

Anionen (Gruppe D)

Teil 7: Bestimmung von Cyaniden in gering belastetem Wasser mit Ionenchromatographie oder potentiometrischer Titration (D 7)

DIN**38405-7**

ICS 13.060.50

German standard methods for the examination of water, waste water and sludge — Anions (group D) — Part 7: Determination of cyanides in low polluted water by liquid chromatography of ions or potentiometric titration (D 7)

Méthodes normalisées allemandes pour l'analyse des eaux, des eaux résiduaires et des boues — Anions (groupe D) — Partie 7: Dosage des cyanides dans des eaux bas polluées par chromatographie des ions en phase liquide ou titrage potentiométrique (D 7)

Inhalt

	Seite
Vorwort	2
Einleitung	2
1 Anwendungsbereich	2
2 Normative Verweisungen	3
3 Begriffe	4
4 Bestimmung von Gesamtcyanid	5
5 Bestimmung von leicht freisetzbarem Cyanid	11
6 Bestimmung mit der Ionenchromatographie	13
7 Bestimmung mit der potentiometrischen Titration	18
8 Angabe der Ergebnisse	22
9 Analysenbericht	23
10 Verfahrenskennndaten	23
Anhang A (informativ) Beispiele für geeignete chromatographische Trennsysteme	26
Anhang B (informativ) Erläuterungen	28
Literaturhinweise	29

Fortsetzung Seite 2 bis 29

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

Vorwort

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.

Die Anhänge A und B sind informativ.

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. Die Cyanid-Konzentration wird mittels Ionenchromatographie oder potentiometrischer Titration als Gesamtcyanid oder als leicht freisetzbares Cyanid bestimmt.

Chlorcyan wird nach DIN 38405-13 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.

1 Anwendungsbereich

Diese Norm legt zwei Verfahren zur Bestimmung von Cyanid fest.

Das Zersetzungs- und Abtrennungsverfahren zur Bestimmung von Gesamtcyanid nach Abschnitt 4 ist für gering belastetes Wasser (z. B. gereinigtes Abwasser, Grund-, Trink- und Oberflächenwasser) anwendbar, dessen Massenkonzentration an Cyanid-Verbindungen (berechnet als Cyanid-Ionen) zwischen 0,01 mg/l und 10 mg/l liegt. Bei Massenkonzentrationen an Cyanid über 10 mg/l wird die Probe verdünnt oder ein kleineres Volumen eingesetzt.

Das Abtrennungsverfahren zur Bestimmung von leicht freisetzbarem Cyanid nach Abschnitt 5 ist für gering belastetes Wasser (z. B. gereinigtes Abwasser, Grund-, Trink- und Oberflächenwasser) anwendbar, dessen Massenkonzentration an Cyanid-Verbindungen (berechnet als Cyanid-Ionen) zwischen 0,01 mg/l und 10 mg/l liegt. Bei Massenkonzentrationen an Cyanid über 10 mg/l wird die Probe verdünnt oder ein kleineres Volumen eingesetzt.

Das Bestimmungsverfahren mittels der Ionenchromatographie nach Abschnitt 6 ist auf die nach 4.7 oder 5.7 gewonnenen Absorptionslösungen anwendbar.

Das Bestimmungsverfahren mittels der potentiometrischen Titration nach Abschnitt 7 ist auf die nach 4.7 oder 5.7 gewonnenen Absorptionslösungen anwendbar. Cyanid-Massenkonzentrationen $< 0,1$ mg/l werden nur mit automatisierten potentiometrischen Titrationseinrichtungen bestimmt.

2 Normative Verweisungen

Diese Norm enthält durch datierte oder undatierte Verweisungen Festlegungen aus anderen Publikationen. Diese normativen Verweisungen sind an den jeweiligen Stellen im Text zitiert, und die Publikationen sind nachstehend aufgeführt. Bei datierten Verweisungen gehören spätere Änderungen oder Überarbeitungen nur zu dieser Norm, falls sie durch Änderung oder Überarbeitung eingearbeitet sind. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe der in Bezug genommenen Publikation (einschließlich Änderungen).

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

DIN 12394, *Laborgeräte aus Glas — Destillationskolben.*

DIN 12541-1, *Laborgeräte aus Glas — Einweg-Kegelhähne.*

DIN 12567, *Laborgeräte aus Glas — Tropftrichter, zylindrisch, Ablaufrohr mit verlängertem Kegelschliffkern.*

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 38402-14, *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung — Allgemeine Angaben (Gruppe A) — Probenahme von Rohwasser und Trinkwasser (A 14).*

DIN 38402-15, *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung — Allgemeine Angaben (Gruppe A) — 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 38405-13, *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung — Anionen (Gruppe D) — Bestimmung von Cyaniden (D 13)*.

DIN EN ISO 1042, *Laborgeräte aus Glas — Messkolben (ISO 1042:1998); Deutsche Fassung EN ISO 1042:1999*.

DIN EN ISO 4796-2, *Laborgeräte aus Glas — Flaschen — Teil 2: Flaschen mit konischem Hals (ISO 4796-2:2000); Deutsche Fassung EN ISO 4796-2:2000*.

DIN ISO 3696, *Wasser für analytische Zwecke — Anforderungen und Prüfungen; Identisch mit ISO 3696:1987*.

DIN ISO 8466-2, *Wasserbeschaffenheit — Kalibrierung und Auswertung analytischer Verfahren und Beurteilung von Verfahrenskennwerten — Teil 2: Kalibrierstrategie für nichtlineare Kalibrierfunktionen zweiten Grades (ISO 8466-2:1993)*.

3 Begriffe

Für die Anwendung dieser Norm gelten die folgenden Begriffe.

3.1

Gesamtcyanid

die Massenkonzentration an Cyanid aus einfachen und komplexen Cyaniden und Cyangruppen in anorganischen und organischen Cyanid-Verbindungen, die unter den Bedingungen dieses Verfahrens Cyanwasserstoff abspalten, z. B. Cyanhydrine

ANMERKUNG 1 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 bei den beschriebenen Verfahren auch nicht erfasst.

ANMERKUNG 2 Das komplex gebundene Cobaltcyanid wird bei diesem Verfahren je nach Konzentration nur zu etwa 5 % bis 15 % zersetzt.

3.2

leicht freisetzbare Cyanid

die Massenkonzentration an Cyanwasserstoff aus allen Verbindungen, die Cyangruppen enthalten und bei Raumtemperatur und einem pH-Wert von 4,0 Cyanwasserstoff abspalten, z. B. einfache Cyanide der Alkali- und Erdalkalimetalle.

ANMERKUNG 1 Prusside werden nur teilweise erfasst.

ANMERKUNG 2 Hierunter fallen nicht die komplex gebundenen Eisen- und Cobaltcyanide und auch nicht die nach 3.1 bereits ausgeschlossenen Nitrile, Cyanate, Thiocyanate und das Chlorcyan.

4 Bestimmung von Gesamtcyanid

4.1 Grundlage des Verfahrens

Die Cyanid-Verbindungen werden in Gegenwart von Kupfer(I)-Ionen mit Salzsäure bei Siedetemperatur zersetzt. Der ausgetriebene Cyanwasserstoff wird in Natriumhydroxid-Lösung absorbiert.

4.2 Störungen

4.2.1 Oxidationsmittel

Oxidationsmittel (z. B. Chlor) zerstören Cyanid im alkalischen Milieu. Sie werden nach 4.6 durch Zugabe von SnCl_2 beseitigt.

4.2.2 Carbonat

Carbonat-Massenkonzentrationen $> 1\,000\text{ mg/l}$ verringern den pH-Wert in der Absorptionslösung, dadurch können Cyanid-Verluste entstehen. Wird die angegebene Konzentration vermutlich überschritten, so muss bei der Durchführung (siehe 4.7) entsprechend weniger Probe eingesetzt werden.

4.2.3 Sulfid

Sulfid-Massenkonzentrationen $\geq 10\text{ mg/l}$ stören das Abtrennungsverfahren. Wird die angegebene Konzentration vermutlich überschritten, so muss bei der Durchführung (siehe 4.7) entsprechend weniger Probe eingesetzt werden.

4.3 Bezeichnung

4.3.1 Bezeichnung des Verfahrens zur Bestimmung des Gesamtcyanids (D 7) mit Ionenchromatographie (1):

Verfahren DIN 38405 — D 7-1

4.3.2 Bezeichnung des Verfahrens zur Bestimmung des Gesamtcyanids (D 7) mit potentiometrischer Titration (2):

Verfahren DIN 38405 — D 7-2

4.4 Geräte

Übliches Laborgerät und Folgendes:

4.4.1 Abtrennungsapparatur

Ein Beispiel einer möglichen Apparatur ist in Bild 1 schematisch dargestellt. Sie besteht im Wesentlichen aus:

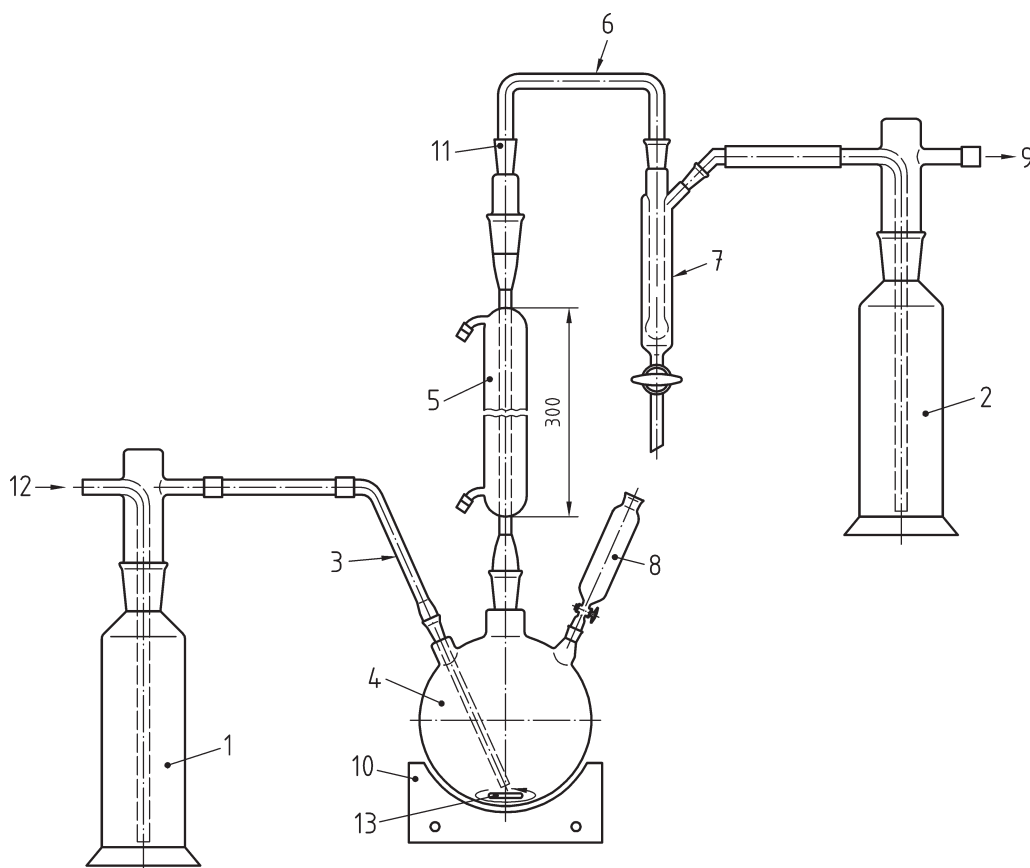
- Waschflaschen, Nennvolumen 250 ml, z. B. Waschflasche DIN 12596 — A 250;
- Gaseinleitungsrohr;
- Dreihalskolben, Nennvolumen 500 ml, z. B. Kolben DIN 12394 — DNS 500 — 19;

- Rückflusskühler (Länge etwa 300 mm) z. B. mit Kernschliff und Hülsenschliff NS 29/32 nach DIN 12242-1;
- Überleitungsbrücke (Länge etwa 100 mm) z. B. mit Kernschliffen NS 14/23 nach DIN 12242-1;
- Absorptionsgefäß, z. B. mit Kernschliff NS 14/32 nach DIN 12242-1 (z. B. nach Bild 2a, 2b); statt der dargestellten Absorptionsgefäße können auch andere rückschlagsichere Konstruktionen verwendet werden;
- Tropftrichter, Nennvolumen 100 ml, z. B. Tropftrichter DIN 12567 — 19 K — 100;
- Durchflussmessgerät für Luft mit einem Messbereich von 20 l/h bis 100 l/h;
- Saugpumpe, Saugleistung mindestens 80 l/h;
- Heizvorrichtung mit Magnetrührer;
- pH-Messgerät mit pH-Elektrode.

4.4.2 Messkolben, z. B. Nennvolumen 100 ml, z. B. Messkolben ISO 1042 — A 100 — C

4.4.3 Standflasche aus Glas, vorzugsweise aus braunem Glas, Nennvolumen 1 000 ml, z. B. Laborflasche ISO 4796-2 — 1 000 — NJ

Maße in Millimeter

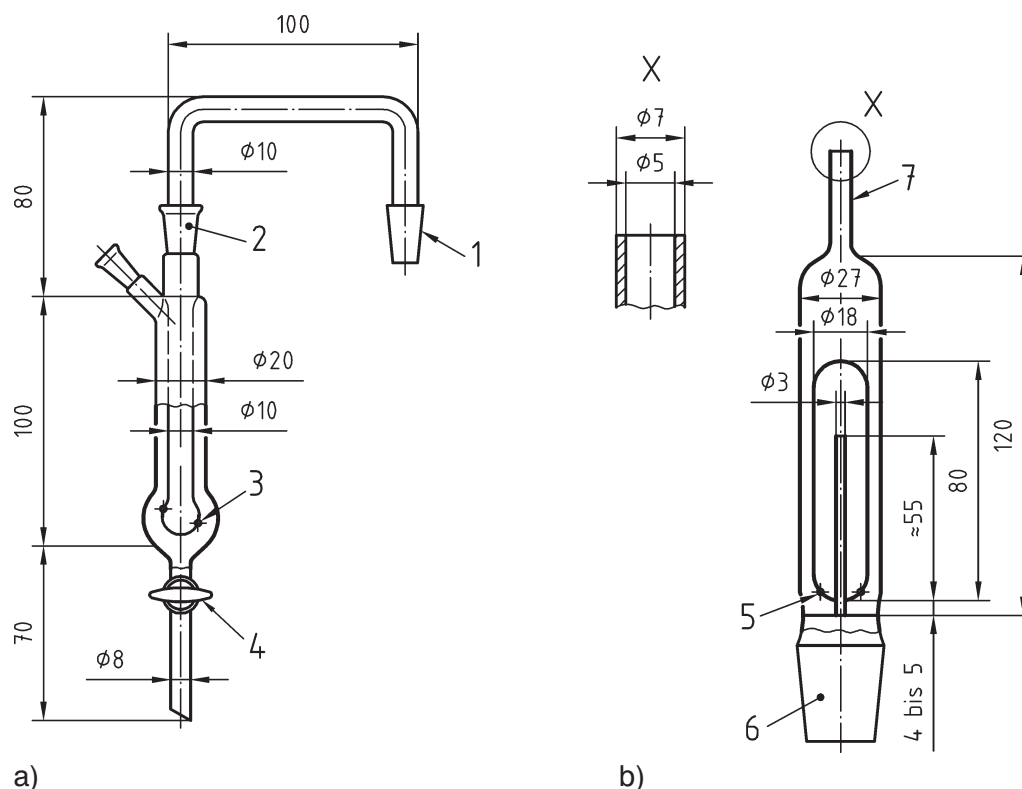


Legende

- | | | | |
|---|--------------------|----|---|
| 1 | Waschflasche 1 | 8 | Tropftrichter |
| 2 | Waschflasche 2 | 9 | zum Durchflussmessgerät und zur Saugpumpe |
| 3 | Gaseinleitungsrohr | 10 | Heizvorrichtung mit Magnetrührer |
| 4 | Dreihalskolben | 11 | Verbindung DIN 12242 — V 14/23 |
| 5 | Rückflusskühler | 12 | Luft |
| 6 | Überleitungsbrücke | 13 | Magnetrührstab |
| 7 | Absorptionsgefäß | | |

Bild 1 — Beispiel für eine Apparatur zur Zersetzung und Abtrennung von Gesamtcyanid

Maße in Millimeter



Legende

- | | |
|---|--|
| 1 Kernschliff DIN 12242 — KNS 14/23 | 5 vier Löcher (Durchmesser $\approx 0,5$ mm) |
| 2 Verbindung DIN 12242 — V 14/23 | 6 Kernschliff DIN 12242 — KNS 29/32 |
| 3 Kugel-Durchmesser 16 mm mit fünf Löchern (Durchmesser $\approx 0,5$ mm) | 7 zur Waschflasche 2 |
| 4 Einweg-Kegelhahn DIN 12541 — EHB 3 | |

Bild 2 — Beispiele für Absorptionsgefäße

4.5 Reagenzien

4.5.1 Allgemeines

Für die Probenvorbereitung mindestens Reagenzien des Reinheitsgrades „zur Analyse“ und Wasser der Qualität 3 nach DIN ISO 3696 verwenden.

Handelsübliche Lösungen dürfen ebenfalls verwendet werden.

4.5.2 Salzsäure I, $\rho(\text{HCl}) = 1,12$ g/ml

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

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

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

4.5.6 Zinn(II)-chlorid-Lösung

- 50 g Zinn(II)-chlorid-Dihydrat, $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, und 40 ml Salzsäure II (4.5.3) mit Wasser (4.5.1) auf 100 ml auffüllen.

Die Lösung ist etwa eine Woche haltbar.

4.5.7 Kupfersulfat-Lösung

- 200 g Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat, $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, in Wasser (4.5.1) lösen, mit Wasser (4.5.1) auf 1 l auffüllen.

4.5.8 Zinksulfat-Lösung

- 100 g Zinksulfat-Heptahydrat, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, in 1 l Wasser (4.5.1) lösen.

4.5.9 Kaliumhexacyanoferrat-Stammlösung, $\rho(\text{CN}) = 100 \text{ mg/l}$

- 270,6 mg Kaliumhexacyanoferrat(II)-Trihydrat, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, in einem 1 000-ml-Messkolben (4.4.2) in Wasser (4.5.1) lösen und mit Wasser (4.5.1) bis zur Marke auffüllen.

Die Lösung ist kühl (2°C bis 6°C) und dunkel gelagert 6 Monate haltbar.

4.5.10 Kaliumhexacyanoferrat-Standardlösung, $\rho(\text{CN}) = 10 \text{ mg/l}$

- 25 ml der Kaliumhexacyanoferrat-Stammlösung (4.5.9) in einen 250-ml-Messkolben (4.4.2) pipettieren und mit Wasser (4.5.1) bis zur Marke auffüllen.

Die Lösung ist kühl (2°C bis 6°C) und dunkel gelagert 3 Monate haltbar.

4.5.11 Cyanid-Stammlösung, $\rho(\text{CN}) = 100 \text{ mg/l}$

- 250,3 mg Kaliumcyanid, KCN, in einem 1 000-ml-Messkolben (4.4.2) in Natriumhydroxid-Lösung II (4.5.5) lösen und mit Natriumhydroxid-Lösung II (4.5.5) bis zur Marke auffüllen.

- Die Cyanid-Massenkonzentration nach dem Ansetzen und bei Bedarf durch Titration mit einer Silbernitrat-Stammlösung (4.5.13) bestimmen.

Die Lösung ist kühl (2°C bis 6°C) und dunkel gelagert 6 Monate haltbar.

4.5.12 Cyanid-Standardlösung, $\rho(\text{CN}) = 10 \text{ mg/l}$

- 25 ml der Cyanid-Stammlösung (4.5.11) in einen 250-ml-Messkolben (4.4.2) pipettieren und mit Natriumhydroxid-Lösung II (4.5.5) bis zur Marke auffüllen.

Die Lösung ist kühl (2°C bis 6°C) und dunkel gelagert 3 Monate haltbar.

4.5.13 Silbernitrat-Stammlösung, $c(\text{AgNO}_3) = 0,01 \text{ mol/l}$

- 1,6988 g Silbernitrat, AgNO_3 , in einem 1 000-ml-Messkolben (4.4.2) in Wasser (4.5.1) lösen, mit Wasser (4.5.1) bis zur Marke auffüllen und dunkel aufbewahren (z. B. in einer Braunglasflasche (4.4.3)).

Die Lösung ist dunkel gelagert mehrere Wochen haltbar.

Die Silber-Massenkonzentration nach dem Ansetzen und bei Bedarf durch Titration einer Natriumchlorid-Lösung (4.5.14) bestimmen.