

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung

Anionen (Gruppe D)Bestimmung von Cyaniden in Trinkwasser,
gering belastetem Grund- und Oberflächenwasser (D 14)**DIN****38 405**

Teil 14

German standard methods for the examination of water, waste water and sludge; anions (group D); determination of cyanides in drinking water, low polluted ground and surface water (D 14)

Méthodes normalisées allemandes pour l'analyse des eaux, des eaux résiduaires et des boues; anions (groupe D); dosage des cyanides dans l'eau de boisson, l'eau souterraine et l'eau de surface bas polluée (D 14)

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.

1 Allgemeine Angaben

Bei Trinkwasser und vielen Grund- und Oberflächenwässern ist der Cadmiumzusatz, der im Analysenverfahren nach DIN 38 405 Teil 13 vorgeschrieben ist, nicht erforderlich. Für diese Wässer kann die vorliegende Norm angewendet werden.

Cyanide können in Wasser in gelöster und/oder ungelöster Form enthalten sein. Sie können als Cyanwasserstoff, als Cyanid-Ionen, als komplex gebundene Cyanide und als organische Verbindungen, die Cyangruppen enthalten, vorliegen.

2 Begriffe

2.1 Gesamtcyanid

Als Gesamtcyanid im Sinne dieser Norm wird die Summe der einfachen und der komplexen Cyanide bezeichnet und außerdem diejenigen organischen, Cyangruppen enthaltenden Verbindungen, die unter den Bedingungen dieses Verfahrens Cyanwasserstoff abspalten, z. B. Cyanhydrine. Dagegen werden einfache Nitrile (R-CN), wie Acetonitril und Benzonnitril, sowie Cyanat-Ionen (OCN⁻), 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.

2.2 Leicht freisetzbare Cyanid

Als leicht freisetzbare Cyanid im Sinne dieser Norm werden Cyanwasserstoff sowie alle Verbindungen, die Cyangruppen enthalten und bei Raumtemperatur und einem pH-Wert von 4 Cyanwasserstoff abspalten, bezeichnet. Dazu rechnen die im allgemeinen als frei bezeichneten Cyanide der Alkali- und Erdalkalimetalle und alle

Fortsetzung Seite 2 bis 14

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

AVA Documents
Document Sharing Hub

weiteren Cyanide, die durch Chlor zerstörbar sind. Nicht dazu zählen die komplex gebundenen Cyanide des Eisens und des Cobalts und auch nicht die nach Abschnitt 2.1 bereits ausgeschlossenen Nitrile, Cyanate, Thiocyanate und Chlorcyan.

3 Bestimmung von Gesamtcyanid nach dem Zersetzungs- und Abtrennungsverfahren

3.1 Anwendungsbereich

Das Zersetzungs- und Abtrennungsverfahren ist auf Trinkwasser, Rohwasser zur Trinkwasseraufbereitung, gering belastetes Grund- und Oberflächenwasser anwendbar, dessen Massenkonzentration an Cyanidverbindungen (berechnet als Cyanid-Ionen) 1 mg/l nicht überschreitet.

Die Durchführung des Zersetzungs- und Abtrennungsverfahrens wie auch die des anschließenden photometrischen Bestimmungsschrittes erfordern erhebliche Übung. Es muß daher geprüft werden, ob bei Vorgabe einer bekannten Menge an Kaliumhexacyanoferrat(II)-Trihydrat, $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3 H_2O$, in einer Konzentration von z. B. 0,6 mg/l, entsprechend einem Gehalt an Gesamtcyanid von 0,222 mg/l, mindestens 95% wiedergefunden werden (siehe auch Tabelle, Abschnitt 5).

3.2 Grundlage des Verfahrens

Die Cyanidverbindungen werden in Gegenwart von Kupfer(I)-Ionen mit Salzsäure bei Siedetemperatur zersetzt. Der Cyanwasserstoff wird mit Hilfe eines Luftstromes ausgetrieben und in Natriumhydroxid-Lösung absorbiert.

Bei der photometrischen Cyanidbestimmung wird der in schwach saurer Lösung vorliegende Cyanwasserstoff durch das aktive Chlor des Chloramin-T zu Chlorcyan umgesetzt. Dieses reagiert mit Pyridin zu Glutakondialdehyd, der mit Barbitursäure zu einem rotvioletten Polymethinfarbstoff kondensiert. Seine Konzentration ist ein Maß für die Massenkonzentration an Cyanid-Ionen in der Wasserprobe.

3.3 Störungen

Für die Massenkonzentration an in Wasser vorkommenden Verbindungen, die die photometrische Bestimmung stören können, gelten folgende Höchstwerte:

Sulfid-Ionen	0,02 mg/l
Carbonat-Ionen (gelöst oder gebunden)	1000 mg/l
Schwermetall-Ionen, gesamt	10 mg/l
Kupfer(II)-Ionen	1 mg/l
Nickel-Ionen	0,5 mg/l
Cobalt-Ionen	0,05 mg/l
Chlor, elementar, und andere Oxidationsmittel (berechnet als Cl_2)	10 mg/l
Aldehyde	0,02 mg/l
organisch gebundener Kohlenstoff, gesamt (TOC)	20 mg/l

Wird eine der angegebenen Konzentrationen vermutlich überschritten, so muß die Wasserprobe mit Wasser (nach Abschnitt 3.6) verdünnt werden.

3.4 Bezeichnung

Bezeichnung des Verfahrens zur Bestimmung von Gesamtcyanid in Trinkwasser und gering belasteten Wässern (D 14) nach dem Zersetzungs- und Abtrennungsverfahren (1):

Verfahren DIN 38 405 – D 14 – 1

3.5 Geräte

- Apparatur zur Zersetzung und Abtrennung der Cyanidverbindungen
Der Aufbau der Apparatur ist in Bild 1 schematisch dargestellt. Sie besteht im wesentlichen aus:
 - Dreihalskolben, Nennvolumen 500 ml, z. B. Kolben DIN 12 394 – DNS 500 – 14
 - Rückflußkühler, Mantellänge mindestens 300 mm, z. B. Kühler DIN 12 576 – L 400 – 29
 - Absorptionsgefäß, rückschlagsicher, mit Kernschliff KNS 29/32 nach DIN 12 242 Teil 1 (siehe Bild 2); statt des dargestellten Absorptionsgefäßes können auch andere rückschlagsichere Konstruktionen verwendet werden.
 - Einfülltrichter
- Waschflasche, Nennvolumen 250 ml, z. B. Waschflasche DIN 12 596 – A 250
- Meßpipette, Nennvolumen 10 ml, z. B. Pipette DIN 12 697 – MPAS 10-01
- Meßkolben, Nennvolumen 25, 50, 250 und 1000 ml, z. B. Meßkolben DIN 12 664 – MSA 25
- Durchflußmeßgerät für Luft mit einem Meßbereich von 20 bis 60 l/h
- Saugpumpe
- Filter- oder Spektralphotometer, geeignet für Messungen bei 578 nm
- Küvetten, Schichtdicke 1 cm
- Vollpipetten, Nennvolumen 2, 5, 10 und 25 ml, z. B. Pipette DIN 12 691 – VPAS 2

3.6 Chemikalien

Als Chemikalien werden ausschließlich solche des Reinheitsgrades „zur Analyse“, als Wasser wird destilliertes oder Wasser gleichen Reinheitsgrades verwendet.

3.6.1 Salzsäure I, $\rho = 1,12$ g/ml

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

3.6.3 Natriumhydroxid-Lösung I, $c(\text{NaOH}) = 1$ mol/l, für die Absorption

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

3.6.5 Zinn(II)chlorid-Lösung:

- 50 g Zinn(II)chlorid, $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, und 40 ml Salzsäure II (nach Abschnitt 3.6.2) mit Wasser auf 100 ml auffüllen.

Die Lösung ist etwa eine Woche haltbar.

3.6.6 Kupfersulfat-Lösung:

- 200 g Kupfersulfat, $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, in Wasser lösen, mit Wasser auf 1 l auffüllen.

3.6.7 Zinksulfat-Lösung:

- 100 g Zinksulfat, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, in 1 l Wasser lösen.

3.6.8 Pufferlösung, pH-Wert 5,4:

- 6 g Natriumhydroxid, NaOH , in etwa 50 ml Wasser lösen.
- 11,8 g Bernsteinsäure, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$, in die warme Natriumhydroxid-Lösung einrühren.
- Nach dem Abkühlen die Lösung mit Wasser auf 100 ml auffüllen.

3.6.9 Chloramin-T-Lösung:

- 0,5 g Chloramin-T, $\text{C}_7\text{H}_7\text{ClNNaO}_2\text{S} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, in einem Meßkolben, Nennvolumen 50 ml, in Wasser lösen, mit Wasser bis zur Marke auffüllen.

Die Lösung ist etwa eine Woche haltbar. Jede Packung Chloramin-T ist durch Aufnahme einer Bezugskurve zu prüfen.

3.6.10 Barbitursäure-Pyridin-Lösung:

- 3 g Barbitursäure, $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3$, in einem Meßkolben, Nennvolumen 50 ml, mit wenig Wasser anschwemmen.
- 15 ml Pyridin, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, zusetzen und so viel Wasser zufügen, bis die Barbitursäure unter Schütteln des Kolbens fast ganz gelöst ist.
- 3 ml Salzsäure I (nach Abschnitt 3.6.1) hinzufügen und den Kolben mit Wasser bis zur Marke auffüllen.

Die Lösung ist im Dunkeln bei Raumtemperatur einen Tag haltbar, im Kühlschrank bis zu einer Woche.

3.6.11 Cyanid-Stammlösung, $\beta(\text{CN}) = 10 \text{ mg/l}$

- 25 mg Kaliumcyanid, KCN , in einem Meßkolben, Nennvolumen 1000 ml, in Natriumhydroxid-Lösung II (nach Abschnitt 3.6.4) lösen und mit Natriumhydroxid-Lösung II bis zur Marke auffüllen.

Die Massenkonzentration der Lösung wird vor jeder Anwendung durch Titration mit Silbernitrat-Lösung, $c(\text{AgNO}_3) = 0,001 \text{ mol/l}$ (siehe DIN 38 405 Teil 13), bestimmt.

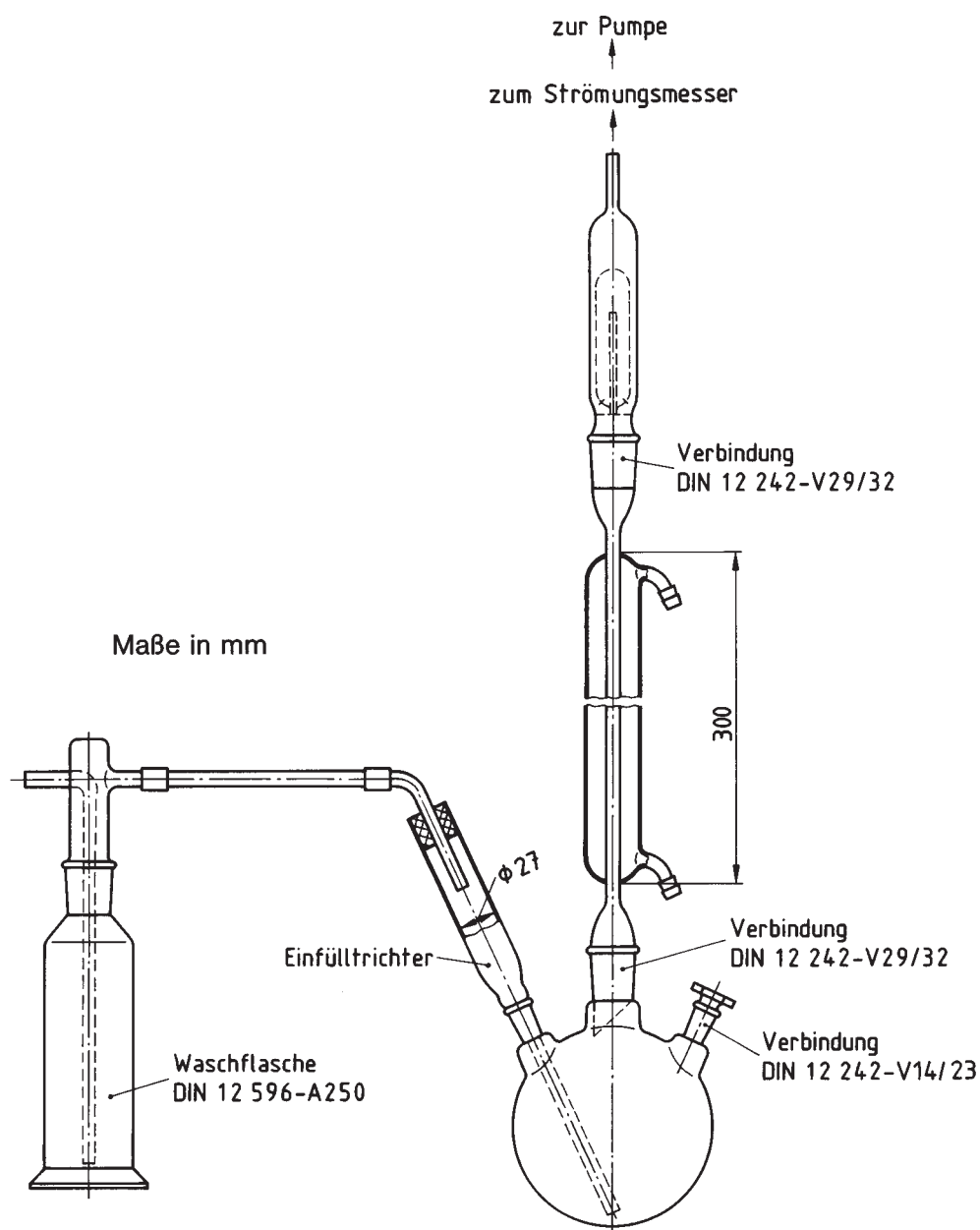
3.6.12 Cyanid-Standardlösung, $\beta(\text{CN}) = 1 \text{ mg/l}$

- 25 ml der Cyanid-Stammlösung (nach Abschnitt 3.6.11) in einen Meßkolben, Nennvolumen 250 ml, geben und mit Natriumhydroxid-Lösung II (nach Abschnitt 3.6.4) bis zur Marke auffüllen.

Die Cyanid-Standardlösung ist nur kurze Zeit haltbar. Sie muß vor Aufnahme einer Bezugskurve frisch angesetzt werden. Ihre Massenkonzentration an Cyanid beträgt $1/10$ der in der Cyanid-Stammlösung ermittelten, also etwa 1 mg/l.

3.7 Probenvorbehandlung

Die Probenvorbehandlung richtet sich nach dem Untersuchungsziel. So ist z. B. eine Druckfiltration der Probe durch ein Membranfilter, Porenweite $0,45 \mu\text{m}$, vorzusehen, wenn nur der gelöste Anteil der Cyanidverbindungen erfaßt werden soll. Bei Grundwasserproben, die sehr viel feindisperse Stoffe enthalten, ist, soweit nicht nur der gelöste Anteil an Cyanidverbindungen erfaßt werden soll, grundsätzlich das



Alle Maße sind Ungefährmaße

Bild 1. Apparatur zur Zersetzung und Abtrennung

Überstandswasser zu untersuchen. Sollen die Feststoffe mit erfaßt werden, muß die Probe durch Schütteln der vollständig gefüllten Flasche homogenisiert werden. Die Art der Probenvorbehandlung ist im Analysenbericht (siehe Abschnitt 3.12) zu vermerken.