

DIN ISO 11262

ICS 13.080.10

**Bodenbeschaffenheit –
Bestimmung von Gesamtcyanid (ISO 11262:2011)**

Soil quality –
Determination of total cyanide (ISO 11262:2011)

Qualité du sol –
Dosage des cyanures totaux (ISO 11262:2011)

Gesamtumfang 21 Seiten

Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN

Inhalt

Seite

Nationales Vorwort	4
Nationaler Anhang NA (informativ) Literaturhinweise.....	4
Bodenbeschaffenheit — Bestimmung von Gesamtcyanid.....	5
Einleitung.....	5
1 Anwendungsbereich	6
2 Normative Verweisungen	6
3 Begriffe	6
4 Kurzbeschreibung	7
4.1 Direkte Freisetzung von Cyanwasserstoff unter Verwendung von Orthophosphorsäure	7
4.2 Bestimmung des Gehaltes an Gesamtcyanid.....	7
5 Reagenzien	7
5.1 Reagenzien für die Freisetzung und Absorption von Cyanid	7
5.2 Reagenzien für die photometrische Bestimmung von Cyanid	8
5.3 Reagenzien für die titrimetrische Bestimmung von Cyanid	8
6 Geräte.....	9
6.1 Apparatur für die Freisetzung und Absorption von Cyanwasserstoff	9
6.2 Saugvorrichtung	9
7 Probenkonservierung und -vorbereitung.....	10
7.1 Probenkonservierung.....	10
7.2 Probenvorbereitung.....	10
8 Direkte Freisetzung unter der Verwendung von Orthophosphorsäure	11
8.1 Durchführung	11
8.2 Blindversuch	11
9 Bestimmung von Cyanid – Photometrisches Verfahren	12
9.1 Anwendbarkeit	12
9.2 Durchführung	12
9.3 Erstellen der Kalibrierkurve.....	12
9.4 Berechnung	13
10 Bestimmung von Cyanid – Titrimetrisches Verfahren unter Verwendung eines Indikators	13
10.1 Anwendbarkeit	13
10.2 Durchführung	14
10.3 Berechnung	14
11 Angabe der Ergebnisse.....	15
12 Verfahrenskennndaten	15
13 Prüfbericht.....	15
Anhang A (informativ) Präzisionsdaten	16
Anhang B (informativ) Extraktion mit Natriumhydroxid-Lösung und anschließender Freisetzung unter Verwendung von Orthophosphorsäure	17
B.1 Einleitung.....	17
B.2 Kurzbeschreibung	17

B.3	Zusätzliche Reagenzien und Geräte	17
B.4	Durchführung.....	18
B.5	Anwendbarkeit von Verfahren zur Cyanidbestimmung	18
Anhang C (informativ) Vergleich der direkten Freisetzung von Gesamtcyanid und der Natriumhydroxid-Extraktion mit anschließender Freisetzung.....		20
Literaturhinweise		21

Nationales Vorwort

Diese Internationale Norm (ISO 11262:2011) wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 190 „Soil quality“, Unterkomitee SC 3 „Chemical methods and soil characteristics“ erarbeitet.

Für Deutschland war der NA 119-01-02-02 UA „Chemische und physikalische Verfahren“ im Normenausschuss Wasserwesen (NAW) an der Bearbeitung beteiligt.

Für die in diesem Dokument zitierten Internationalen Normen wird im Folgenden auf die entsprechenden nationalen Normen hingewiesen:

ISO 3696	siehe DIN ISO 3696
ISO 5725-2	siehe DIN ISO 5725-2
ISO 9297	siehe DIN 38405-1 (mod.)
ISO 11464	siehe DIN 19747
ISO 11465	siehe DIN ISO 11465
ISO 14507	siehe DIN ISO 14507
ISO 17380	siehe DIN ISO 17380

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN 38405-1, *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung — Anionen (Gruppe D) — Bestimmung der Chlorid-Ionen (D 1)*

DIN 19747, *Untersuchung von Feststoffen — Probenvorbehandlung, -vorbereitung und -aufarbeitung für chemische, biologische und physikalische Untersuchungen*

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

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

DIN ISO 11465, *Bodenbeschaffenheit — Bestimmung der Trockensubstanz und des Wassergehalts auf Grundlage der Masse — Gravimetrisches Verfahren*

DIN ISO 14507, *Bodenbeschaffenheit — Probenvorbehandlung für die Bestimmung von organischen Verunreinigungen in Böden*

DIN ISO 17380, *Bodenbeschaffenheit — Bestimmung des Gehalts an gesamtem Cyanid und leicht freisetzbarem Cyanid — Verfahren mit kontinuierlicher Fließanalyse*

Bodenbeschaffenheit — Bestimmung von Gesamtcyanid

Einleitung

Cyanide bilden einfache Salze mit Erdalkali-Ionen und ionische Komplexe unterschiedlicher Stärke mit einer Vielzahl von Metallkationen; die Stabilität dieser Verbindungen hängt vom Kation und vom pH-Wert ab. Cyanide bilden Komplexe mit Gold, Quecksilber, Cobalt und Eisen, die selbst unter schwach sauren Bedingungen sehr stabil sind. Metall-Cyanid-Komplexe bilden mit Alkali- oder Schwermetallkationen auch salzartige Verbindungen, wie z. B. Kaliumhexacyanoferrat(II) ($K_4[Fe(CN)_6]$) oder Kupferhexacyanoferrat(II) ($Cu_2[Fe(CN)_6]$). Cyanide können im Boden sowohl als Cyanidionen als auch als komplexgebundene Cyanide vorliegen.

Die Bestimmung von Cyaniden kann unter verschiedenen Bedingungen erfolgen: Bei schwach sauren Bedingungen (z. B. pH = 4) werden nur die sogenannten „leicht freisetzbaren Cyanide“ (auch: mit schwacher Säure dissoziierbare Cyanide) gemessen. Bei stark sauren Bedingungen (z. B. pH = 1) können alle Cyanide (sowohl die leicht freisetzbaren als auch die komplexgebundenen Cyanide) bestimmt werden, dies wird als „Gesamtcyanid“ bezeichnet.

In einer Anzahl von Untersuchungen an Bodenproben wurde nachgewiesen, dass es nicht möglich ist, bei der Anwendung eines manuellen Extraktion/Rückfluss-Verfahrens zuverlässige Ergebnisse für leicht freisetzbares Cyanid (en: easily liberatable cyanide, ELC) zu erhalten. Demzufolge enthält diese überarbeitete Norm kein ELC-Verfahren.

ANMERKUNG ISO 17380 enthält Einzelheiten sowohl zu einem automatischen ELC-Verfahren als auch zu einem Verfahren zur Bestimmung von Gesamtcyanid.

Diese Internationale Norm legt manuelle Verfahren nur zur Bestimmung von Gesamtcyanid fest. Ein alternatives Verfahren zur alkalischen Extraktion mit anschließender Freisetzung unter Verwendung von Phosphorsäure ist im informativen Anhang B festgelegt.

WARNUNG — Cyanwasserstoff (Blausäure) und deren Salze sind toxisch, deshalb ist beim Umgang mit Proben, die mit Cyanid verunreinigt sind, sorgfältig vorzugehen. Flüchtiger Cyanwasserstoff (mit einem Geruch von Bittermandel) wird aus angesäuerten Lösungen, die Cyanidsalze enthalten, freigesetzt. Sämtliche Arbeiten müssen in einem Abzugsschrank durchgeführt werden und bei der Handhabung kontaminierter Proben geeignete Kunststoffhandschuhe getragen werden.

Analysenabfälle, die Cyanide enthalten, müssen zur vorübergehenden Lagerung im Laboratorium in spezielle Behälter mit Deckel gegeben werden. Dieser Behälter muss eindeutig mit einer entsprechenden Aufschrift, wie z. B. „giftiger Abfall“ oder „Cyanide“, gekennzeichnet sein. Der Behälter muss in regelmäßigen Abständen entleert und die cyanidhaltigen Abfälle als „Sonderabfall“ durch einen geeigneten abfallwirtschaftlichen Fachbetrieb entsorgt werden.

1 Anwendungsbereich

Diese Internationale Norm ist anwendbar auf Proben im Anlieferungszustand (feldfeucht) und legt zwei unterschiedliche Verfahren für die Freisetzung von Cyanid aus Boden fest:

- direkte Freisetzung von Cyanwasserstoff unter Verwendung von Orthophosphorsäure (normativ);
- Extraktion mit Natriumhydroxid-Lösung und anschließende Freisetzung unter Verwendung von Orthophosphorsäure (informativ, siehe Anhang B).

Das freigesetzte Cyanid wird entweder durch ein photometrisches Verfahren oder ein titrimetrisches Verfahren unter Verwendung eines Indikators bestimmt.

Das Verfahren ist auf alle Bodenarten anwendbar.

Unter den in dieser internationalen Norm festgelegten Bedingungen liegt die untere Anwendungsgrenze bei 0,5 mg/kg Gesamtcyanid für die photometrische Bestimmung und bei 10 mg/kg für die titrimetrische Bestimmung (bezogen auf eine feldfeuchte Probe).

ANMERKUNG Bei der Anwendung der alkalischen Extraktion mit anschließender Freisetzung unter Verwendung von Phosphorsäure liegt die untere Anwendungsgrenze bei 1 mg/kg Gesamtcyanid (angegeben in Bezug auf den Anlieferungszustand) für die photometrische Bestimmung und bei 30 mg/kg für die titrimetrische Bestimmung.

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).

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

ISO 9297, *Water quality — Determination of chloride — Silver nitrate titration with chromate indicator (Mohr's method)*

ISO 11464, *Soil quality — Pretreatment of samples for physico-chemical analysis*

ISO 11465, *Soil quality — Determination of dry matter and water content on a mass basis — Gravimetric method*

ISO 14507, *Soil quality — Pretreatment of samples for determination of organic contaminants*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe.

3.1

Gesamtcyanid

sämtliche Verbindungen, die unter den Bedingungen des vorliegenden Verfahrens Cyanwasserstoff bilden

3.2

Wiederfindungsfaktor

Wiederfindungskoeffizient

F_{rc}

Der Wiederfindungsfaktor (F_{rc}) der Destillationsapparatur für Gesamtcyanid ist die relative Wiederfindung von Cyanid eines Standards mittlerer Konzentration, der Kaliumhexacyanoferrat(III) enthält und der über das gesamte Verfahren mitgeführt wird, im Vergleich zu einem Kaliumcyanid-Kalibrierstandard gleichwertiger Konzentration, der nicht über die Destillationsstufe mitgeführt wird, sondern nur über die abschließende Nachweisstufe des Verfahrens ($m_{\text{found}}/m_{\text{known}}$)

4 Kurzbeschreibung

4.1 Direkte Freisetzung von Cyanwasserstoff unter Verwendung von Orthophosphorsäure

Die feldfeuchte Probe wird nach ISO 14507 homogenisiert und vorbehandelt, wobei sichtbare grobe Bestandteile entfernt werden. Anschließend wird sie mit Orthophosphorsäure behandelt und der freigesetzte Cyanwasserstoff wird durch einen Luftstrom transportiert und in Natriumhydroxid-Lösung mit einer Konzentration von 1 mol/l absorbiert. Zinn(II)- und Kupfer(II)salze werden hinzugefügt, um die Störungen durch Schwefelverbindungen zu unterdrücken und die Zersetzung von komplexgebundenen Cyaniden während des Destillationsprozesses zu katalysieren.

4.2 Bestimmung des Gehaltes an Gesamtcyanid

Die Cyanidionen-Konzentration in den Natriumhydroxid-Absorptionslösungen wird wie folgt nach einem der beiden Verfahren bestimmt:

- photometrisch (siehe Abschnitt 9) mit einem Verfahren, das auf der Reaktion von Cyanid mit Chloramin-T unter Bildung von Chlorcyan beruht. Dieses reagiert mit Pyridin-4-carbonsäure und 1,3-Dimethylbarbitursäure unter Bildung eines farbigen Komplexes, dessen Extinktion bei 606 nm gemessen wird.
- titrimetrisch (siehe Abschnitt 10) mit einem titrimetrischen Verfahren, das die Titration mit Silbernitrat beinhaltet. Wenn Silberionen bezogen auf das $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ -Ion im Überschuss vorliegen, bilden sie einen roten Komplex mit dem für die Endpunktbestimmung verwendeten Indikator 5-(4-Dimethylamino-benzyliden)-rhodanin.

5 Reagenzien

Sämtliche Reagenzien müssen von anerkannter Analysenreinheit sein und das verwendete Wasser muss Qualität 2 nach ISO 3696:1987 entsprechen. Sofern nicht anders angegeben, sind sämtliche Reagenzien mindestens drei Monate stabil.

5.1 Reagenzien für die Freisetzung und Absorption von Cyanid

5.1.1 Orthophosphorsäure, $w(\text{H}_3\text{PO}_4) = 85 \text{ \%}$ Massenanteil, $\rho = 1,69 \text{ g/ml}$.

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

40 g NaOH sind in Wasser zu lösen und mit Wasser auf 1 000 ml aufzufüllen. Die Lösung ist in einer Polyethylenflasche aufzubewahren.

5.1.3 Salzsäure-Lösung, $c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol/l}$.

98,6 g^{N 1)} konzentrierte Salzsäure (37 %, $\rho = 1,18 \text{ g/ml}$) sind mit Wasser auf 1 000 ml aufzufüllen.

5.1.4 Zinn(II)-chlorid-Lösung

50 g Zinn(II)-chlorid-Dihydrat ($\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$) sind in 40 ml Salzsäure-Lösung (5.1.3) zu lösen und anschließend mit Wasser auf 100 ml aufzufüllen. Die Lösung ist täglich frisch herzustellen.

5.1.5 Kupfer(II)-sulfat-Lösung

200 g Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$) sind in Wasser zu lösen und anschließend mit Wasser auf 1 000 ml aufzufüllen.

Nationale Fußnote 1) Bei einer Dichte von $\rho = 1,18 \text{ g/ml}$ entspricht dies einem Volumen von 83 ml.