

DIN 38405-13

ICS 13.060.50

Ersatz für
DIN 38405-13:1981-02 und
DIN 38405-14:1988-12

**Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und
Schlammuntersuchung –
Anionen (Gruppe D) –
Teil 13: Bestimmung von Cyaniden (D 13)**

German standard methods for the examination of water, waste water and sludge –
Anions (group D) –
Part 13: Determination of cyanides (D 13)

Méthodes normalisées allemandes pour l'analyse des eaux, des eaux résiduaires et des
boues –
Anions (groupe D) –
Partie 13: Dosage des cyanides (D 13)

Gesamtumfang 22 Seiten

Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN

Inhalt

Seite

Vorwort	3
Einleitung.....	4
1 Anwendungsbereich	5
2 Normative Verweisungen.....	5
3 Begriffe	6
4 Bestimmung von Gesamtcyanid	6
4.1 Grundlage des Verfahrens	6
4.2 Störungen	7
4.2.1 Allgemeine Störungen.....	7
4.2.2 Störungen bei der photometrischen Messung	7
4.3 Bezeichnung.....	7
4.4 Reagenzien	7
4.5 Geräte.....	10
4.6 Probenahme und Probenvorbehandlung	12
4.7 Abtrennung des Gesamtcyanids.....	13
4.8 Prüfung der Abtrennung auf Vollständigkeit	13
4.9 Photometrische Bestimmung.....	14
4.9.1 Ermittlung der Bezugsfunktion	14
4.9.2 Messen der Absorptionslösungen.....	14
4.9.3 Prüfen der Gültigkeit der Bezugsfunktion	14
4.9.4 Auswertung	14
4.10 Angabe der Ergebnisse.....	15
4.11 Analysenbericht	15
5 Bestimmung von leicht freisetzbarem Cyanid.....	16
5.1 Grundlage des Verfahrens	16
5.2 Störungen	16
5.3 Bezeichnung.....	16
5.4 Reagenzien	16
5.5 Geräte.....	16
5.6 Probenahme und Probenvorbehandlung	16
5.7 Abtrennung des leicht freisetzbaren Cyanids	16
5.8 Prüfung der Abtrennung auf Vollständigkeit	18
5.9 Photometrische Messung	18
5.10 Angabe der Ergebnisse.....	18
5.11 Analysenbericht	18
6 Verfahrenskennndaten	19
Anhang A (informativ) Störsubstanzen.....	20
Anhang B (informativ) Erläuterungen	21
Literaturhinweise	22
 Bilder	
Bild 1 — Beispiel für eine Apparatur zur Zersetzung und Abtrennung von Gesamtcyanid	11
Bild 2 — Beispiele für Absorptionsgefäße	12
 Tabellen	
Tabelle 1 — Verfahrenskennndaten für die Bestimmung von Cyaniden nach DIN 38402-42	19

Vorwort

Dieses Dokument wurde vom NA 119-01-03-01-13 AK „Cyanid“ des NA 119-01-03 AA „Wasseruntersuchung“ im Normenausschuss Wasserwesen (NAW) erarbeitet.

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Texte dieses Dokuments Patentrechte berühren können. Das DIN ist nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren.

Diese Norm wurde gemeinsam mit der Wasserchemischen Gesellschaft — eine Fachgruppe in der Gesellschaft Deutscher Chemiker — aufgestellt (siehe Anhang B).

Es ist erforderlich, bei den Untersuchungen nach dieser Norm Fachleute oder Facheinrichtungen einzuschalten und bestehende Sicherheitsvorschriften zu beachten.

Bei Anwendung der Norm ist im Einzelfall je nach Aufgabenstellung zu prüfen, ob und inwieweit die Festlegung zusätzlicher Randbedingungen erforderlich ist.

Zu DIN 38405 „Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung — Anionen (Gruppe D)“ gehören weitere Teile. Eine Übersicht der Gruppen A bis T der „Deutschen Einheitsverfahren“ enthält Anhang B.

Änderungen

Gegenüber DIN 38405-13:1981-02 und DIN 38405-14:1988-12 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) das Verfahren wurde völlig neu bearbeitet: insbesondere der Zusatz von Cadmiumsalzen zur Probenstabilisierung wurde gestrichen und der Einsatz von Pyridin in der photometrischen Bestimmung entfällt;
- b) maßanalytische Bestimmungsverfahren sind nicht mehr Inhalt der Norm, hier kann alternativ DIN 38405-7 angewendet werden;
- c) der Austreibschritt wurde optimiert und die photometrische Bestimmung entsprechend dem neuen Chemismus angepasst;
- d) das Verfahren wurde für Abwasser neu validiert und neue Verfahrenskennndaten wurden ermittelt;
- e) das Verfahren DIN 38405 — D 13 — 1 ersetzt das bisherige Verfahren DIN 38405 — D 13 — 1 und das Verfahren DIN 38405 — D 13 — 2 ersetzt das bisherige Verfahren DIN 38405 — D 13 — 2;
- f) das Verfahren DIN 38405 — D 13 — 3 Bestimmung des Chlorcyans wurde gestrichen;
- g) die Norm wurde redaktionell überarbeitet;
- h) dieses Verfahren ist Ersatz für DIN 38405-14:1988-12;
- i) die Änderungen gegenüber DIN 38405-14 sind analog denen zu DIN 30405-13 zu betrachten. Es gibt keinen Unterschied in der Konservierungsvorgabe für die verschiedenen Wässer.

Frühere Ausgaben

DIN 38405-13: 1981-02
DIN 38405-14: 1988-12

Einleitung

Cyanide können in Wasser in gelöster und/oder ungelöster Form enthalten sein. Sie können als Cyanwasserstoff, als Cyanid-Ionen, als komplex gebundene Cyanide, als organische Verbindungen, die Cyangruppen enthalten, und als Chlorcyan vorliegen. Nach Abtrennung als Gesamtcyanid oder als leicht freisetzbare Cyanid wird die Cyanid-Konzentration mittels Photometrie bestimmt.

WARNUNG — Anwender dieser Norm sollten mit der üblichen Laborpraxis vertraut sein. Diese Norm gibt nicht vor, alle unter Umständen mit der Anwendung des Verfahrens verbundenen Sicherheitsaspekte anzusprechen. Es liegt in der Verantwortung des Anwenders, angemessene Sicherheits- und Schutzmaßnahmen zu treffen und sicherzustellen, dass diese mit nationalen Festlegungen übereinstimmen.

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

1 Anwendungsbereich

Diese Norm legt zwei Verfahren zur Bestimmung von Cyaniden in Wasser fest.

Das Verfahren nach Abschnitt 4 enthält die Bestimmung von Gesamtcyanid und das Verfahren nach Abschnitt 5 die Bestimmung von leicht freisetzbarem Cyanid.

Das Verfahren zur Bestimmung von Gesamtcyanid ist validiert für Abwasser mit einer Massenkonzentration $> 0,26$ mg/l.

Das Verfahren zur Bestimmung von leicht freisetzbarem Cyanid ist validiert für Abwasser mit einer Massenkonzentration $> 0,09$ mg/l.

Die Anwendbarkeit der Verfahren auf weitere Wasserarten, deren Massenkonzentration an Cyanidverbindungen (berechnet als Cyanid-Ionen) $> 0,01$ mg/l ist, ist möglich, sie muss jedoch im Einzelfall geprüft werden. Bei Massenkonzentrationen an Cyanid > 10 mg/l wird die Probe verdünnt oder ein kleineres Volumen eingesetzt.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden zitierten Dokumente sind für die Anwendung dieses Dokuments erforderlich. Bei datierten Verweisungen gilt nur die in Bezug genommene Ausgabe. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen Dokuments (einschließlich aller Änderungen).

DIN 12242-1, *Laborgeräte aus Glas — Kegelschliffe für austauschbare Verbindungen, Maße, Toleranzen*

DIN 12394, *Laborgeräte aus Glas — Destillationskolben*

DIN 12596, *Laborgeräte aus Glas — Gas- Waschflaschen — Form nach Drechsel*

DIN 38402-11, *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung — Allgemeine Angaben (Gruppe A) — Teil 11: Probenahme von Abwasser (A 11)*

DIN 38402-12, *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung — Allgemeine Angaben (Gruppe A) — Probenahme aus stehenden Gewässern (A 12)*

DIN 38402-13, *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung — Allgemeine Angaben (Gruppe A) — Probenahme aus Grundwasserleitern (A 13)*

DIN 38402-15, *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung — Allgemeine Angaben (Gruppe A) — Teil 15: Probenahme aus Fließgewässern (A 15)*

DIN 38402-30, *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung — Allgemeine Angaben (Gruppe A) — Teil 30: Vorbehandlung, Homogenisierung und Teilung heterogener Wasserproben (A 30)*

DIN 38402-51, *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung — Allgemeine Angaben (Gruppe A) — Kalibrierung von Analysenverfahren, Auswertung von Analyseergebnissen und lineare Kalibrierfunktionen für die Bestimmung von Verfahrenskenngrößen (A 51)*

DIN EN ISO 1042, *Laborgeräte aus Glas — Messkolben*

DIN EN ISO 4796-2, *Laborgeräte aus Glas — Flaschen — Teil 2: Flaschen mit konischem Hals*

DIN ISO 3696, *Wasser für analytische Zwecke — Anforderungen und Prüfungen*

DIN ISO 4800, *Laborgeräte aus Glas — Scheidetrichter und Tropftrichter*

DIN ISO 8466-2, *Wasserbeschaffenheit — Kalibrierung und Auswertung analytischer Verfahren und Beurteilung von Verfahrenskennwerten — Teil 2: Kalibrierstrategie für nichtlineare Kalibrierfunktionen zweiten Grades*

DIN ISO 5667-5, *Wasserbeschaffenheit — Probenahme — Teil 5: Anleitung zur Probenahme von Trinkwasser aus Aufbereitungsanlagen und Rohrnetzsystemen*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe.

3.1 Gesamtcyanid
Summe der einfachen und der komplexen Cyanide sowie diejenigen, Cyangruppen enthaltenden organischen Verbindungen, die unter den Bedingungen dieses Verfahrens Cyanwasserstoff abspalten, z. B. Cyanhydrine und Prussiate

ANMERKUNG 1 Prussiate sind Pentacyanoferrate mit einem weiteren Liganden.

ANMERKUNG 2 Einfache Nitrile ($R-CN$), wie Acetonitril und Benzonitril sowie Cyanat-Ionen (OCN^-), Thiocyanat-Ionen (SCN^-) und Chlorcyan ($ClCN$) werden nicht unter dem Begriff „Gesamtcyanid“ verstanden und mit dem beschriebenen Verfahren auch nicht erfasst.

ANMERKUNG 3 Die CN -Gruppen der als „Gesamtcyanid“ definierten Verbindungen können sich im Wasser ganz oder teilweise zu Cyanid-Ionen bzw. Cyanwasserstoff umsetzen.

3.2 leicht freisetzbare Cyanid
Cyanwasserstoff sowie alle Verbindungen, die Cyangruppen enthalten und bei Raumtemperatur und einem pH-Wert von 4 Cyanwasserstoff abspalten

ANMERKUNG Hierzu gehören unter anderem die einfachen Cyanide der Alkali- und Erdalkalimetalle. Prussiate und komplex gebundene Cyanide des Cobalts werden nur teilweise erfasst. (Auch kleinere Abweichungen bei den Verfahrensbedingungen können bei Vorliegen dieser Substanzen entscheidende Veränderungen bei den Messwerten verursachen.) Nicht dazu zählen Hexacyanoferrate(II) und auch nicht die nach 3.1 bereits ausgeschlossenen Nitrile, Cyanate, Thiocyanate und Chlorcyan.

4 Bestimmung von Gesamtcyanid

4.1 Grundlage des Verfahrens

Die Cyanidverbindungen werden in Gegenwart von Kupfer(I)-Ionen bei Siedetemperatur zu Cyanwasserstoff zersetzt; dieser wird mit einem Trägergasstrom ausgetrieben und in Natriumhydroxid-Lösung absorbiert. Die Cyanid-Ionen reagieren mit dem aktiven Chlor des zugefügten Chloramin-Trihydrats zu Chlorcyan, das mit Pyridin-4-carbonsäure und 1,3-Dimethylbarbitursäure einen blauen Farbstoff bildet, dessen Extinktion bei 605 nm bestimmt wird.

ANMERKUNG Hexacyanocobaltate werden bei diesem Verfahren je nach Konzentration nur zu etwa 5 % bis 15 % zersetzt.

4.2 Störungen

4.2.1 Allgemeine Störungen

Wird eine Störung der Analytik infolge der Matrix der Probe erwartet, die Probe möglichst schon vor dem Stabilisieren (4.6) mit Wasser (4.4.2) verdünnen. Ist das Verdünnungsverfahren wegen zu geringer Massenkonzentration an Cyanid nicht anwendbar, durch geeignete Maßnahmen die Massenkonzentration der Störkomponenten vermindern.

Zur Kontrolle in Versuchen mit ähnlich zusammengesetzten Wässern oder in Parallelproben prüfen, ob bei Anwendung dieser Maßnahmen zugesetztes Hexacyanoferrat(II) und Alkalicyanid quantitativ wiedergefunden werden.

Oxidationsmittel (z. B. Chlor) zerstören Cyanid im alkalischen Milieu. Sie werden nach 4.6 durch die Zugabe von Ascorbinsäure-Lösung (4.4.8) beseitigt.

Carbonat- oder Hydrogencarbonat-Massenkonzentrationen $> 1\,000\text{ mg/l}$ setzen den pH-Wert in der Absorptionslösung herab; dadurch können Cyanid-Verluste entstehen.

Sulfid-Massenkonzentrationen $\geq 20\text{ mg/l}$ stören das Abtrennungsverfahren.

Weitere mögliche Störsubstanzen sind im Anhang A zusammengestellt.

4.2.2 Störungen bei der photometrischen Messung

Trübe Absorptionslösungen (siehe 4.7 oder 5.7) können mit diesem Verfahren nicht analysiert werden. Absorptionslösungen (nach 4.7 oder 5.7), die Substanzen enthalten oder bilden, die bei 605 nm die Messung stören, können mit diesem Verfahren ebenfalls nicht analysiert werden.

4.3 Bezeichnung

Bezeichnung des Verfahrens zur photometrischen Bestimmung des Gesamtcyanids (D 13) (1):

Verfahren DIN 38405 — D 13 — 1

4.4 Reagenzien

4.4.1 Allgemeines

Mindestens Reagenzien des Reinheitsgrades „zur Analyse“ verwenden.

Wägungen mit Fehlergrenzen von 1 % der nominalen Masse vornehmen.

4.4.2 Wasser, der Qualität 3 nach DIN ISO 3696.

4.4.3 Salzsäure I, $\rho(\text{HCl}) = 1,12\text{ g/ml}$; 25 %.

4.4.4 Salzsäure II, $c(\text{HCl}) = 1\text{ mol/l}$.

4.4.5 Natriumhydroxid-Lösung I, $c(\text{NaOH}) = 1\text{ mol/l}$.

4.4.6 Natriumhydroxid-Lösung II, $c(\text{NaOH}) = 0,4\text{ mol/l}$.

4.4.7 Natriumhydroxid-Lösung III, $c(\text{NaOH}) = 10\text{ mol/l}$.