



NA 119 Normenausschuss Wasserwesen (NAW)

[NA 119-01-03 AA](#) Arbeitsausschuss Wasseruntersuchung (CEN/TC 230, ISO/TC 147)

E-Mail des Bearbeiters im DIN: andreas.paetz@din.de

DIN 38405-13 Cyanid Validierungsdokument Entwurf rev 2010-07-30

Datum des Dokumentes 2010-08-31

Aktion Info

Die Änderungen gegenüber der vorherigen Fassung sind gelb markiert, z. B.:

in 5.1 Reagenzien und Lösungen

wurde eine Tabelle mit Veränderung der Reagenzien im Vergleich zur ‚alten‘ D13 aufgenommen;

in 8.1 Kalibrierung und Linearität

wurde eine Bild aufgenommen, welches die Kalibrierkurve zur Ermittlung des linearen Arbeitsbereichs darstellt, die Konzentrationsangaben beziehen sich auf die Adsorptionlösung, d.h. der Bereich entspricht 0,005 bis 0,05 mg/l in der Probe;

8.2 Bestimmungsgrenzen wurden Beispiele aufgenommen;

10 Untersuchung und Präzision wurde durch ein Beispiel für leicht freisetzbare Cyanid für Grundwassermatrix ergänzt;

12.2 Zusammenfassende Beurteilung der Ergebnisse wurde überarbeitet und die Anhänge aktualisiert

NA 119-01-03 AA N 1987
NA 119-01-03-0-1-13 AK N 45

NA 119-01-03-01-13 AK Cyanid (Grundverfahren)

Validierungsdokument zur Norm **DIN 38405-13** *Entwurf*

Bestimmung von Cyaniden in Wasser

Primäre Validierung genormter Verfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung

Inhalt

1	Allgemeine Angaben zur Erarbeitung des Verfahrens	2
1.1	Einleitung	2
1.2	Allgemeine Informationen zum Normungsvorhaben DIN 38405-13	2
1.3	Beginn und Ende der Bearbeitung	2
1.4	Liste der Mitglieder des DIN-Arbeitskreises: NA 119-01-03-01-13 AK	3
2	Anwendungsbereich	4
2.1	Erfasste Parameter und Erweiterungsmöglichkeiten	4
2.2	Arbeitsbereich	4
2.2.1	Geprüfte Matrices	4
2.2.2	Geprüfter und kalibrierter Konzentrationsbereich	4
3	Grundlage des Verfahrens	5
3.1	Prinzip	5
3.2	Grundlagen	5
4	Störungen und allgemeine Empfehlungen zur Durchführung	5
5	Reagenzien, Geräte	7
5.1	Reagenzien und Lösungen	7
5.2	Chemikalien und deren ‚Wirkung‘ auf die Austreibung von Cyaniden	9
5.3	Materialien und Geräte	9
6	Probenahme und Probenvorbehandlung	10
7	Durchführung	10
7.1	Austreibung	10
7.2	Photometrie	10
8	Ermittlung der Verfahrenskenndaten	11
8.1	Kalibrierung und Linearität	11
8.2	Bestimmungsgrenzen	12
9	Untersuchungen zur Richtigkeit	12
10	Untersuchungen zur Präzision	13
11	Robustheit	13
12	Verfahrenskenndaten aus Ringversuchen	13
12.1	Planung und Vorbereitung des externen Ringversuchs	13
12.2	abschließender (externer) Ringversuch zum Verfahren DIN 38405-13	14
13	Messunsicherheit	16
14	Auswertung	16
14.1	Auswertung der Messung	16
14.2	Angabe des Ergebnisses	17
15	Literatur	17
Anhang 1	Teilnehmer am Ringversuch zur DIN 38405-13	18
Anhang 2	Tabellarische Darstellung der Ergebnisse des Ringversuchs	20
Anhang 3	Graphische Darstellung der Ergebnisse des Ringversuchs	21

1 Allgemeine Angaben zur Erarbeitung des Verfahrens

1.1 Einleitung

Nach DIN EN ISO 9000 ist "Validierung" definiert als: "Bestätigung durch Bereitstellung eines objektiven Nachweises, dass die Anforderungen für einen spezifischen beabsichtigten Gebrauch oder eine spezifische beabsichtigte Anwendung erfüllt worden sind".

Die hier beschriebene Validierung des Normverfahren kann nicht den gesamten Validierungsprozess abdecken. Sie beschäftigt sich lediglich mit den im Zuge der Erstellung des Analysenverfahrens notwendigen Validierungsschritten.

Ziel ist es, durch gemeinsame Untersuchungen der am Normungsprozess beteiligten Laboratorien nachzuweisen, dass das genormte Verfahren in der täglichen Praxis die Anforderungen der vorgesehenen analytischen Anwendung erfüllt.

1.2 Allgemeine Informationen zum Normungsvorhaben DIN 38405-13

Das ‚Grundverfahren‘ DIN 38405-13, war 1981 veröffentlicht worden. Es bezog sich im Wesentlichen auf belastete Abwässer, häufig aus fotografischen Prozessen. In Deutschland war zu Beginn der 80iger Jahre der Bedarf an einem Verfahren angemeldet worden, das für weniger belastete Wässer zulässig ist und bei dessen Anwendung auf die Schwermetallzusätze verzichtet werden kann. Das Verfahren wurde 1989 veröffentlicht (DIN 38405-14). Seit Beginn der 90iger Jahre wurde dieses Verfahren überarbeitet und mit alternativen Detektionen (Ionenchromatographie und potentiometrische Titration) beschrieben, das 1998 als DIN 38405-7 veröffentlicht wurde.

Der Bedarf nach dem ‚Grundverfahren‘ blieb aber weiterhin bestehen wobei aber eine Überarbeitung des bestehenden Verfahrens notwendig war, u.a. aus folgenden Gründen:

- Die Möglichkeiten zur Minimierung des Einsatzes an Schwermetallen im Bereich Konservierung und Analytik auch für Abwasser sollten geprüft werden.
- Es war wünschenswert, für die Wasseranalytik ein Verfahren zur Verfügung zu haben, das sich möglichst nahe an das damals bestehende Verfahren zur Bodenanalytik anlehnte..
- Aus Arbeitsschutzgründen war der Ersatz von Pyridin wünschenswert.
- Die im Rahmen der Erarbeitung der Norm DIN 38405-7 optimierte Austreibapparatur sollte Anwendung finden.

Ziel war es, ein Verfahren zu entwickeln, mit dem reproduzierbare Ergebnisse ermittelt werden können, so dass ein neues Verfahren in den Anhängen der Verwaltungsvorschriften genannt werden kann.

1.3 Beginn und Ende der Bearbeitung

Die Arbeit zum oben genannten Verfahren wurde mit der konstituierenden Sitzung des Arbeitskreises am 20.11.1997 aufgenommen. Die Normungsarbeit des AK ist nach der 26. Sitzung im Mai 2010 nahezu beendet und wird nach Verabschiedung der Norm in 2010 zunächst ruhen.

1.4 Liste der Mitglieder des DIN-Arbeitskreises: NA 119-01-03-01-13 AK

Adressenliste und Verteiler: DIN Arbeitskreis AK 13 „Cyanid (Grundverfahren)“

Stand: 01.03.2010

<p><u>Obmann (-frau)</u> Frau Dr. Regina Will LANUV NRW Labor Herten Gartenstr. 27 45699 Herten Tel.: 02366/807403; Fax: 02366/807499 E-Mail: regina.will@lanuv.nrw.de</p>	<p><u>Stellvertretender Obmann</u> Herr Dipl.-Ing. Schröder LANUV NRW Labor Minden Büntestr. 1 32427 Minden Tel.: 0571/808-234; Fax: 0571/808-447 E-Mail: matthias.schroeder@lanuv.nrw.de</p>
<p>Herr Dr. Linnemann LANUV NRW Labor Düsseldorf Schanzenstr. 90 40549 Düsseldorf Tel.: 0211/1590-2109 E-Mail: volker.linnemann@lanuv.nrw.de</p>	<p>Herr Dr. Essing Thyssen Krupp Steel AG WSK-A-P Kaiser-Wilhelm-Str.100 47166 Duisburg Tel.: 0203/52-24475; Fax: 0203/52-28723 E-Mail: alfons.essing@thyssenkrupp.com</p>
<p>Frau Lehmann LINEG Grafschafter Str. 251 47443 Moers Tel.: 02842/960300 E-Mail: lehmann.k@lineg.de</p>	<p>Herr Prof. Dr. Ruck Fachbereich Umweltwissenschaft Universität Lüneburg Scharnhorststr. 1 21332 Lüneburg Tel.: 04131/78-2870; Fax: 04131/78-2871 E-Mail: ruck@uni-lueneburg.de</p>
<p><u>Korrespondierend:</u> Herr Dipl. Ing. Spier BGR Ref. B.4.12 Postfach 510153 30631 Hannover Tel.: 0511/643-2739; Fax: 0511/643-3664 E-Mail: Detlef.Spier@bgr.de</p>	
<p><u>Nachrichtlich an:</u> Frau Silvia Sandner DIN Deutsches Institut für Normung e.V. Normenausschuss Wasserwesen (NAW) Burggrafenstraße 6 10787 Berlin Tel.: +49 (30)-2601-2467 Fax: +49 (30)-2601-1187 E-Mail: silvia.sandner@din.de</p>	<p>Frau Dr. Sibylle Schmidt Morsbroicher Str. 40 51375 Leverkusen Tel.: +49 (214)-850 5963 Fax: +49 (214)-850 5964 E-Mail: sibschi@t-online.de</p>

Außerdem haben zeitweilig mitgearbeitet:
Herr Dr. Manfred Bannert, ehemals BAM,
Frau Dr. Karin Schäfer, StUA Düsseldorf
Frau Silke Wenzel, LUA
Herr Dieter Aschenbrenner, RWE Energie
Herr Dr. Giesselmann
Herr Dietz (Ober-Ing. Ruhrverband, im Ruhestand)

2 Anwendungsbereich

2.1 Erfasste Parameter und Erweiterungsmöglichkeiten

Bei dem Verfahren handelt es sich um die Bestimmung von Cyaniden, die in verschiedenen Verbindungen vorkommen können. Es wird zwischen leicht freisetzbaren Cyaniden und Gesamtcyanid unterschieden.

Die erfassbaren Cyanide sind im Wesentlichen vergleichbar mit denen, die nach DIN 38407-D7 bestimmt werden können, da die Erfahrungen mit dem Austreibrschritt, die im Rahmen der Entwicklung dieser DIN erfolgt sind zum großen Teil übertragen wurden.

Mit dem Verfahren zur Bestimmung des Gesamtcyanids werden Verbindungen erfasst, die CN in schwach und stark komplexgebundener Form enthalten sowie organische Verbindungen, die unter den Bedingungen des Verfahrens Cyanid abspalten. Nur teilweise erfasst werden können hier die komplexen Verbindungen des Cobaltcyanids, nicht erfassbar sind Nitrile, Cyanat-Ionen, Thiocyanat-Ionen und Chlorcyan.

Das Verfahren zur Bestimmung der leicht freisetzbaren Cyanide ist definiert über den pH-Wert und die Temperatur der Abtrennung. Hier werden die Schwermetallcyanide, insbesondere die einfachen Cyanide der Alkali- und Erdalkalimetalle, erfasst mit Ausnahme der Co- und Fe-Cyanide, die unter den üblichen technischen Bedingungen in der Regel auch nicht zerstört werden. Prusside können teilweise erfasst werden.

2.2 Arbeitsbereich

2.2.1 Geprüfte Matrices

Die Versuche im Rahmen der Normung wurden an verschiedenen Abwässern, Oberflächenwassern und aufdotiertem Trinkwasser überprüft

Es kann davon ausgegangen werden, dass das Verfahren auf viele verschiedene Matrices im Bereich Abwasser, Grundwasser, Trink- und Oberflächenwasser anwendbar ist. Jedoch kann nicht ausgeschlossen werden, dass dies im Einzelfall geprüft werden muss.

2.2.2 Geprüfter und kalibrierter Konzentrationsbereich

Die Linearität wurde mehrfach von den verschiedenen Laboratorien der AK-Mitarbeiter und Mitarbeiterinnen nach den Vorgaben der DIN 38402-51 im Bereich von Cyanid-Konzentrationen in den Probe von 0,005 mg/l bis 0,05 mg/l geprüft.(über das Gesamtverfahren)

Das Verfahren ist auch in höheren Konzentrationsbereichen linear. Test einzelner Laboratorien haben dies gezeigt.

3 Grundlage des Verfahrens

3.1 Prinzip

Die Cyanide werden im sauren pH-Bereich ausgetrieben bei Gesamtcyanid nach Zersetzung bei erhöhter Temperatur und in Natriumhydroxid-Lösung absorbiert.

Diese Absorptionslösung wird nach Reaktion des Cyanids mit Färbereagenz photometrisch analysiert bei 605 nm.

3.2 Grundlagen

Die für die Austreibung und photometrische Bestimmung verwendeten Bedingungen und Chemikalien wurden unter Berücksichtigung der Arbeiten zur DIN 38405-7, DIN EN ISO 14403 und dem ISO/DIS 11262 in dieser Norm zusammengefasst und für die Anwendung zur Analytik verschiedener Wassermatrizes optimiert.

4 Störungen und allgemeine Empfehlungen zur Durchführung

Alle möglichen Störungen, die Einfluss auf die Anwendbarkeit des Verfahrens haben können, konnten nicht ausgetestet werden, da die Vielzahl der möglichen Querbeeinflussungen mehrerer Substanzen nicht alle berücksichtigt werden können. So wurden nur Grenzen für einzelne, ausgewählte Substanzen ohne weitere Matrixeinflüsse ermittelt.

Oxidationsmittel (z. B. Chlor) zerstören Cyanid im alkalischen Milieu. Sie werden durch die Zugabe von Ascorbinsäure 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.

Um die Störungen durch Sulfid eingrenzen zu können im Zusammenhang mit der Reaktion mit dem zugegebenen Kupfersulfat wurden umfangreiche Untersuchungen durchgeführt. Von einer Erhöhung der Kupfersulfatmenge bei höheren Sulfid-Konzentrationen ist abzuraten, da die in einigen Versuchen zu Problemen mit der Wiederfindung geführt hat. Die in der Norm angegebene Menge ist das ermittelte Optimum, das in Versuchen mit Variation der Sulfid-Konzentration zur Menge an zugegebenem Kupfersulfat ermittelt wurde.

Folgende Verbindungen stören das Zersetzungs- und Abtrennungsverfahren. Ist der Einfluss, einer der in der Tabelle angegebenen Substanzen zu vermuten, muss gegebenenfalls geprüft werden, ob die angegebenen Konzentrationen auch auf Proben übertragbar sind, die nicht mit Cadmiumsulfat konserviert wurden, da die hier angegebenen Konzentrationen nach Konservierung der Probe unter Zusatz von Cadmiumsulfat ermittelt wurden.

Sulfid-Ionen	20 mg/l
Polysulfid-Ionen	500 mg/l
Sulfit-Ionen	500 mg/l
Thiosulfat-Ionen	1 000 mg/l
Thiocyanat-Ionen	1 000 mg/l
Carbonat-und Hydrogencarbonat-Ionen	1 000 mg/l
Nitrat-Ionen	500 mg/l
Nitrit-Ionen	500 mg/l
Ammonium-Ionen	2 000 mg/l
Eisen-Ionen (Fe-II und Fe-III)	5 000 mg/l
Kupfer(II)-Ionen	100 mg/l
Nickel-Ionen	50 mg/l
Silber-Ionen	50 mg/l
Quecksilber-Ionen	50 mg/l
Chromat-Ionen	300 mg/l
Formaldehyd	10 mg/l
Propionsäure	1 000 mg/l
Phenol	1 000 mg/l
Anthracen	100 mg/l
Naphthalin	100 mg/l
Anisaldehyd	10 mg/l
Heliotropin	10 mg/l
Pyrrol	100 mg/l
Pyridin	10 mg/l
Chlor, elementar	250 mg/l
Wasserstoffperoxid	10 mg/l
Perborat-Ionen	10 mg/l

Das Zersetzungs- und Abtrennungsverfahren wird sicher gestört, wenn die Massenkonzentrationen an Sulfid-, Sulfit-, Thiosulfat-, Thiocyanat-, Carbonat-, Nitrat- oder Nitrit-Ionen überschritten werden. Die Massenkonzentrationen an elementarem Chlor, Wasserstoffperoxid und Perborat dürfen nicht größer sein als in der Tabelle angegeben, weil die im Verfahren unter Probenvorbereitung angegebene Menge an Reduktionsmittel entsprechend bemessen ist.

Trübe Absorptionslösungen können mit diesem Verfahren nicht analysiert werden. Absorptionslösungen, die Substanzen enthalten oder bilden, die bei 605 nm die Messung stören, können mit diesem Verfahren ebenfalls nicht analysiert werden.

5 Reagenzien, Geräte

5.1 Reagenzien und Lösungen

Es müssen mindestens Reagenzien des Reinheitsgrades „zur Analyse“ verwendet werden.

Die folgende Tabelle zeigt die Veränderung der Reagenzien im Vergleich zur ‚alten‘ D13:

alte Norm	neue Norm
Salzsäure conc	dto
Salzsäure 1 mol	dto
NaOH 1 mol	dto
NaOH 5 mol	entf.
NaOH 0,4 mol	dto
Zinn(II)chloridsg	entf.
Chloroform-Phenolphthaleinlg	entf
Kupfersulfatlg	dto.
Zink-Cadmiumsulfatlg	entf
Cadmiumacetatlg	entf
Pufferlg	Pufferlg
Silbernitratlg 0,01mol, 0,001mol	dto
Dimethylaminobenzylidenrhodaninlg. Ind.	entf
ChloraminT	dto
EDTA	entf
Barbiturs.-Pyridinlg	entf
	Ascorbinlösung
	Kaliumhexacyanoferrat 2 Stlsgen
	Essigsäure
	p-Nitrophenollsg.
	Kongorot
	Färbereagenz
	Zinksulfatlg
	NaOH 10-mol
CN Stammlsgen	dto

Für die Cyanid-Stammlösung ist darüber hinaus zu beachten, dass die exakte Konzentration nach dem Ansetzen durch ein unabhängiges Verfahren ermittelt werden muss, z. B. durch maßanalytische Titration mit Silbernitrat. Diese Prüfung der Konzentration ist zwingend erforderlich, da KCN sich unter Lufteinfluss verändert durch Einlagerung von Kohlendioxid und Wasser.

Der Einsatz handelsüblicher Lösungen ist diskutiert worden. Hierbei hat sich gezeigt, dass einige Lösungen geeignet waren deren Haltbarkeiten mitunter aber von den Angaben der Norm abweichen. Intensiv getestet wurde eine Kaliumcyanid-Lösung von 25 mg/l der Firma Kraft, wobei eine Haltbarkeit von mindestens 1 Monat festgestellt wurde.

Alternativ zur Pufferlösung (5.4.2) wurden weitere Pufferlösungen ausgetestet:

1. Citratpuffer nach Sørensen
(- 76,3 ml Lösung: 21,008 g Citronensäure-Monohydrat + 200 ml 1 N NaOH mit Wasser auf 1 l auffüllen
- 23,7 ml 0,1 N NaOH)
2. Kaliumhydrogenphthalat nach Clark und Lubs
(- 50 ml Lösung: 40,836 g Kaliumhydrogenphthalat mit Wasser auf 1 l auffüllen
- 35,45 ml 0,1 N NaOH)
3. Borat-Bernsteinsäure-Puffer nach Kolthoff
(- 57,5 ml Lösung: 5,9 g Bernsteinsäure mit Wasser auf 1 l auffüllen
- 42,5 ml Lösung: 19,1 g Borax mit Wasser auf 1 l auffüllen)
4. Phosphatpuffer nach Sørensen
(- 3,9 ml Lösung: 11,876 g Na₂HPO₄ mit Wasser auf 1 l auffüllen
- 96,1 ml Lösung: 9,078 g KH₂PO₄ mit Wasser auf 1 l auffüllen)
5. Puffer nach Boden-DIN Cyanid
(6 g NaOH in etwa 50 ml Wasser lösen (\cong 50 ml 3 mol/l NaOH),
11,8 g Bernsteinsäure zugeben und mit Wasser auf 100 ml auffüllen)
6. Glutarsäure-Puffer
(19,4 g NaOH in ca. 70 ml Wasser lösen, 39,6 g Glutarsäure zugeben, lösen, mit Wasser auf 100 ml auffüllen)
7. Kaliumhydrogenphthalatlösung 0,2 molar

Die eindeutig beste Pufferkapazität hat der Glutarsäure-Puffer. Da die Herstellung der Lösung aufgrund der mäßigen Löslichkeit aber nicht einfach ist, wurde der Einsatz wieder verworfen und durch den Zitronensäure-Puffer ersetzt.

Die Tensid-Lösungen sind teilweise nur schwer herstellbar (schlechte Löslichkeiten). Sie werden auch nur bei Ausblasapparaturen benötigt, die entgegen Bild 1 nicht mit Saugpumpen an Position 9 arbeiten sondern stattdessen die Luft mit Druck von Position 12 durch das System leiten. Bei Verwendung von Saugpumpen lässt sich beim Einsatz des Tensids häufig nicht der erforderliche Volumenstrom einstellen ohne dabei ein Übersäumen der Absorptionslösung im Absorptionsgefäß verhindern zu können. Durch das Übersäumen ergeben sich jedoch Verluste.

Alternativ zu den beschriebenen Tensid-Lösungen wurden verschiedene Alternativen getestet, z.B. Marlinat 242/70 (Alkoholethersulfat), Marlon PS65 (Paraffin Sulfonat), Marlazin L10 (Laurylaminethoxylat) und Pentadekafluoroktansäure, das wegen der Umweltrelevanz nicht eingesetzt werden sollte. Die übrigen Produkte eigneten sich nicht wegen zu starkem Schäumungsverhalten.

5.2 Chemikalien und deren ‚Wirkung‘ auf die Austreibung von Cyaniden**Allgemeine Wirkungsmechanismen**

Quecksilber(II)chlorid	Unterbinden der Entstehung von Schwefelwasserstoff durch Zersetzung von Sulfiden, Thiosulfaten oder Polysulfiden → Verminderung von Störungen
Cadmiumsulfat	Sulfidakzeptor
Zinn(II)-Verbindungen	<ul style="list-style-type: none"> - Schutz vor bakteriellen Umsetzungen - Reduktionsmittel - Verhindern einer Oxidation des Cyanids durch Chlor zu Cyanat bzw. Chlorcyanaten
Kupfer-salz	Verhindert die Freisetzung von Schwefelwasserstoff und Thiocyanat; daher erst Zusatz von Kupfersulfat vor Zusatz von Zinn(II)chlorid
Schwefelsäure / Salzsäure	Schwefelsäure führt zu Minderbefunden bei der Austreibung; Zusatz von Magnesium- oder Natriumchlorid verbessert Austreibung, da HCl entsteht, das den Dampfdruck des HCN im Kondensat stark erhöht und damit die Abtrennzeit verkürzt → alternativ Verwendung von HCl

Cyanid leicht freisetzbar

Zink-Staub	<ul style="list-style-type: none"> - Schnellere quantitative Zersetzung des Kupfer(I)cyanid-Komplexes - Zugabe erst spät, damit Nickelkomplexe bereits zersetzt sind und kein Ausfallen von Zinktetracyanonickelat
Zink-Ionen	Ausfällen der Eisencyanidkomplexe bzw. Schutz der Hexacyanoferrate gegen teilweise Zersetzung
Zinn(II)-chlorid	Vollständige Zersetzung des Nickelcyano-Komplexes
Cadmiumsulfat	Vermeidung der Abspaltung von Schwefelwasserstoff
Verfahren in Gegenwart von Kupferionen bei erhöhter Temperatur bzw. bei Siedetemperatur führt zur Zersetzung der Hexacyanoferrate, z.B. bei 80°C Zersetzung von 2% der Ferrate	

Cyanid gesamt

Kupfer(I)-salz	Verbesserung der Zersetzung der Hexacyanoferrate
Kupfer(II)-sulfat und Zinn(II)-chlorid	‚Produktion‘ der Kupfer(I)-Ionen bei gleichzeitigem Vorliegen von Zinn(II)-Ionen

5.3 Materialien und Geräte

Der Austreibungsschritt hat wesentlichen Einfluss auf die Qualität der Cyanidanalytik. Da im Zusammenhang mit der Erarbeitung der DIN 38405-7 umfangreiche Versuche zur Optimierung der Austreibapparatur vorgenommen wurden, wurden diese Ergebnisse nicht noch einmal verifiziert.

Für die photometrische Bestimmung ist ein Photometer einzusetzen, das eine Messung bei 605 nm ermöglicht.

6 Probenahme und Probenvorbehandlung

Zur Probenahme saubere Behälter aus Glas oder Polyethen einsetzen.

Da die Aufbewahrung von Cyanid-Standards in Polyethen-Flaschen über mehrere Monate gelang (ausgetestet bei der BAM), wurde die Möglichkeit der Verwendung von Materialien aus PE bei der Probenahme auch zugelassen.

Die nach den Vorgaben der Norm Punkt 4.6 stabilisierte Probe ist, gekühlt (2 °C bis 6 °C) und dunkel aufbewahrt, bis zu drei Tage haltbar. Versuche haben ergeben, dass sich je nach Matrix der Probe und Konzentration, die Cyanid-Gehalte nach 3 Tagen massiv verändern können, insbesondere die leicht freisetzbaren Cyanide.

7 Durchführung

7.1 Austreibung

Um optimale Wiederfindungen erreichen zu können, ist es wichtig,

- die Reihenfolge der Chemikalien unbedingt einzuhalten,
- die Apparatur schnell zu verschließen,
- den pH-Wert während der Austreibung insbesondere bei realen Proben zu beobachten (besonders wichtig bei leicht freisetzbarem Cyanid). Die vorgeschlagene Überwachung mittel Indikator funktioniert nicht bei allen Apparaturen und nicht bei allen realen Proben. Hier muss ggf. eine konventionelle pH-Messung in Parallelansätzen durchgeführt werden. Der Indikator wurde eingeführt, da während des Ausblasvorganges der pH-Wert ‚weglaufen‘ kann. Mitunter kann der Indikator eine Färbung der Adsorptionslösung verursachen, was aber keinen Einfluss auf die photometrische Bestimmung hat, da die Absorptionswellenlänge nicht mit der des Cyanidkomplexes zusammenfällt.

7.2 Photometrie

Die Entwicklung des Farbstoffes wurde ausgetestet. Sie ist abhängig von der Umgebungstemperatur. Um keine exakte Temperatur vorgeben zu müssen wurden im Normtext 2 Varianten angegeben. Bei 30°C liegt die optimale Messzeit zwischen 10 und 20 Minuten nach Zugabe des Färbereagens, bei 20°C zwischen 20 und 30 Minuten. Ermittelt wurde zusätzlich noch bei ca. 24°C Raumtemperatur ein Zeitintervall zwischen 15 und 25 Minuten.

Die Haltbarkeit des Färbereagens wurde getestet (siehe Tabelle).

Bestimmung der Haltbarkeit des Farbreagens (4.4.18)

Datum	Raumtemperatur	Eigenfärbung	Blindwert	Standard 1 mg/l
	°C	Ext.	Ext.	Ext.
26.07.2001	29	0,002	0,002	1,569
31.07.2001	31	0,003	0,001	1,373
07.08.2001	24	0,004	0,003	1,596
14.08.2001	24	0,004	0,001	1,46
29.08.2001	22	0,004	0,002	1,33
03.09.2001	22	0,004	0,003	1,46
24.09.2001	22	0,004	0,000	1,656

8 Ermittlung der Verfahrenskenndaten

8.1 Kalibrierung und Linearität

Für gesamt und leicht freisetzbare Cyanid wurden von verschiedenen Teilnehmern des Arbeitskreises Mehrpunktkalibrierungen mit 10 Punkten durchgeführt. Hierzu wurden verschiedene Konzentrationsbereiche an Bezugslösungen eingesetzt. Das Verfahren ist linear ab 0,005 mg/l bis 0,05 mg/l (siehe Beispielkalibrierkurve). Bei einigen Versuchen einiger AK-Mitgliedslabore hat sich gezeigt, dass auch in höheren Konzentrationsbereichen Linearität erzielt werden kann.

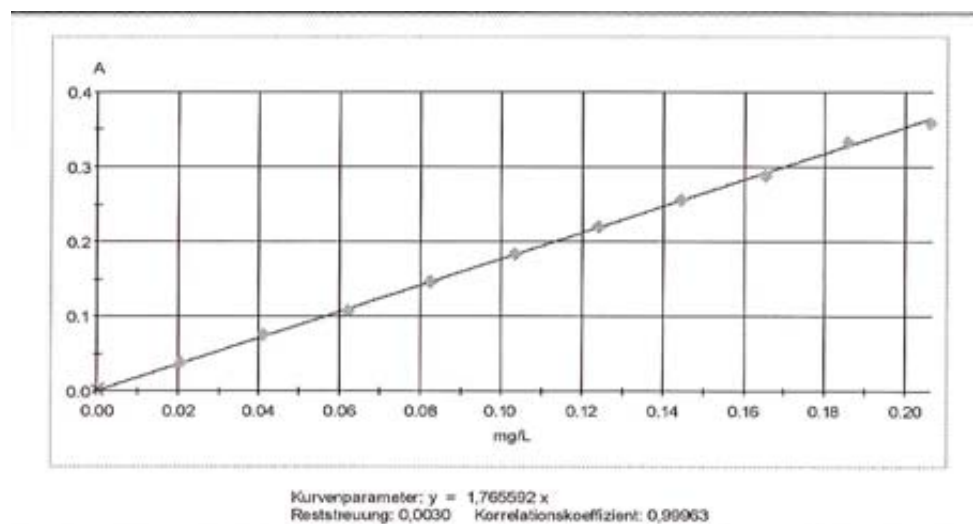


Bild : Kalibrierkurve zur Ermittlung des linearen Arbeitsbereichs, Konzentrationsangaben beziehen sich auf die Adsorptionslösung, d.h. der Bereich entspricht 0,005 bis 0,05 mg/l in der Probe

8.2 Bestimmungsgrenzen

Die Bestimmungsgrenze wurde nach DIN 32645 ermittelt. Nach Auswertung mit der Kalibriergeradenmethode ergibt sich eine gesicherte Bestimmungsgrenze von 0,01 mg/l. Bei Anwendung der Leerwertmethode konnte auch die untere Anwendungsgrenze von 0,005 mg/l (siehe nachfolgendes Beispiel eines Labors für Gesamtcyanid; Daten wurden ermittelt mit Programm QSM: Qualitätssicherung mit Statistischen Methoden, Version 3.02 von O. Hoffmann und G. Donnevert) statistisch abgesichert werden.

Beispiel:

AUS LINEARER KALIBRIERUNG :

Kalibrierfunktion : $y = 0.001132 + 7.02776 \cdot x$ (*)

Nachweisgrenze xNG:0.000501 [] p=95%, m=1

Erfassungsgrenze xEG:0.001002 []

Bestimmungsgrenze xBG: 0.002003 [] max. Fehler=25%, k=4

Nr.	Konzentration	Extinktionseinheiten bezogen auf die Konzentration	Extinktionseinheiten des Standards 0,0025 mg/l, da Blindwert nicht statistisch schwankt
1.	0.0052	0.0381	0.0197
2.	0.0103	0.0740	0.0195
3.	0.0155	0.1068	0.0226
4.	0.0206	0.1448	0.0177
5.	0.0258	0.1835	0.0190
6.	0.0309	0.2205	0.0201
7.	0.0361	0.2572	
8.	0.0413	0.2890	
9.	0.0464	0.3325	
10.	0.0516	0.3587	

9 Untersuchungen zur Richtigkeit

Im Zusammenhang mit der Entwicklung der Norm wurden die erzielten Ergebnisse sporadisch verglichen mit Ergebnissen, die nach DIN 38405-7 oder nach der alten Norm DIN 38405-13 ermittelt wurden. Hierbei konnten keine signifikanten Abweichungen festgestellt werden. Dies bestätigt auch der Ringversuch zur Norm, bei dem ein Teilnehmer nach der alten Norm DIN 38405-13 gearbeitet hat.

10 Untersuchungen zur Präzision

Aufgrund des Aufwandes des Verfahrens wurde auf die Untersuchung von Wiederholstandardabweichungen verzichtet. Die Festlegung auf einen Wiederfindungsbereich von > 90 %, dessen Erreichbarkeit in vielen Versuchen der AK-Teilnehmer bestätigt wurde, verdeutlicht die mögliche Präzision des Verfahrens.

Beispiel für leicht freisetzbare Cyanid für Grundwassermatrix:

Standard-Konzentration (mg/l)	Gemessener Wert (mg/l)	WFR (%)
0,02	0,0198	99
0,2	0,1979	98,95

Hierbei muss aber darauf hingewiesen werden, dass die Präzision von der manuellen Fähigkeiten des Anwenders/der Anwenderin abhängig ist.

11 Robustheit

Verschiedene Versuche haben gezeigt, dass das Verfahren abhängig ist von der Erfahrung des Anwenders und von folgenden Punkten enorm beeinflusst wird,

- dem eingestellten Luftdurchfluss während der Austreibung,
- dem pH-Wert während des Austreibschrittes,
- dem eingestellten pH-Wert während der Konservierung,
- der Matrix der Probe und damit möglichen Störungen des Verfahrens,
- der Kühlwassertemperatur (möglichst intensiv kühlen insbesondere bei der Bestimmung des CN gesamt, ggf. muss die Abhängigkeit von der Kühlerart und –länge bei der vorhandenen Apparatur festgestellt/überprüft werden)
- der Siedetemperatur (ein intensiver Rückfluss beim Kochen ist wichtig)

12 Verfahrenskenndaten aus Ringversuchen

12.1 Planung und Vorbereitung des externen Ringversuchs

Der Ringversuch wurde bereits 2007 durchgeführt. Es wurden nur von 6 Laboren Ergebnisse abgegeben. Ursprünglich hatten mehr Labore Interesse gezeigt. Bei der Herstellung der Proben sind Probleme aufgetreten, so dass die Proben anschließend nicht mehr die vorgesehenen Gehalte an leicht freisetzbarem Cyanid enthielten. Zusätzliche Probleme hatte die Probenverteilung gebracht, da bei einigen Teilnehmern die Proben erst nach Ablauf der vorgesehenen Analysenzeit eintrafen. Die eingegangenen Ergebnisse waren daher nicht auswertbar. Der Ringversuch musste wiederholt werden.

Es sollte durch Werbung weitere Labore für die Teilnahme gewonnen werden. Die Anzahl der Proben sollte auf 2 maximal 3 Proben begrenzt werden. Geplant waren 1 Oberflächenwasser mit Gehalt 0,035 mg/l Gesamtcyanid und 0,015 mg/l leicht freisetzbare Cyanid sowie ein Abwasser (Kläranlage) mit Gehalt 0,1 mg/l Gesamtcyanid und 0,2 mg/l leicht freisetzbare Cyanid.

Die Wiederholung des Ringversuches fand im März 2009 statt.

12.2 abschließender (externer) Ringversuch zum Verfahren DIN 38405-13

Als erstes wurde in einem 25-l-Kanister 24 l Probenwasser 1 (Oberflächenwasser aus der Ilmenau, steril filtriert) gefüllt. Es wurde 2-mal ein 10-l-Messkolben mit dem Probenwasser 1 befüllt und mit Hilfe eines Trichters in den Kanister gegossen. Anschließend wurde noch 2-mal ein 2-l-Kolben mit dem Probenwasser 1 befüllt und ebenfalls in den Kanister gegossen, sodass insgesamt ein Probenwasservolumen von 24 l in dem Kanister war. Mit dem Probenwasser 2 (Abwasser aus der Kläranlage Lüneburg, steril filtriert) wurde genauso verfahren.

Anschließend wurde in beide Kanister folgende Reagenzien in der angegebenen Reihenfolge hinzugegeben:

25ml (mit einer Vollpipette) 10molare Natronlauge (4.4.7 S.7 DIN 38405-13)
25ml (mit einer Vollpipette) Ascorbinsäure-Lösung (4.4.8 S.7 DIN 38405-13)
250ml (mit einem Messkolben) Zinksulfat-Lösung (4.4.10 S.7 DIN 38405-13)

Nach Zugabe der Reagenzien wurden die Kanister umgeschüttelt und auf einen Rührer gestellt. Beide Kanister standen 1 std. auf dem Rührer. Mit dem pH- Meter wurde dann der pH-Wert gemessen:

Probe 1:
pH-Wert= 10,93 bei 20,9°C

Probe 2:
pH-Wert= 10,54 bei 21,0°C

Nach der pH-Wert Überprüfung wurde in Probe 1 und Probe 2 Kaliumhexacyanoferrat-Lösung (4.4.11 S.7 DIN 38405-13) zugegeben:

Probe 1 mit Hilfe einer Bürette 8,40ml

Probe 2 mit Hilfe einer Bürette 8,00 ml und mit einer Vollpipette 40mL

Nach Zugabe der Kaliumhexacyanoferrat-Lösung (4.4.11 S.7 DIN 38405-13) wurden die Kanister ca. 1 Stunde auf den Magnetrührer gestellt.

Anschließend wurde in Probe 1 und Probe 2 Kaliumcyanid-Lösung (4.4.13 S.7 DIN 38405-13) zugegeben, von der Kaliumcyanid-Lösung wurde die genau Konzentration durch eine Titration bestimmt (Korrekturfaktor: 0,854913):

Probe 1 mit Hilfe einer Bürette 3,60ml

Probe 2 mit Hilfe einer Bürette 24,00 ml

Nach Zugabe der Kaliumcyanid-Lösung (4.4.13 S.7 DIN 38405-13) wurden die Kanister auf den Magnetrührer gestellt und nach ca. 1 h der pH-Wert gemessen:

Probe 1:
pH-Wert= 10,78 bei 21,2°C

Probe 2:
pH-Wert= 10,71 bei 21,0°C

Für die pH-Wert Messung wurde aus jedem Kanister insgesamt ca. 80 mL Probenwasser entnommen und nicht wieder hinzugefügt.

Nach der pH-Wert Überprüfung wurden die Probe 1 und Probe 2 in die jeweiligen Probenfläschchen abgefüllt. Anschließend wurden die Probenfläschchen in die Päckchen sortiert und verschickt.

- Die Auswertung der Datensätze und Ermittlung der Verfahrenskenndaten erfolgte entsprechend der DIN/ISO 5725-2 von Frau Dipl.-Ing. Gerhild Donnevert an der Fachhochschule Gießen-Friedberg (Wiesenstr. 14, 35390 Gießen, Tel: +49 641 309-2334, Fax: +49 641 309-2917, E-Mail: gerhild.donnevert@mni.fhggiessen.de). Die Ergebnisse der statistischen Auswertung sind zusammen mit den Verfahrenskenndaten (z. B.: Soll- und Istwerte, Wiederfindungsraten, Vergleichs- und Wiederholvariationskoeffizient, Ausreißereliminierung etc.) in den Tabellen des Anhang 2 wiedergegeben. Anhang 3 zeigt die Ergebnisse in der Form einer graphischen Darstellung.

Zusammenfassende Beurteilung der Ergebnisse:

Es wurden die in den Grafiken dargestellten Ergebnisse den Teilnehmern zuzuordnen. Es ist bekannt, dass die Cyanidanalytik viel Übung erfordert. Da davon ausgegangen werden kann, dass die Labore, die im AK mitarbeiten über diese Übung verfügen, wurden deren Ergebnisse untereinander verglichen. Dabei konnte festgestellt werden, dass hier nur die normalen statistischen Abweichungen vorliegen und die weiter abweichenden Datensätze Laboren zugeordnet werden können, die wahrscheinlich über wenig Erfahrungen mit der Cyanidanalytik verfügen.

Außerdem wurde festgestellt, dass die Werte des Labors, das nach der alten DIN analysiert hat, auch im Bereich **der statistischen Abweichungen** der Werte der Labore der AK-Mitglieder liegen.

Es wurde daher festgehalten, dass der Ringversuch **für den Bereich Abwasser mit den Konzentrationen für Gesamtcyanid von theoretisch 0,283 mg/l und leicht freisetzbarem Cyanid von 0,085 mg/l als annehmbar angesehen werden kann.**

Bei der dotierten Oberflächenwasserprobe muss es ein Problem bei der Herstellung der Probe gegeben haben, da der Anteil an leicht freisetzbarem Cyanid nicht wiedergefunden werden konnte. Dies bestätigt auch das Ergebnis des Labors, das nach der derzeit gültigen Norm (D14) gearbeitet hat. Alle Labore haben ein Ergebnis < Bestimmungsgrenze angegeben. Selbst die Labore, die als Bestimmungsgrenze 0,005 mg/l angegeben haben, was (siehe Kapitel 8.2) statistisch möglich ist, konnten kein leicht freisetzbares Cyanid detektieren, so dass die theoretisch vorhandenen 0,013 mg/l als < 0,005 mg/l bestimmt wurden. Wenn dieser Anteil Cyanid nicht mehr in der Probe vorhanden war, reduziert sich der Sollwert für Gesamtcyanid in der Probe auf 0,035 mg/l.

Würde man die Ergebnisse der 5 Ringversuchsteilnehmer als Ausreißer von der Auswertung des Ringversuches ausschließen können, die 150 - 250 % zum ursprünglich theoretisch vorhandenen Gehalt (0,048 mg/l) analysiert haben, ergäben sich wesentlich günstigere Werte für den Vergleichsvariationskoeffizienten bei gleicher guter Wiederfindungsrate bezogen auf Cyanid ohne den theoretischen Anteil des leicht freisetzbaren Cyanid. Dies würde dann auch eine Validierung für Gesamtcyanid in niedrigen Konzentrationsbereichen ermöglichen.

13 Messunsicherheit

Die bei der Anwendung dieser Norm erhaltenen Analysenergebnisse sind mit einer Messunsicherheit behaftet, die bei der Interpretation der Ergebnisse zu berücksichtigen ist. Für die Ermittlung der Messunsicherheit sind im „Leitfaden zur Abschätzung der Messunsicherheit aus Validierungsdaten“ (DEV A0-4) Verfahren beschrieben, die es erlauben, diese aus laborinternen Validierungsdaten, Routine-Qualitätssicherungsmaßnahmen (Range- bzw. Mittelwert-Regelkarten) sowie Validierungs- und Zulassungsringversuchen abzuschätzen. Die Messunsicherheit wird vorzugsweise als erweiterte Messunsicherheit angegeben. Dazu wird die ermittelte kombinierte Messunsicherheit – ausgedrückt als Standardabweichung oder Variationskoeffizient mit einem Erweiterungsfaktor von 2 multipliziert. Dies entspricht einem Vertrauensniveau von etwa 95%.

Die erweiterte Messunsicherheit kann – sofern noch keine geeigneten laborinternen Validierungsdaten vorliegen – auch durch Multiplikation des Vergleichsvariationskoeffizienten CV_R des Validierungsringversuchs mit dem Faktor 2 geschätzt werden. Die so abgeleitete erweiterte Messunsicherheit dient jedoch nur zur Orientierung. Sie kann die Abschätzung der eigenen Messunsicherheit aus laborinternen Daten nicht ersetzen. Die Messunsicherheit ist konzentrations- und matrixabhängig und im unteren Anwendungsbereich des Verfahrens am größten.

14 Auswertung

14.1 Auswertung der Messung

Die Massenkonzentration an Cyanid, ρ_A , in Milligramm je Liter, in der Messlösung (Absorptionslösung) aus der Bezugfunktion ermitteln. Alle Verdünnungsschritte der Absorptionslösung in der Berechnung berücksichtigen.

Die Cyanid-Massenkonzentration in der Probe, ρ_P , in Milligramm je Liter, nach Gleichung (1) berechnen und die Änderung des Probevolumens durch die zugegebenen Reagenzien (siehe 4.6 bzw. 5.6) und die Anreicherung in der Absorptionslösung (siehe 4.7 bzw. 5.7) berücksichtigen.

$$\rho_P = \rho_A \cdot \frac{1}{e} \cdot \frac{V_a}{V_{ap}} \quad (1)$$

Dabei ist

ρ_P die Massenkonzentration an Cyanid in der Probe, in Milligramm je Liter (mg/l);

ρ_A die aus der Bezugfunktion ermittelte Massenkonzentration an Cyanid, in Milligramm je Liter (mg/l);

V_a das Volumen der Absorptionslösung, in Milliliter (aus 4.7 bzw. 5.7) (25 ml);

V_{ap} das Volumen der nach 4.6 oder 5.6 behandelten Probe, die zur Abtrennung nach 4.7 oder 5.7 eingesetzt wird, in Milliliter (ml);

e der Korrekturfaktor (siehe Gleichung (2)).

$$e = \frac{V_c}{V_c + \sum V_i} \quad (2)$$

Dabei ist

e der Korrekturfaktor;

V_c das zur Konservierung nach 4.6 bzw. 5.6 vorgelegte Probenvolumen, in Milliliter (ml);

$\sum V_i$ die Summe der Volumina, der nach 4.6 bzw. 5.6 zugesetzten Reagenzien, in Milliliter (ml).

14.2 Angabe des Ergebnisses

Es werden gerundete Werte in mg/l, jedoch nicht mehr als zwei signifikante Stellen angegeben.

BEISPIEL: Cyanid, gesamt (CN) 0,15 mg/l.
Leicht freisetzbares Cyanid 0,01 mg/l.

15 Literatur

DIN 38405-7

Anhang 1 Teilnehmer am Ringversuch zur DIN 38405-13

1	LINEG	Grafschafter Straße 251 45443 Moers	
2	Thyssen Krupp Steel AG	Kaiser-Wilhelm-Str. 100 47166 Duisburg	
3	Leuphana Universität Lüneburg, FB Umweltwissenschaft	Scharnhorststr. 1 21332 Lüneburg	kein Ergebnis für Bewertung herangezogen, da Proben selbst hergestellt
4	LANUV, Labor Herten	Gartenstraße 27 45699 Herten	
5	LANUV, Labor Minden	Büntestr. 1 32427 Minden	
6	LANUV, Labor Bonn	Godesberger Allee 136 53175 Bonn	
7	SGS Institut Fresenius GmbH, Labor Herten	Am Technologiepark 10 45699 Herten	
8	Ruhrverband Kooperationslabor EG/LV/RV	Kronprinzenstr. 27 45128 Essen	nach Besichtigung des Labors wurden Ergebnisse nicht berücksichtigt und als Ausreißer eingestuft
9	Solvay Chemicals GmbH	Ludwigstr. 10 47495 Rheinberg	Analytik erfolgte nach der ‚alten‘ D13 und nicht nach Normentwurf
10	NLWKN, Betriebsstelle Hannover-Hildesheim	An der Scharlake 39 31135 Hildesheim	
11	Stadtentwässerungsbetrieb Düsseldorf	Chemisch-Biologische Laboratorien 40200 Düsseldorf	
12	Zweckverband Landeswasserversorgung, Betriebs- und Forschungslaboratorium	Postfach 1257 89123 Langenau	
13	voestalpine Stahl GmbH	voestalpine-Str. 3, BG 03 4020 Linz Austria	
14	AQS Baden-Württemberg Institut für Siedlungswasserbau	Wassergüte- und Abfallwirtschaft der Universität Stuttgart, Abteilung Hydrochemie Bandtäle 2 70569 Stuttgart	
15	Team Umweltanalytik GmbH	Georgswalder Str. 4 02730 Ebersbach	
16	Erftverband	Am Erftverband 6 50126 Bergheim	
17	Stadtentwässerungsbetriebe Köln	Abwasserinstitut Egonstraße 51061 Köln	
18	Landeshauptstadt Stuttgart Tiefbauamt	Eigenbetrieb Stadtentwässerung Zentrallabor Aldinger Str. 212 70378 Stuttgart	

19 BRW
Bergisch-Rheinischer
Wasserverband

Düsselberger Straße 2
42781 Haan

20 Umweltbundesamt

FG III 3.4
Schichauweg 58
12307 Berlin

Probleme mit Analytik von leicht
freisetzbarem Cyanid, daher
keine Berücksichtigung dieser
Werte

Anhang 2 Tabellarische Darstellung der Ergebnisse des Ringversuchs

Ringversuch zur Validierung von DIN 38405-13 „Bestimmung von Cyaniden“

Verfahrenskenndaten nach DIN/ISO 5725-2

Probe	Parameter	l	n	n _{AP}	\bar{x}	x _{soll}	η	s _r	CV _r	s _R	CV _R
1	Gesamtcyanid	17	42	0,0	0,047	0,047	100,2	0,0053	11,3	0,0261	55,5
	Gesamtcyani	16	42	4,5	0,262	0,283	92,6	0,0151	5,8	0,0348	13,3
2	leicht freisetzbares Cyanid	15	38	7,3	0,089	0,085	104,1	0,0062	7,0	0,0244	27,6

Probe 1 = dotiertes Oberflächenwasser

Probe 2 = dotiertes Abwasser

Legende:

- l Anzahl der Laboratorien nach Ausreißereliminierung
- n Anzahl der Analyseergebnisse nach Ausreißereliminierung
- n_{AP} Ausreißeranteil in %
- \bar{x} Gesamtmittelwert aller ausreißerfreien Analysenwerte im Ringversuch in mg/l
- x_{soll} Sollwert in mg/l
- η Wiederfindungsrate in %
- s_r Wiederholstandardabweichung in mg/l
- CV_r Wiederholvariationskoeffizient in %
- s_R Vergleichsstandardabweichung in mg/l
- CV_R Vergleichsvariationskoeffizient in %

Anhang 3 Graphische Darstellung der Ergebnisse des Ringversuchs

Graphische Darstellung der Ergebnisse des Ringversuchs zur Validierung von DIN 38405-13 „Bestimmung von Cyaniden“

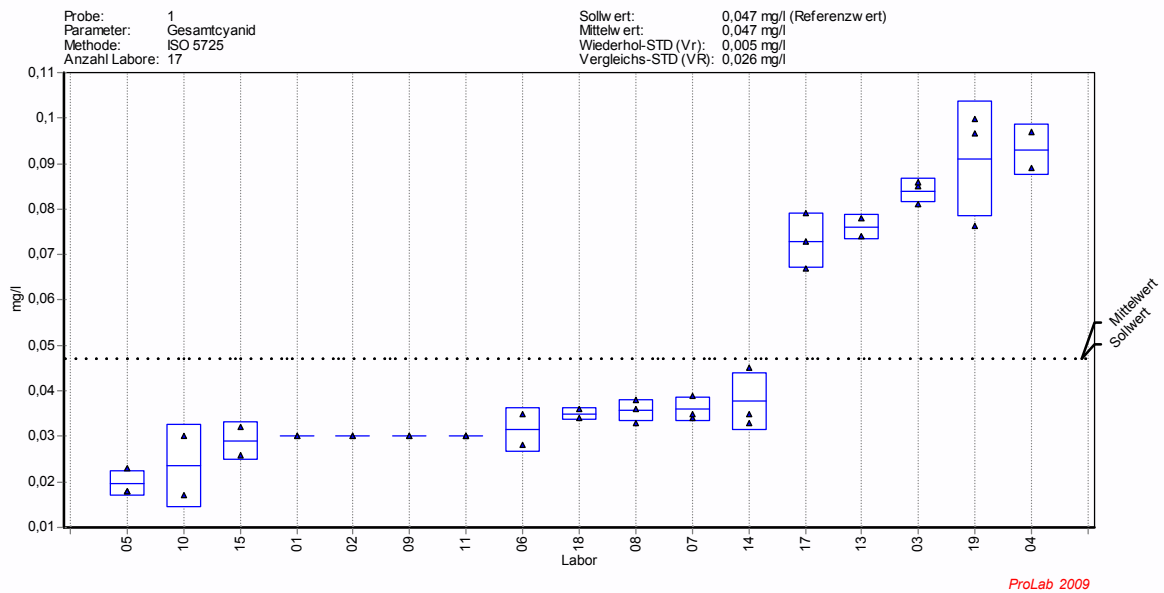


Bild 1: Gesamtcyanid, Probe 1 (Oberflächenwasser)

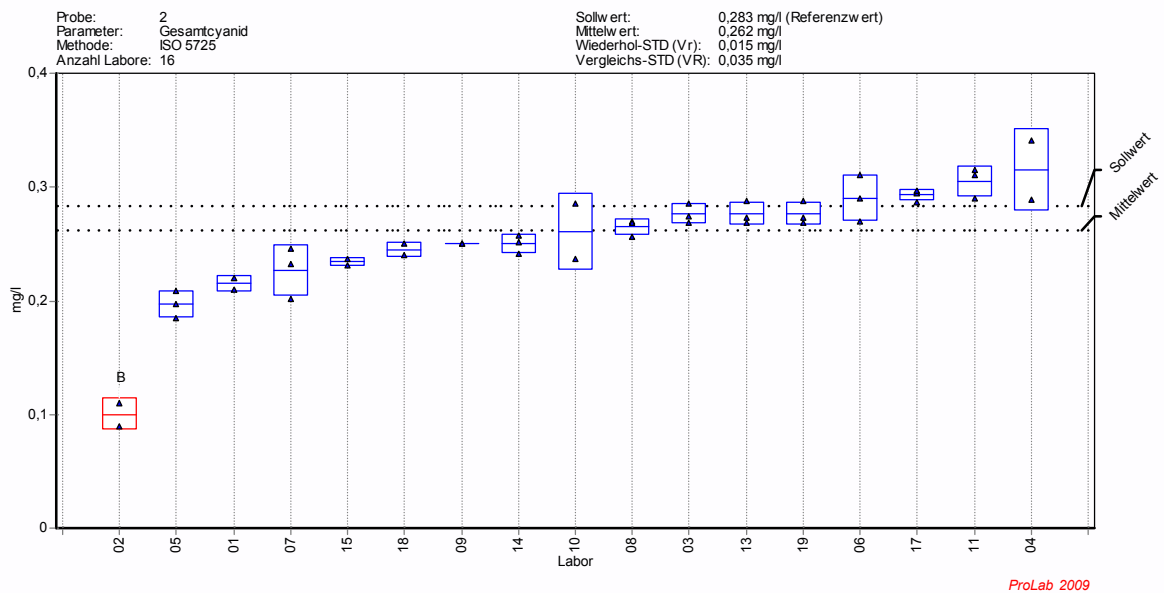


Bild 2: Gesamtcyanid, Probe 2 (Abwasser)

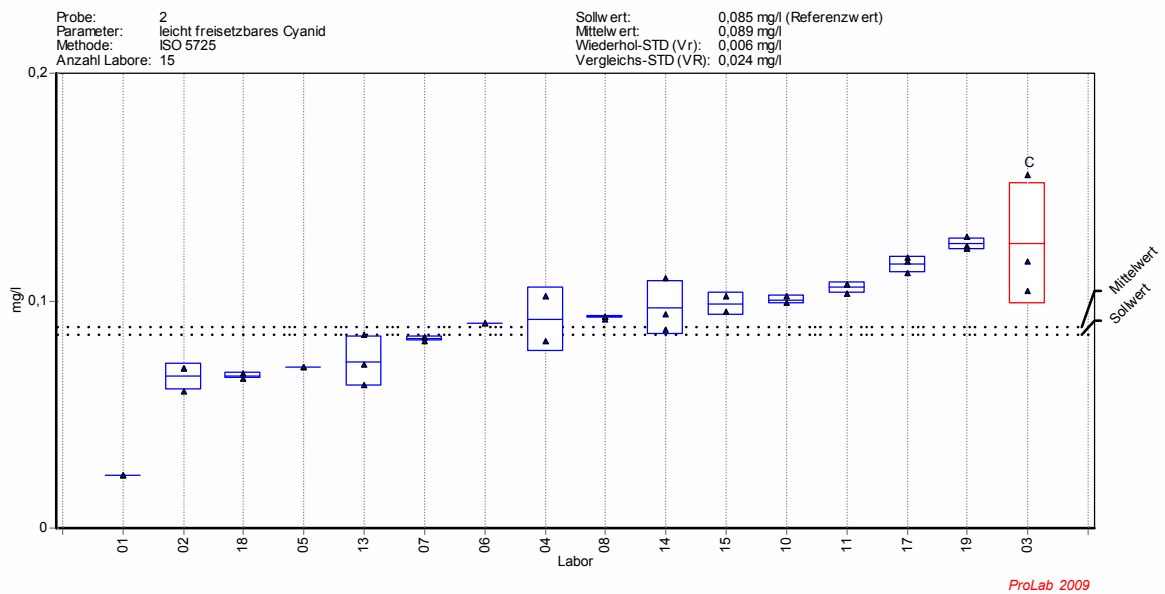


Bild 3: Leicht freisetzbare Cyanid, Probe 2 (Abwasser)

Erläuterung:

In den Graphiken werden zwei Arten von Ausreißern unterschieden (rot eingezeichnet und mit entsprechendem Buchstaben gekennzeichnet):

Ausreißer Typ B wegen stark abweichendem Labormittelwert

Ausreißer Typ C wegen deutlich größerer Laborstandardabweichung