

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser-
und Schlammuntersuchung**Anionen (Gruppe D)**
Bestimmung von Cyaniden (D13)**DIN****38 405**

Teil 13

German standard methods for the examination of water, waste water and sludge; anions (group D); determination of cyanides (D13)

Méthodes normalisées allemandes pour l'analyse des eaux, des eaux résiduaires et des boues; anions (groupe D); dosage des cyanures (D13)

Diese Norm wurde gemeinsam mit der Fachgruppe Wasserchemie in der Gesellschaft Deutscher Chemiker aufgestellt (siehe Erläuterungen).

Es ist erforderlich, bei den Untersuchungen nach dieser Norm Fachleute oder Facheinrichtungen einzuschalten.

Inhalt

	Seite
1 Allgemeine Angaben und Begriffe	2
2 Quantitative Bestimmung	2
2.1 Bestimmung des Gesamtcyanids	2
2.1.1 Zersetzung der Cyanide und Abtrennung des Cyanwasserstoffs	2
2.1.2 Maßanalytische Bestimmung mittels Silbernitrat	8
2.1.2.1 Endpunktbestimmung durch Beobachtung des Tyndall-Effekts	8
2.1.2.2 Endpunktbestimmung durch Verwendung des Indikators p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin	11
2.1.3 Photometrische Bestimmung mittels Barbitursäure-Pyridin	13
2.2 Bestimmung des leicht freisetzbaren Cyanids	15
2.2.1 Freisetzung und Abtrennung des Cyanwasserstoffs	15
2.2.2 Maßanalytische Bestimmung mittels Silbernitrat	17
2.2.2.1 Endpunktbestimmung durch Beobachtung des Tyndall-Effekts	17
2.2.2.2 Endpunktbestimmung durch Verwendung des Indikators p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin	18
2.2.3 Photometrische Bestimmung mittels Barbitursäure-Pyridin	19
2.3 Bestimmung des Chlorcyans	20

Fortsetzung Seite 2 bis 24
Erläuterungen Seite 25

Normenausschuß Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V.

Nachdruck, auch auszugsweise, nur mit Genehmigung des DIN Deutsches Institut für Normung e. V., Berlin, gestattet.

1 Allgemeine Angaben und Begriffe

Cyanide können im Wasser durch Einleiten von gewerblichen und industriellen Abwässern in gelöster und/oder ungelöster Form enthalten sein. Sie können als Cyanwasserstoff, als Cyanid-Ionen, als komplex gebundene Cyanide, als organische Verbindungen, die Cyan-Gruppen enthalten, und als Chlorcyan vorliegen.

1.1 Gesamtcyanid

Als Gesamtcyanid im Sinne dieser Norm werden die Summe der einfachen und der komplexen Cyanide bezeichnet und außerdem diejenigen organischen, Cyan-Gruppen enthaltenden Verbindungen, die unter den Bedingungen dieses Verfahrens Cyanwasserstoff abspalten, z. B. Cyanhydrine. Dagegen werden einfache Nitrile ($R-CN$), wie Acetonitril und Benzonitril, sowie Cyanat- $((OCN)^-)$ und Thiocyanat-Ionen $((SCN)^-)$ und Chlorcyan ($ClCN$) nicht unter dem Begriff Gesamtcyanid verstanden und bei den beschriebenen Verfahren auch nicht erfaßt. Die CN-Gruppen der als Gesamtcyanid definierten Verbindungen können sich im Wasser ganz oder teilweise zu Cyanid-Ionen bzw. Cyanwasserstoff umsetzen.

1.2 Leicht freisetzbare Cyanid

Als leicht freisetzbare Cyanid im Sinne dieser Norm werden bezeichnet der Cyanwasserstoff und alle Verbindungen, die Cyangruppen enthalten und bei Raumtemperatur und einem pH-Wert von 4 Cyanwasserstoff abspalten. Dazu rechnen die im allgemeinen als frei bezeichneten Cyanide der Alkali- und Erdalkalimetalle und alle weiteren Cyanide, die als durch Chlor zerstörbar gelten. Nicht dazu zählen die komplex gebundenen Cyanide des Eisens und des Cobalts und auch nicht die in Abschnitt 1.1 „Gesamtcyanid“ bereits ausgeschlossenen Nitrile, Cyanate, Thiocyanate und Chlorcyan.

Prussid-Verbindungen, die beim üblichen Entgiftungsverfahren nicht durch Chlor zerstörbar sind, zerfallen dagegen bei dem beschriebenen Verfahren z. T. unter Cyanwasserstoff-Abspaltung, wenn nicht die unter Abschnitt 2.2.1.2 beschriebenen Maßnahmen durchgeführt werden.

1.3 Chlorcyan

Chlorcyan entsteht bei der Umsetzung von Cyanwasserstoff, Cyaniden oder Thiocyanat mit Hypochlorit, elementarem Chlor oder organischen, chlorabspaltenden Verbindungen, wie z. B. Chloramin-T. Chlorcyan löst sich nur mäßig in Wasser und wird in stark alkalischen Lösungen sehr rasch zu Cyanat verseift. Mit sinkendem pH-Wert steigt die Beständigkeit; bei pH-Werten < 2 ist Chlorcyan in Wasser weitgehend beständig.

2 Quantitative Bestimmung

2.1 Bestimmung des Gesamtcyanids (D13-1)

2.1.1 Zersetzung der Cyanide und Abtrennung des Cyanwasserstoffs

2.1.1.1 Grundlagen

Die Cyanidverbindungen werden mit Salzsäure in Gegenwart von Kupfer(I)-Ionen bei Siedetemperatur zersetzt. Der Cyanwasserstoff wird mit Hilfe eines

Luftstromes ausgetrieben und in Natriumhydroxid-Lösung absorbiert. Das sehr stark komplex gebundene Cobaltcyanid wird bei diesem Verfahren je nach Konzentration nur zu etwa 5 bis 15% zersetzt. Für eine vollständige Zersetzung muß die Siedezeit erheblich verlängert werden.

2.1.1.2 Anwendungsbereich

Das Zersetzungs- und Abtrennungsverfahren ist auf alle Wässer anwendbar, deren Massenkonzentration an Cyanidverbindungen (berechnet als Cyanid-Ionen) 100 mg/l nicht überschreitet.

Bei Massenkonzentrationen an Gesamtcyanid über 100 mg/l muß die Probe verdünnt werden.

Folgende Verbindungen stören das Zersetzungs- und Abtrennungsverfahren nicht, wenn sie einzeln oder nebeneinander höchstens in den folgenden Massenkonzentrationen vorliegen:

Sulfid-Ionen	1000 mg/l
Polysulfid-Ionen	500 mg/l
Sulfid- und Polysulfid-Ionen	1000 mg/l
Sulfit-Ionen	500 mg/l
Thiosulfat-Ionen	1000 mg/l
Thiocyanat-Ionen	1000 mg/l
Carbonat-Ionen	1000 mg/l
Cyanat-Ionen	1000 mg/l
Nitrat-Ionen	500 mg/l
Nitrit-Ionen	500 mg/l
Ammonium-Ionen	2000 mg/l
Eisen-Ionen (Fe^{2+} u. Fe^{3+})	5000 mg/l
Kupfer(II)-Ionen	100 mg/l
Nickel-Ionen	50 mg/l
Silber-Ionen	50 mg/l
Quecksilber-Ionen	50 mg/l
Chromat-Ionen	300 mg/l
Formaldehyd	10 mg/l
Propionsäure	1000 mg/l
Phenol	1000 mg/l
Anthracen	100 mg/l
Naphthalin	100 mg/l
Anisaldehyd	10 mg/l
Heliotropin	10 mg/l
Pyrrol	100 mg/l
Pyridin	10 mg/l
Chlor, elementar	250 mg/l
Wasserstoffperoxid	10 mg/l
Perborat-Ionen	10 mg/l

Wird eine der angegebenen Massenkonzentrationen vermutlich überschritten, so muß die Probe möglichst schon vor dem Stabilisieren (siehe Probenvorbereitung, Abschnitt 2.1.1.6) mit destilliertem Wasser entsprechend verdünnt

werden. Ist das Verdünnungsverfahren wegen zu geringer Massenkonzentration an Cyaniden nicht anwendbar, so ist durch geeignete Maßnahmen die Massenkonzentration der in der Liste genannten Verbindungen zu vermindern. Dazu ist in Kontrollversuchen mit ähnlich zusammengesetzten Wässern oder in Parallelproben zu prüfen, ob bei Anwendung dieser Maßnahmen zugesetztes Hexacyanoferrat(II) und Alkalicyanid quantitativ wiedergefunden werden.

2.1.1.3 Störungen

Das Zersetzungs- und Abtrennungungsverfahren wird sicher gestört, wenn die unter Abschnitt 2.1.1.2 – Anwendungsbereich – genannten Massenkonzentrationen an Sulfid-, Sulfid-, Thiosulfat-, Thiocyanat-, Carbonat-, Nitrat- oder Nitrit-Ionen überschritten werden. Die Massenkonzentrationen an elementarem Chlor, Wasserstoffperoxid und Perborat dürfen nicht größer sein, als in der Tabelle angegeben, weil die im Verfahren unter Probenvorbereitung angegebene Menge an Reduktionsmittel entsprechend bemessen ist.

2.1.1.4 Geräte

Apparatur zur Zersetzung und Abtrennung

Der Aufbau dieser Apparatur ist in Bild 1 schematisch dargestellt. Sie besteht im wesentlichen aus:

- Dreihalskolben, Nennvolumen 500 ml, Mittelhals NS 29/32, Seitenhalse NS 14/23,
- Rückflußkühler (Liebigkühler), Mantellänge 300 mm mit NS 29/32, Absorptionsgefäß, rückschlagsicher, NS 29/32. Statt des dargestellten Absorptionsgefäßes können auch andere rückschlagsichere Konstruktionen verwendet werden.
- Einfülltrichter, NS 14/23
- Waschflasche, Nennvolumen 250 ml, z. B. Waschflasche DIN 12 596 – A 250
- Meßpipetten, Nennvolumen 10 ml, z. B. Pipette DIN 12 697 – MPAS 10 – 01
- Meßkolben, Nennvolumen 25 ml, z. B. Meßkolben DIN 12 664 – MS A 25
- Durchflußmeßgerät für Luft mit einem Meßbereich von 20 bis 60 l/h
- Saugpumpe

2.1.1.5 Chemikalien

- Salzsäure (1), HCl, zur Analyse, $\rho = 1,125 \text{ g/ml}$
- Salzsäure (2), $c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol/l}$
- Natriumhydroxid-Lösung (1), $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/l}$
- Natriumhydroxid-Lösung (2), $c(\text{NaOH}) = 5 \text{ mol/l}$
- Zinn(II)-chlorid-Lösung: 50 g Zinn(II)-chlorid, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, zur Analyse, und 40 ml Salzsäure (2) in 100 ml enthaltend. Die Lösung ist etwa eine Woche haltbar.
- Chloroform-Phenolphthalein-Lösung: 0,03 g Phenolphthalein werden in 90 ml Ethanol gelöst; anschließend werden 10 ml Chloroform zugesetzt.

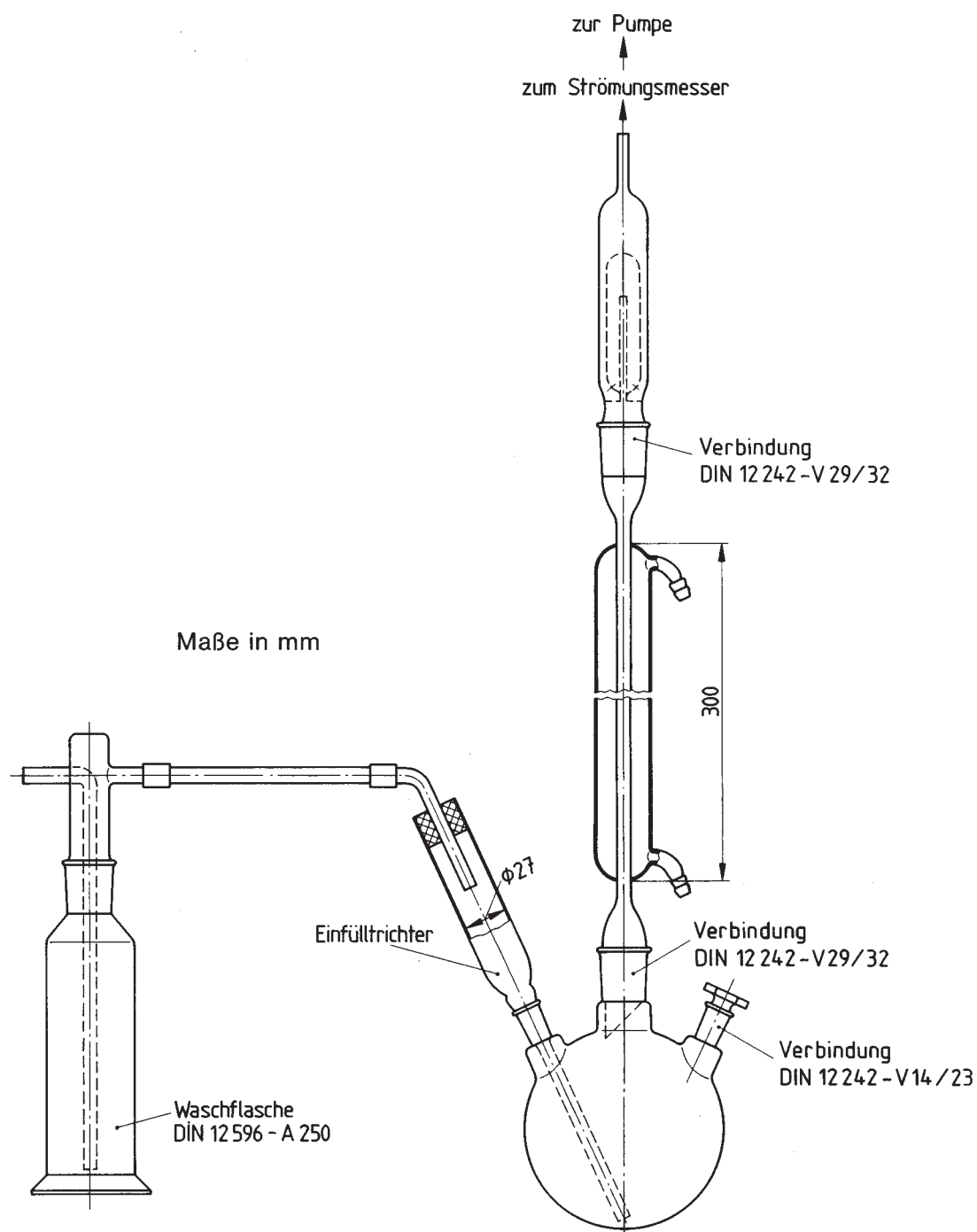


Bild 1. Apparatur zur Zersetzung und Abtrennung

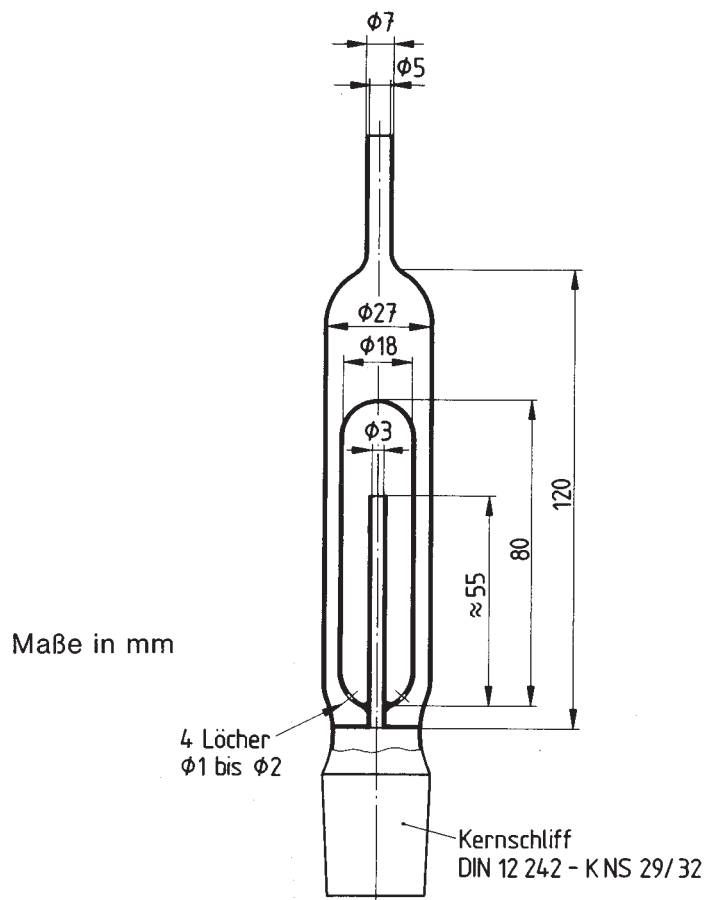


Bild 2. Absorptionsgefäß

- Kupfersulfat-Lösung: 200 g Kupfersulfat, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, zur Analyse, werden in destilliertem Wasser gelöst; die Lösung wird mit destilliertem Wasser auf 1 l aufgefüllt.
- Zink-Cadmiumsulfat-Lösung: 100 g Zinksulfat, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, zur Analyse, und 100 g Cadmiumsulfat, $3 \text{ CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, zur Analyse, werden in 1 l destilliertem Wasser gelöst.
- Cadmiumacetat-Lösung: 300 g Cadmiumacetat, $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, zur Analyse, werden in 1 l destilliertem Wasser gelöst.
Die Rückstände nach der Bestimmung werden einer sicheren Entsorgung zugeführt.
- Puffer-Lösung, pH-Wert 5,4: 6 g Natriumhydroxid, NaOH, zur Analyse, werden in etwa 50 ml destilliertem Wasser gelöst. Anschließend werden 11,8 g Bernsteinsäure, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$, zur Analyse, in die warme Natriumhydroxid-Lösung eingerührt. Nach dem Abkühlen wird die Lösung mit destilliertem Wasser auf 100 ml aufgefüllt.

2.1.1.6 Probenvorbereitung

Da die Wasserprobe auch ungelöste Cyanidverbindungen enthalten kann, ist es erforderlich, auf die gleichmäßige Verteilung der ungelösten Stoffe in der Probe und in den eventuell daraus hergestellten Verdünnungen zu achten (umschütteln). Unmittelbar nach der Probenahme werden dem Wasser oder der verdünnten Probe je Liter 5 ml Natriumhydroxid-Lösung (2), 10 ml Chloroform-Phenolphthalein-Lösung und 5 ml Zinn(II)-chlorid-Lösung zugegeben. Färbt sich das Wasser hierbei rot, wird ihm bis zur Entfärbung aus einer Meßpipette tropfenweise Salzsäure (2) zugesetzt. Tritt keine Rotfärbung auf, wird der Lösung bis zur schwachen Rötung Natriumhydroxid-Lösung (1) aus einer Meßpipette tropfenweise zugegeben. Gefärbte Proben werden elektrometrisch oder mit Indikatorpapier auf einen pH-Wert von etwa 8 eingestellt. Abschließend werden der Lösung je Liter 10 ml Zink-Cadmiumsulfat-Lösung zugesetzt. Die Probe soll so bald wie möglich untersucht werden; bis zur Untersuchung ist sie dunkel und kühl aufzubewahren. Unmittelbar vor der Entnahme einer Teilprobe ist die vorbereitete Probe gut zu homogenisieren, da sich bedingt durch den Zusatz der Zink-Cadmiumsulfat-Lösung ein Niederschlag bildet. In diesem kann gleichzeitig schwerlösliches Zink-Hexacyanoferrat abgeschieden sein. Mit Rücksicht auf den nicht unerheblichen Dampfdruck an Cyanwasserstoff über der vorbereiteten Probelösung ist bei Doppelbestimmungen eine unmittelbar hintereinanderfolgende Entnahme der Teilproben erforderlich. Um die erneute Entmischung der Probe weitgehend zu vermeiden, sollten unmittelbar nach dem Homogenisieren die Teilproben in Meßzylindern abgemessen werden. Ist die Menge des benötigten Probenvolumens schon bei der Probenahme bekannt, dann ist es zweckmäßig, nur die erforderliche Probenmenge vorzubereiten und in ihrer Gesamtheit der Untersuchung zu unterwerfen.

2.1.1.7 Durchführung der Zersetzung und Abtrennung des Cyanwasserstoffs

Das Absorptionsgefäß wird nach Einfüllen von 10 ml Natriumhydroxid-Lösung (1) auf den Kühler aufgesetzt und an die Saugleitung angeschlossen. Durch den Einfülltrichter werden der Reihenfolge nach etwa 30 ml destilliertes Wasser, 10 ml Kupfersulfat-Lösung, 2 ml Zinn(II)-chlorid-Lösung, 100 ml der vorbehandelten und frisch homogenisierten Probe (siehe Abschnitt 2.1.1.6) und 10 ml Salzsäure (1) in den Kolben gegeben. Die mit etwa 100 ml Natriumhydroxid-Lösung (1) beschickte Waschflasche wird an den Einfülltrichter angeschlossen und der Kolbeninhalt zum Sieden gebracht. Der Luftdurchsatz wird auf etwa 20 l/h eingestellt. Der Rückfluß soll 1 bis 2 Tropfen je Sekunde betragen.

Bei voraussichtlich geringer Konzentration an Cyanidverbindungen ($< 0,1$ mg/l) kann das Volumen der Wasserprobe auf 200 ml vergrößert werden. Dann müssen jedoch 20 ml Kupfersulfat-Lösung, 4 ml Zinn(II)-chlorid-Lösung und 20 ml Salzsäure (1) zugesetzt werden. Nach 1 Stunde wird der Siedevorgang abgebrochen und der Inhalt des Absorptionsgefäßes entweder in den Meßkolben übergeführt oder einem zweiten Destillationsvorgang unterworfen. Letzterer ist notwendig, wenn der Inhalt des Absorptionsgefäßes getrübt oder sulfidhaltig ist, oder wenn erwartet werden muß, daß das vorge-

sehene Bestimmungsverfahren gestört wird (siehe Störungen, Abschnitte 2.1.2.1.4 bzw. 2.1.2.2.4 und 2.1.3.4). Bei ordnungsgemäßer Durchführung des Zersetzungs- und Abtrennungsvorganges darf die Lösung kein Sulfid enthalten. Trübungen werden häufig von höheren Fettsäuren verursacht.

Zur Ausführung der zweiten Destillation wird der Inhalt des Absorptionsgefäßes durch den Einfülltrichter in den Kolben einer zweiten Apparatur (Bild 1) gegeben; das Absorptionsgefäß wird mit etwa 60 ml destilliertem Wasser nachgespült. Der Kolben wird vorher mit 10 ml Cadmiumacetat-Lösung und 40 ml Puffer-Lösung beschickt. Weitere Durchführung wie oben beschrieben.

Zur Bestimmung der Cyanid-Ionen wird der Inhalt des Absorptionsgefäßes in den Meßkolben übergeführt. Das Absorptionsgefäß wird dreimal mit etwa 3 ml destilliertem Wasser nachgespült und der Kolben mit destilliertem Wasser bis zur Marke aufgefüllt.

2.1.1.8 Blindprobe

Die Ausführung einer Blindprobe ist erforderlich, um durch die verwendeten Chemikalien bedingte Fehler zu korrigieren. Eine erneute Blindprobe sollte beim Anbruch neuer Chemikalienpackungen durchgeführt werden.

Dazu wird vorgegangen wie unter Abschnitt 2.1.1.6 und Abschnitt 2.1.1.7 beschrieben. Es wird lediglich anstelle der Wasserprobe destilliertes Wasser verwendet.

2.1.2 Maßanalytische Bestimmung mittels Silbernitrat

2.1.2.1 Endpunktbestimmung durch Beobachtung des Tyndall-Effekts

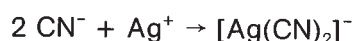
2.1.2.1.1 Bezeichnung

Bezeichnung des Verfahrens zur Bestimmung des Gesamtcyanids (D13) durch Abtrennung des Cyanwasserstoffes und nachfolgende maßanalytische Bestimmung der Cyanid-Ionen durch Titration mit Silbernitrat-Lösung und Endpunktbestimmung durch Beobachtung des Tyndall-Effekts (1 – 1):

Verfahren DIN 38 405 – D 13 – 1 – 1

2.1.2.1.2 Grundlagen

Grundlage des Verfahrens ist die Bildung des komplexen Silbercyanid-Ions:



Am Ende der Titration fällt durch einen Überschuß an Silber-Ionen Silbercyanid aus:



Durch Zusatz von Kaliumiodid wird der Endpunkt der Titration schärfer erfaßt, da Silberiodid ein kleineres Löslichkeitsprodukt hat als Silbercyanid:



Das Auftreten von kolloidalem Silberiodid wird durch den Tyndall-Effekt angezeigt.