

**By- og Landskabsstyrelsens
Referencelaboratorium**

Betydning af revision af en DS/EN ISO standard

**Bestemmelser af total cyanid og fri cyanid i vand med flow
analyse**

Betydning af revision af en DS/EN ISO standard

Strandesplanaden 110
DK-2665 Vallengbæk Strand

Bestemmelser af total cyanid og fri cyanid i vand med flow analyse

Tlf: 70 22 42 66
Fax: 70 22 42 55
E-mail: miljo@eurofins.dk
Web: www.eurofins.dk

Klient		Klientens repræsentant			
By- og Landskabsstyrelsen		Lis Morthorst Munk			

Projekt		Projekt nr.			
By- og Landskabsstyrelsens Referencelaboratorium		20421-17			
Forfattere		Dato			
		15. juni 2010			
Lars Møller Jensen		Godkendt af			
		Ulla Lund			
	Endelig rapport	LMJ	UOL	UOL	15062010
	Rapport	LMJ	UOL	UOL	25052010
Revision	Beskrivelse	Udført	Kontrolleret	Godkendt	Dato
Nøgleord		Klassifikation			
Danish Standard (DS) methods, EN methods, ISO methods, free cyanide, total cyanide, water, flow analysis, CFA, FIA		☒ Åben			
		☐ Intern			
		☐ Tilhører klienten			

Distribution		Antal kopier	
By- og Landskabsstyrelsen	Lis Morthorst Munk	fil	
Referencelaboratoriets Styringsgruppe		fil	
Eurofins	Ulla Lund	1	

INDHOLDSFORTEGNELSE

1	BAGGRUND	1
2	BESKRIVELSE AF STANDARDER FOR BESTEMMELSE AF CYANID	2
3	ANALYSEKVALITET	5
4	SAMMENFATNING OG ANBEFALINGER	7
5	REFERENCER	8

1 BAGGRUND

Nærværende rapport indeholder en vurdering af valg af metode for bestemmelse af total og fri cyanid i vand. Vurderingen er aktuel fordi standard DS/EN ISO 14403:2002 /1/, som er accepteret til anvendelse i et forklarende notat /3/ til bkg. 1353, er revideret. Den reviderede standard indeholder nye elementer, hvorfor standardens relevans i forhold til dansk miljøovervågning er vurderet.

I bekendtgørelse nr. 1353 om kvalitetskrav til miljømålinger /2/ er stillet kvalitetskrav til måling af cyanid i forbindelse med kontrol af cyanid i grundvand og drikkevand.

I grundvand og drikkevand er der i Bekendtgørelsen stillet krav om, at der skal anvendes SM 14:1975, 413B og D og SM 16:1985, 412E.

Metoden beskrevet i DS/EN ISO 14403:2002 omtales i notat udarbejdet af Reference-laboratoriet /3/ som værende sammenlignelig med SM 14:1975, 413B og D og SM 16:1985, 412E.

2 **BESKRIVELSE AF STANDARDER FOR BESTEMMELSE AF CYANID**

Tabel 1 indeholder en sammenligning af DS/EN ISO 14403:2002 /1/ og prEN ISO 14403: 2009. prEN ISO 14403:2009 er delt op i en del 1 /4/ og en del 2 /5/, hvor del 1 beskriver en FIA (Flow Injection Analysis) metode og del 2 beskriver en CFA (Continuous Flow Analysis) metode. Metoden fra 2002 beskriver en CFA metode og er derfor på flere punkter sammenlignelig med del 2 i prEN ISO 14403:2009.

	DS/EN ISO 14403:2002	prEN ISO 14403:2009 Del 1	prEN ISO 14403:2009 Del2
Parameter	Total cyanid: Sum af nogle organisk bundne cyanider, frie cyanid ioner, komplekse cyanidholdige stoffer og cyanid bundet i simple metalcyanider med undtagelse af cyanid bundet i kobolt komplekser og thiocyanat	Total cyanid: Sum af komplekse cyanidholdige stoffer og cyanid bundet i simple metalcyanider med undtagelse af cyanid bundet i kobolt komplekser, sum af HCN og cyanid ioner	Total cyanid: Sum af komplekse cyanidholdige stoffer og cyanid bundet i simple metalcyanider med undtagelse af cyanid bundet i kobolt komplekser, sum af HCN og cyanid ioner
	Fri cyanid: Sum af HCN, cyanid ioner og cyanid bundet i simple metalcyanider	Fri cyanid: Sum af HCN, cyanid ioner og cyanid bundet i simple metalcyanider	Fri cyanid: Sum af HCN, cyanid ioner og cyanid bundet i simple metalcyanider
Princip	Total cyanid: Kompleks bundet cyanid nedbrydes ved UV-belysning ved en pH på 3,8 og ved $\lambda > 290$ nm. HCN der er til stede ved pH 3,8 separeres fra ved in-line destillation ved 125 °C eller ved gas diffusion ved 30 °C over en hydrofob membran. Efter en kemisk reaktion dannes et rødt HCN farvekompleks, der måles fotometrisk ved $\lambda = 590-610$ nm.	Total cyanid: Kompleks bundet cyanid nedbrydes ved UV-belysning ved en pH på 3,8 og ved $\lambda > 290$ nm. Nedbrydningen sker i en hydrolytisk termoreactor ved 85 °C. HCN der er til stede ved pH 3,8 separeres fra ved gas diffusion ved 30 – 40 °C over en hydrofob membran, hvor HCN absorberes i en natriumhydroxid opløsning. Efter en kemisk reaktion dannes et rødt HCN farvekompleks, der måles fotometrisk ved $\lambda = 590-610$ nm.	Total cyanid: Kompleks bundet cyanid nedbrydes ved UV-belysning ved en pH på 3,8 og ved $\lambda > 290$ nm. HCN der er til stede ved pH 3,8 separeres fra ved in-line destillation ved 125 °C eller ved gas diffusion ved 30 °C – 40 °C over en hydrofob membran, hvor HCN absorberes i en natriumhydroxid opløsning. Efter en kemisk reaktion dannes et rødt HCN farvekompleks, der måles fotometrisk ved $\lambda = 590-610$ nm.
	Fri cyanid: Samme metode som ovenfor men uden anvendelse af UV. Der tilsættes en zink-sulfat opløsning og der dannes et rødt farvekompleks, der måles fotometrisk ved $\lambda = 590-610$ nm.	Fri cyanid: Samme metode som ovenfor men uden anvendelse af UV. Der tilsættes en citronsyre/ravsyre buffer. Herefter tilsættes en tetraethylenpentamin opløsning hvorved cyanid frigives og der dannes et rødt farvekompleks, der måles fotometrisk ved $\lambda = 590-610$ nm	Fri cyanid: Samme metode som ovenfor men uden anvendelse af UV. Der tilsættes en zink-sulfat opløsning. Cyanid frigives ved tilsætning af en tetraethylenpentamin opløsning hvorved cyanid frigives og der dannes et rødt farvekompleks, der måles fotometrisk ved $\lambda = 590-610$ nm

	DS/EN ISO 14403:2002	prEN ISO 14403:2009 Del 1	prEN ISO 14403:2009 Del 2
Angivet anvendelsesområde	Drikkevand, overfladevand, grundvand, perkolat og spildevand	Drikkevand, overfladevand, grundvand, perkolat og spildevand	Drikkevand, overfladevand, grundvand, perkolat og spildevand
Angivne interferenser / fejlkilder	Oxiderende komponenter nedbryder de fleste cyanider, hvorfor der skal testes for dette og eventuel fjernelse af oxiderende stoffer sker ved tilsætning af ascorbinsyre.	Oxiderende komponenter nedbryder de fleste cyanider, hvorfor der skal testes for dette og eventuel fjernelse af oxiderende stoffer sker ved tilsætning af natrium thiosulfat.	Oxiderende komponenter nedbryder de fleste cyanider, hvorfor der skal testes for dette og eventuel fjernelse af oxiderende stoffer sker ved tilsætning af natrium thiosulfat.
	Ved sulfidkoncentrationer > 60 mg/L kan der ske en interferens med den kolorimetriske metode og sulfid elimineres derfor med bly-sulfid.	Ved sulfidkoncentrationer > 25 mg/L kan der ske en interferens med den kolorimetriske metode og sulfid elimineres ved tilsætning af blycarbonat.	Ved sulfidkoncentrationer > 100 mg/L kan der ske en interferens med den kolorimetriske metode og sulfid elimineres ved tilsætning af blycarbonat.
		Aldehyder og ketoner kan under specielle forhold absorbere cyanid ved en nukleofil addition. Tilsætning af ethylendiamin eliminerer denne risiko.	Aldehyder og ketoner kan under specielle forhold absorbere cyanid ved en nukleofil addition. Tilsætning af ethylendiamin eliminerer denne risiko.
	Indeholder prøven aldehyder kan cyanid omdannes til nitrit. Aldehyder kan fjernes med sølvnitrat men det skal undersøges om dette påvirker forholdet mellem total- og frit cyanid.		Indeholder prøven aldehyder kan cyanid omdannes til nitrit. Aldehyder kan fjernes med sølvnitrat.
		Ved en koncentration over 2 mg/L interfererer nitrit. Denne interferens kan undgås ved tilsætning af sulfamidtsyre til bufferen, hvis der anvendes gas diffusionsmetoden.	Ved en koncentration over 5 mg/L interfererer nitrit. Denne interferens kan undgås ved tilsætning af sulfamidtsyre til bufferen.
		Sulfit interfererer ved koncentrationer > 2 mg/L	Sulfit interfererer ved koncentrationer > 1 mg/L
	Saltkoncentrationer > 10 g/L kan interferere på destillationsprocessen og det kan være nødvendigt at fortynde prøven.		Saltkoncentrationer > 10 g/L kan interferere på destillationsprocessen og det kan være nødvendigt at fortynde prøven.

Tabel 1 Sammenligning af DS/EN ISO 14403:2002 og prEN ISO 14403:2009 med hensyn til parameter, princip, angivet anvendelsesområde og interferenser.

Som det fremgår af Tabel 1 er der ingen væsentlige metodemæssige forskelle med hensyn til bestemmelse af total cyanid mellem DS/EN ISO 14403:2002 og Del 2 (CFA metoden) i prEN ISO 14403:2009.

FIA metoden beskrevet i Del 1 i prEN ISO 14403 anvender derimod en lavere temperatur ved destillationen (85 °C mod 125 °C ved de to øvrige metoder).

Metoderne til bestemmelse af frit cyanid er tilsvarende ikke væsentligt forskellige, og som ved total cyanid er det DS/EN ISO 14403:2002 og prEN ISO 14403:2009 Del 2, der er mindst forskelle imellem.

3 ANALYSEKVALITET

Analysekvaliteten for den eksisterende metode, DS/EN ISO 14403:2002 er vurderet af Referencelaboratoriet /6/ og fundet tilfredsstillende. Referencelaboratoriet råder ikke over egne undersøgelser til sammenligning af analysekvaliteten for den oprindelige og de to nye standarder. I selve standarderne er publiceret resultater fra interlaboratorieundersøgelser til dokumentation af analysekvaliteten. Analysekvaliteten for drikkevand og fersk overfladevand er sammenfattet i tabel 2 for fri cyanid og tabel 3 for total cyanid.

Fri cyanid						
Prøvetype	Metode	n ¹	μ ¹ , µg/L	m ¹ , µg/L	G ¹ , %	CV _R ¹ , %
Drikkevand	14403:2002	60	25	24,5	98	20,3
	14403-2 2009	93	25	25,3	101	8,4
	14403-2 2009	92	30	27,9	93	7,9
	14403:2002	56	50	45,2	91	6,5
	14403-1 2009	89	63	63,0	100	8,3
	14403-1 2009	90	75	72,5	97	6,6
Fersk overfladevand	14403:2002	52	20	18,5	92	13,8
	14403-2 2009	89	30	30,8	103	7,5
	14403-2 2009	93	45	43,6	97	6,3
	14403-1 2009	98	75	76,7	102	7,1
	14403-1 2009	89	113	110,6	98	6,6

Tabel 2 Analysekvalitet for fri cyanid i 2002-udgave og nye foreløbige udgaver (2009) af DS/EN 14403 /1, 4, 5/.

Total cyanid						
Prøvetype	Metode	n ¹	μ ¹ , µg/L	m ¹ , µg/L	G ¹ , %	CV _R ¹ , %
Drikkevand	14403:2002	64	50	48,3	97	8,09
	14403-2 2009	91	28	25,8	92	7,7
	14403-2 2009	93	30	28,8	96	5,7
	14403-2 2009	91	50	47,5	95	4,9
	14403:2002	72	55	44,7	81	27,1
	14403-1 2009	103	69	61,5	89	9,0
	14403-1 2009	103	75	74,3	99	7,6
	14403-1 2009	107	126	117,8	94	8,4
Fersk overfladevand	14403:2002	52	40	33,8	85	25,5
	14403-2 2009	86	45	45,2	100	3,8
	14403-2 2009	88	53	48,9	92	7,7
	14403-2 2009	96	55	52,9	96	5,0
	14403-1 2009	106	113	113,0	100	7,4
	14403-1 2009	107	132	118,6	90	8,6
	14403-1 2009	106	138	131,1	95	6,9

Tabel 3 Analysekvalitet for total cyanid i 2002-udgave og nye foreløbige udgaver af DS/EN 14403 /1, 4, 5/.

¹ n: antal resultater, der indgår i beregningerne; μ: nominel værdi; m: middelværdi; G: genfindings; CV_R: standardafvigelse for reproducerbarhed

Det ses af de to tabeller, at de nye udgaver af standarden (prEN ISO 14403) giver både genfinding og standardafvigelse for reproducerbarhed (CV_R), der er mindst på højde med 2002-udgaven.

4 SAMMENFATNING OG ANBEFALINGER

I prEN ISO 14403:2009 er der i forhold til DS/EN ISO 14403:2002 tilføjet en ny metode og standarden er delt i to dele. En del 1, der beskriver en flow injection analyse (FIA) metode og en del 2, der beskriver en konstant flowanalyse (CFA) metode. I DS/EN ISO 14403:2002 var alene beskrevet en CFA metode.

Som det fremgår af Tabel 1 er der ingen betydningsfulde forskelle mellem CFA metoderne i de to standarder. Der er dog i CFA metoden i prEN ISO 14403:2009 beskrevet flere muligheder for interferenser, men der er også beskrevet metoder til at eliminere disse interferenskilder.

Væsentligste forskel mellem FIA metoden og CFA metoden i prEN ISO 14403:2009 er, at der ved FIA metoden til bestemmelse af total cyanid sker en termisk nedbrydning ved 85 °C og ikke en destillation ved 125 °C, som det er tilfældet i CFA metoden. Endvidere anvendes til bestemmelse af frit cyanid en citronsyre/ravsyre buffer før der tilsættes tetraethylenpentin. Dette er ikke tilfældet ved CFA metoden i Del 2 til Draft ISO 14403:2009, hvor der i stedet anvendes en zinksulfat opløsning.

Analysekvaliteten, som den er beskrevet i de to nye versioner af standarden, prEN ISO 14403:2009 del 1 og 2, er mindst på højde med den, der er beskrevet i den oprindelige standard, DS/EN ISO 14403:2002.

På baggrund af ovenstående anbefales det, at der åbnes for, at de to nye delstandarder (prEN ISO 14403:2009, del 1 og del 2) kan anvendes på linje med den eksisterende standard (DS/EN ISO 14403:2002). Det anbefales tillige, at de eksisterende metodekrav til manuelle metoder, SM 14:1975, 413B og D og SM 16:1985, 412E, beholdes.

5 *REFERENCER*

- /1/ DS/EN ISO 14403:2002. Vandundersøgelse – Total og fri cyanid – Konstant flowanalyse.
- /2/ Bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger udført af akkrediterede laboratorier, certificerede personer mv. Bekendtgørelse 1353 af 11/12 2006.
- /3/ Notat vedr. "Tydeliggørelse af emner i bekendtgørelse nr. 1353 af 11.12.2006, Bilag 1.3, 1.4 og 1.5 Analysemetode for cyanid. Referencelaboratoriet, 23.11.2007.
- /4/ Draft ISO 14403-1:2009. Water Quality – Determination of total cyanide and free cyanide using flow analyses (FIA and CFA) – Part 1: Method with flow injection analysis (FIA).
- /5/ Draft ISO 14403-2:2009. Water Quality – Determination of total cyanide and free cyanide using flow analyses (FIA and CFA) – Part 2: Method with continuous flow analysis (CFA).
- /6/ By- og Landskabsstyrelsens referencelaboratorium: Analysemetode for cyanid i grundvand, drikkevand og fersk overfladevand til drikkevand, Notat 2007.