

	Wasserbeschaffenheit Bestimmung von Gesamtcyanid und freiem Cyanid mit der kontinuierlichen Fließanalytik (ISO 14403:2002) Deutsche Fassung EN ISO 14403:2002	DIN EN ISO 14403
--	--	-----------------------------------

ICS 13.060.50

Water quality — Determination of total cyanide and free cyanide by
continuous flow analysis (ISO 14403:2002);
German version EN ISO 14403:2002

Qualité de l'eau — Dosage des cyanures totaux et des cyanures libres par
analyse en flux continu (ISO 14403:2002);
Version allemande EN ISO 14403:2002

Die Europäische Norm EN ISO 14403:2002 hat den Status einer Deutschen Norm.

Diese Norm ist Bestandteil der Reihe

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung
Anionen (Gruppe D)

und beschreibt das Verfahren

Bestimmung von Gesamtcyanid und freiem Cyanid mit der kontinuierlichen Fließanalytik (D 6)

Nationales Vorwort

Die Internationale Norm ISO 14403, die vom ISO/TC 147 „Wasserbeschaffenheit“ (Sekretariat: Deutschland) erarbeitet wurde, wurde vom CEN aufgrund der Ergebnisse der auf der Basis der Wiener Vereinbarung durchgeführten Parallelumfrage und der formellen Abstimmung ohne Änderungen als Europäische Norm EN ISO 14403 übernommen.

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

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

Die als DIN-Normen veröffentlichten Einheitsverfahren sind beim Beuth Verlag einzeln oder zusammengefasst erhältlich. Außerdem werden die genormten Einheitsverfahren in der Loseblatt-Sammlung „Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung“ gemeinsam vom Beuth Verlag GmbH und von dem Wiley-VCH Verlag publiziert.

Fortsetzung Seite 2
und 24 Seiten EN

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

Alle für die Abwasserverordnung (AbwV) — enthalten in der neuen Verordnung zu § 7a des Gesetzes zur Ordnung des Wasserhaushaltes (WHG) über „Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer und zur Anpassung des Abwasserabgabengesetzes“ — relevanten Einheitsverfahren sind zusammen mit der AbwV und dem WHG und allen noch fortgeltenden Abwasserverwaltungsvorschriften als Loseblattsammlung „Analysenverfahren in der Abwasserverordnung — Rechtsvorschriften und Normen“ mit dem Ergänzungsband 1 (DIN-Normen) und dem Ergänzungsband 2 (DIN-EN- und DIN-EN-ISO-Normen) herausgegeben worden.

Normen oder Norm-Entwürfe mit dem Gruppentitel „Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung“ sind in folgende Gebiete (Haupttitel) aufgeteilt:

Allgemeine Angaben (Gruppe A)	(DIN 38402)
Sensorische Verfahren (Gruppe B)	(DIN 38403)
Physikalische und physikalisch-chemische Kenngrößen (Gruppe C)	(DIN 38404)
Anionen (Gruppe D)	(DIN 38405)
Kationen (Gruppe E)	(DIN 38406)
Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F)	(DIN 38407)
Gasförmige Bestandteile (Gruppe G)	(DIN 38408)
Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H)	(DIN 38409)
Biologisch-ökologische Gewässeruntersuchung (Gruppe M)	(DIN 38410)
Mikrobiologische Verfahren (Gruppe K)	(DIN 38411)
Testverfahren mit Wasserorganismen (Gruppe L)	(DIN 38412)
Einzelkomponenten (Gruppe P)	(DIN 38413)
Schlamm und Sedimente (Gruppe S)	(DIN 38414)
Suborganismische Testverfahren (Gruppe T)	(DIN 38415).

Außer den in der Reihe DIN 38402 bis DIN 38415 genormten Untersuchungsverfahren liegen eine Reihe Internationaler und Europäischer Normen als DIN-EN-, DIN-EN-ISO- und DIN-ISO-Normen vor, die ebenfalls Bestandteil der „Deutschen Einheitsverfahren“ sind.

Über die bisher erschienenen Teile dieser Normen gibt die Geschäftsstelle des Normenausschusses Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung e. V., Telefon (0 30) 26 01 – 25 49, oder der Beuth Verlag GmbH, Burggrafenstraße 6, 10787 Berlin, Postanschrift 10772, Auskunft.

Für die im Abschnitt 2 zitierten Internationalen Normen wird im Folgenden auf die entsprechenden Deutschen Normen hingewiesen:

ISO 3696	siehe DIN ISO 3696
ISO 5725-2	siehe E DIN ISO 5725-2
ISO 8466-1	siehe DIN 38402-51

Nationaler Anhang (informativ)

Literaturhinweise

DIN ISO 3696, *Wasser für analytische Zwecke — Anforderungen und Prüfungen; Identisch mit ISO 3696:1997.*

E DIN ISO 5725-2, *Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen — Teil 2: Grundlegende Methode für die Ermittlung der Wiederhol- und Vergleichpräzision eines vereinheitlichten Messverfahrens (ISO 5725-2:1994).*

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

Deutsche Fassung

Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von Gesamtcyanid und
freiem Cyanid mit der kontinuierlichen Fließanalytik
(ISO 14403:2002)

Water quality - Determination of total cyanide and free
cyanide by continuous flow analysis (ISO 14403:2002)

Qualité de l'eau - Dosage des cyanures totaux et des
cyanures libres par analyse en flux continu
(ISO 14403:2002)

Diese Europäische Norm wurde vom CEN am 1. März 2002 angenommen.

Die CEN-Mitglieder sind gehalten, die CEN/CENELEC-Geschäftsordnung zu erfüllen, in der die Bedingungen festgelegt sind, unter denen dieser Europäischen Norm ohne jede Änderung der Status einer nationalen Norm zu geben ist. Auf dem letzten Stand befindliche Listen dieser nationalen Normen mit ihren bibliographischen Angaben sind beim Management-Zentrum oder bei jedem CEN-Mitglied auf Anfrage erhältlich.

Diese Europäische Norm besteht in drei offiziellen Fassungen (Deutsch, Englisch, Französisch). Eine Fassung in einer anderen Sprache, die von einem CEN-Mitglied in eigener Verantwortung durch Übersetzung in seine Landessprache gemacht und dem Management-Zentrum mitgeteilt worden ist, hat den gleichen Status wie die offiziellen Fassungen.

CEN-Mitglieder sind die nationalen Normungsinstitute von Belgien, Dänemark, Deutschland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Luxemburg, Malta, Niederlande, Norwegen, Österreich, Portugal, Schweden, Schweiz, Spanien, der Tschechischen Republik und dem Vereinigten Königreich.



EUROPÄISCHES KOMITEE FÜR NORMUNG
EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION
COMITÉ EUROPÉEN DE NORMALISATION

Management-Zentrum: rue de Stassart, 36 B-1050 Brüssel

Inhalt

	Seite
Vorwort.....	3
Einleitung.....	4
1 Anwendungsbereich.....	4
2 Normative Verweisungen.....	4
3 Begriffe	4
4 Störungen	5
5 Grundlagen des Verfahrens.....	5
6 Reagenzien	6
7 Geräte.....	9
8 Probenahme und Probenvorbereitung	14
9 Durchführung	15
10 Auswertung	17
11 Präzision und Genauigkeit.....	18
12 Analysenbericht	18
Anhang A (normativ) Bestimmung der tatsächlichen Cyanid-Konzentration in der Kaliumcyanid-Standardlösung.....	19
Anhang B (informativ) Beispiel für die Bestimmung des Gesamtcyanids und des freien Cyanids mit der Kontinuierlichen Durchflussanalyse (CFA) mit Gasdiffusion und amperometrischer Detektion.....	20
Anhang C (informativ) Ergebnisse des Ringversuchs für die Cyanid-Bestimmung	22
Literaturhinweise	23
Anhang ZA (informativ) Normative Verweisungen auf internationale Publikationen mit ihren entsprechenden europäischen Publikationen	24

Vorwort

Der Text der Internationalen Norm ISO 14403:2002 wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 147 "Water quality" der "International Organization for Standardization" (ISO) in Zusammenarbeit mit dem Technischen Komitee CEN/TC 230 "Wasseranalytik", dessen Sekretariat vom DIN gehalten wird, erarbeitet.

Diese Europäische Norm muss den Status einer nationalen Norm erhalten, entweder durch Veröffentlichung eines identischen Textes oder durch Anerkennung bis September 2002, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis September 2002 zurückgezogen werden.

Entsprechend der CEN/CENELEC-Geschäftsordnung sind die nationalen Normungsinstitute der folgenden Länder gehalten, diese Europäische Norm zu übernehmen : Belgien, Dänemark, Deutschland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Luxemburg, Malta, Niederlande, Norwegen, Österreich, Portugal, Schweden, Schweiz, Spanien, die Tschechische Republik und das Vereinigte Königreich.

Anerkennungsnotiz

Der Text der Internationalen Norm ISO 14403:2002 wurde von CEN als Europäische Norm ohne irgendeine Abänderung genehmigt.

ANMERKUNG Die normativen Verweisungen auf Internationale Normen sind im Anhang ZA (normativ) aufgeführt.

Einleitung

Fließanalytische Verfahren automatisieren nasschemische Verfahren und sind insbesondere zur Bearbeitung vieler Analyten in Wasser in großen Probenserien mit hoher Analysenfrequenz geeignet.

Die Analysen können mit der Fließinjektionsanalyse (FIA) oder der kontinuierlichen Durchflussanalyse (CFA) durchgeführt werden. Letzteres ist in dieser Internationalen Norm festgelegt. Beiden Verfahren gemeinsam ist die automatische Dosierung der Probe in ein Durchflusssystem (Manifold), in dem die Analyten in der Probe mit den das Manifold durchfließenden Reaktionslösungen reagieren. Die Probenaufbereitung darf in das Manifold integriert werden. Das Reaktionsprodukt wird in einem Durchflussdetektor (z. B. Durchflussphotometer) gemessen.

Es ist erforderlich, bei den Untersuchungen nach dieser Internationalen Norm Fachleute oder Facheinrichtungen einzuschalten. Es sollte untersucht werden, ob und in welchem Maße bestimmte Probleme, die Festlegungen von zusätzlichen Randbedingungen erfordern.

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 Internationale Norm legt Verfahren für die Bestimmung von Cyaniden in verschiedenen Wässern (wie z. B. Grund-, Trink-, Oberflächen-, Sicker- und Abwasser) mit Cyanid-Massenkonzentrationen (bezogen auf Cyanid-Ionen) von üblicherweise über 3 µg/l fest. Diese Norm beinhaltet ein CFA-Verfahren für Massenkonzentrationen im Bereich von 10 µg/l bis 100 µg/l. Der Anwendungsbereich darf durch Änderung der Arbeitsbedingungen angepasst werden.

ANMERKUNG Meerwasser kann nach Anpassung von Reagenz- und Bezugslösungen an den Salzgehalt der Proben bei Änderungen in der Empfindlichkeit analysiert werden.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden normativen Dokumente enthalten Festlegungen, die durch Verweisung in diesem Text Bestandteil dieser Internationalen Norm sind. Bei datierten Verweisungen gelten spätere Änderungen oder Überarbeitungen dieser Publikation nicht. Anwender dieser Internationalen Norm werden jedoch gebeten, die Möglichkeit zu prüfen, die jeweils neuesten Ausgaben der nachfolgend angegebenen normativen Dokumente anzuwenden. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen normativen Dokuments. Mitglieder von ISO und IEC führen Verzeichnisse der gültigen Internationalen Normen.

ISO 3696:1987, *Water for analytical laboratory use — Specification and test methods*.

ISO 5725-2:1994, *Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results — Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method*.

ISO 8466-1:1990, *Water quality — Calibration and evaluation of analytical methods and estimation of performance characteristics — Part 1: Statistical evaluation of the linear calibration function*.

3 Begriffe

Für die Anwendung dieser Internationalen Norm gelten die folgenden Begriffe.

3.1

Gesamtcyanid

die Summe des organisch gebundenen Cyanids, der freien Cyanid-Ionen, der Komplexverbindungen und des in einfachen Metallcyaniden gebundenen Cyanids, mit Ausnahme des in Cobaltkomplexen gebundenen Cyanids. Thiocyanat wird nicht bestimmt

3.2

freies Cyanid

leicht freisetzbares Cyanid

die Summe der Cyanid-Ionen und des in einfachen Metallcyaniden gebundenen Cyanids, die nach dem Verfahren in dieser Internationalen Norm bestimmt wird

ANMERKUNG Organische Cyanide werden nicht bestimmt.

4 Störungen

4.1 Störungen durch Oxidationsmittel

Oxidationsmittel, wie z. B. Chlor, zersetzen die meisten Cyanide. Wenn Oxidationsmittel vermutet werden, wie in Abschnitt 8 verfahren.

4.2 Störungen durch Sulfide

Sulfid-Massenkonzentrationen > 60 mg/l beeinflussen das photometrische Verfahren. Wenn Sulfid vermutet wird, dessen Anwesenheit nach Abschnitt 8 prüfen.

4.3 Andere Störungen

Wird die Online-Destillation zur Abtrennung von Cyanwasserstoff genutzt, können Salz-Massenkonzentrationen größer als 10 g/l eine Verstopfung der Destillationsschlange verursachen. Um dieses Problem zu vermeiden, ist eine Verdünnung dieser Proben vor der Messung notwendig.

Unter den Destillationsbedingungen können Aldehyde Cyanid zu Nitrit oxidieren. Aldehyde können durch Zugabe von Silbernitrat zur Probe entfernt werden.

ANMERKUNG Die Zugabe von AgNO_3 kann das Konzentrationsverhältnis vom freien zum Gesamtcyanid ändern. Der Anwender sollte diesen Prozess abschätzen.

Partikelhaltige Proben können zur Verstopfung der Transportröhren führen und die photometrischen Messungen stören. Partikel > 0,1 mm sollten durch Filtration entfernt werden.

Thiocyanat kann geringfügig stören und führt zu einem Überbefund (9.3.2). Signifikante Störungen können vom ursprünglichen Cyanidgehalt im Thiocyanat oder von ungeeigneten Destillationsverfahren herrühren (7.1).

5 Grundlagen des Verfahrens

5.1 Bestimmung des Gesamtcyanids

Komplex gebundenes Cyanid wird im kontinuierlich fließendem Strom bei einem pH-Wert von 3,8 unter Einwirkung von UV-Licht zersetzt. Eine UV-B-Lampe (312 nm) und eine Zersetzungswendel aus Borosilicatglas werden eingesetzt, um UV-Licht mit Wellenlängen kleiner als 290 nm herauszufiltern, um somit die Umwandlung von Thiocyanat in Cyanid zu verhindern. Wahlweise kann eine UV-Lampe mit hoher Wellenlänge (351 nm), die Licht nicht unter 290 nm emittiert, mit einer Zersetzungswendel aus Quarzglas oder PTFE verwendet werden. Der bei einem pH-Wert von 3,8 anwesende Cyanwasserstoff wird durch Inline-Destillation bei 125 °C oder mittels Gasdiffusion durch eine hydrophobe Membran bei 30 °C abgetrennt. Der Cyanwasserstoff wird dann photometrisch bestimmt. Die photometrische Bestimmung basiert auf der Reaktion von Cyanid mit Chloramin-T unter Bildung von Chlorcyan. Dieses reagiert mit Pyridin-4-carbonsäure und 1,3-Dimethyl-pyrazol-5-carbonsäure unter Bildung einer roten Färbung.

5.2 Bestimmung des freien Cyanids

Die UV-Lampe ist bei der Bestimmung des freien Cyanids ausgeschaltet. Bei Verwendung der Destillation zur Abtrennung des bei pH = 3,8 anwesenden Cyanwasserstoffs Zinksulfat-Lösung zum Probenfluss zugeben, damit eventuell vorhandene Eisencyanide als Zinkcyanoferrat ausgefällt werden. Zum Nachweis siehe 5.1.

6 Reagenzien

WARNUNG — KCN, $K_2Zn(CN)_4$ und ihre Lösungen und Abfälle sind giftig. Der diese Substanzen enthaltene Abfall muss angemessen entsorgt werden.

Nur Reagenzien von anerkannter analytischer Qualität verwenden.

6.1 Wasser, Qualität 1 nach ISO 3696.

6.2 Salzsäure I, $c(HCl) = 12 \text{ mol/l}$.

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

6.4 Salzsäure III, $c(HCl) = 0,1 \text{ mol/l}$.

6.5 Natriumhydroxid-Lösung I, $c(NaOH) = 2,5 \text{ mol/l}$.

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

6.7 Natriumhydroxid-Lösung III, $c(NaOH) = 0,1 \text{ mol/l}$.

6.8 Natriumhydroxid-Lösung IV, $c(NaOH) = 0,01 \text{ mol/l}$.

6.9 Tensid, Polyoxyethylenlaurylether, $OH-(CH_2CH_2-O)_n-C_{18}H_{37}$.

30 g Polyoxyethylenlaurylether in kleinen Portionen in 100 ml Wasser (6.1) lösen und gut mischen.

Alternativ eine handelsübliche Tensidlösung verwenden.