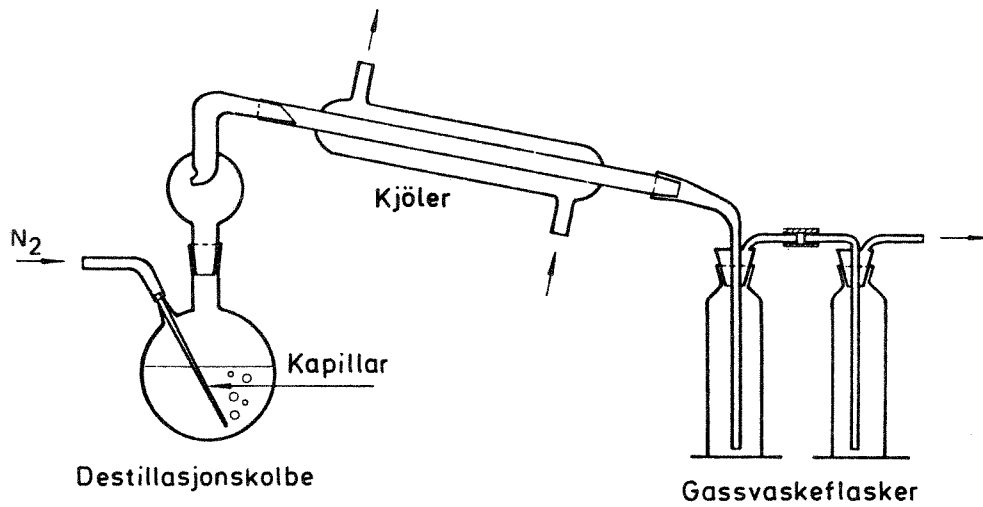


Fig.2 Glassutstyr for bestemmelse av totalt cyanidinnhold
(„Standard Methods“ 1971)

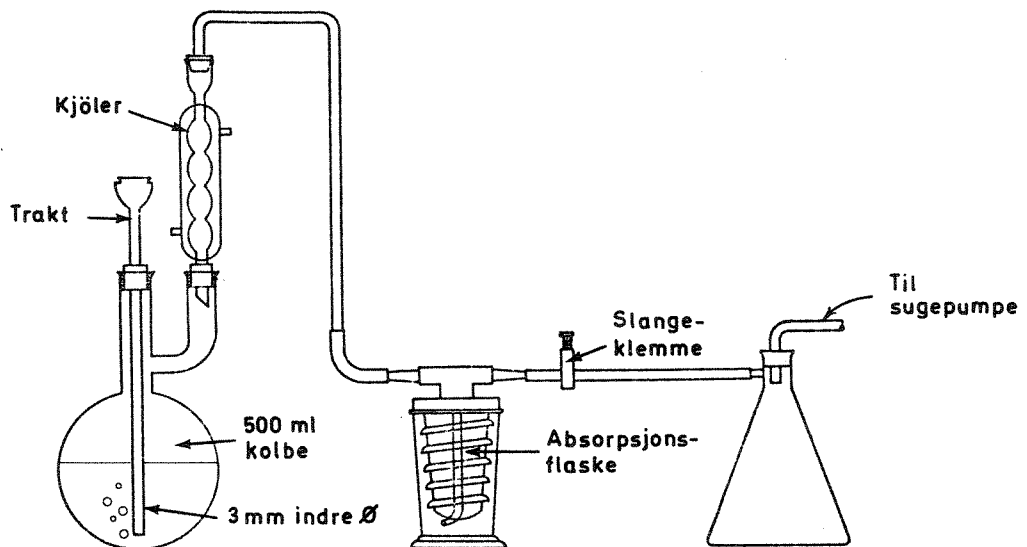


Fig.3 Glassutstyr for bestemmelse av oksyderbar cyanid etter forslag til ISO - standard

