

**DIN 38405 – 7: Bestimmung von Cyaniden in gering belastetem Wasser mit der Ionenchromatographie oder potentiometrischen Titration**

**Basisvalidierung genormter Verfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung**

**Validierungsdokument**

**Gemäß DEV A0-2 Verfahrensentwicklung, Validierung und Qualitätssicherung in der Routine.  
DEV – 44. Lieferung 1999**

**Version 2: 11.09.2001**

Version 1: 29.08.2000 wurde durch den DIN NAW I 3 am 03.11.2000 (91. Sitzung) akzeptiert. Version 2 berücksichtigt die Erfahrungen und Ergebnisse aus einem Trinkwasserringversuch der im Februar 2001 durchgeführt wurde.

## Inhaltsverzeichnis

<b><u>0</u></b>	<b><u>Allgemeine Angaben</u></b> .....	<b>4</b>
<b>0.1</b>	<b>Daten zur Erarbeitung des Verfahrens</b> .....	<b>4</b>
0.1.1	Beginn und Ende der Bearbeitung .....	4
0.1.2	Obmann und stellvertretender Obmann .....	4
0.1.3	Listen der aktiven und ehemaligen Arbeitskreismitglieder.....	4
<b>1.</b>	<b>Anwendungsbereich</b> .....	<b>5</b>
<b>1.1</b>	<b>Bestimmung von Gesamtcyanid und leicht freisetzbarem Cyanid</b> .....	<b>6</b>
<b>1.2</b>	<b>Von der Norm erfaßte, teilweise erfaßbare und nicht erfaßbare Parameter</b> .....	<b>6</b>
1.2.1	Gesamtcyanid .....	6
1.2.2	Leicht freisetzbares Cyanid .....	6
<b>1.3</b>	<b>Arbeitsbereich</b> .....	<b>6</b>
1.3.1	Geprüfte Matrices .....	7
1.3.2	Geprüfter Arbeitsbereich .....	7
1.3.3.	Selektivität des Verfahrens .....	7
1.3.4	Spezifität des Verfahrens .....	7
1.3.5	Mögliche Erweiterungen des Verfahrens .....	7
<b><u>2.</u></b>	<b><u>Störungen</u></b> .....	<b>8</b>
<b>2.1</b>	<b>Allgemeines</b> .....	<b>8</b>
<b>2.2</b>	<b>Allgemeine Störung</b> .....	<b>8</b>
<b>2.3</b>	<b>Störung des Abtrennverfahrens</b> .....	<b>8</b>
<b>2.4</b>	<b>Ausschluß von Störungen</b> .....	<b>10</b>
2.3.1	Untersuchungen zu Störungen der Detektionsverfahren.....	11
<b><u>3.</u></b>	<b><u>Chemikalien / Geräte</u></b> .....	<b>12</b>
<b>3.1</b>	<b>Chemikalien</b> .....	<b>12</b>
3.1.1	Zum Einsatz von gesundheits- und umweltgefährdenden Stoffen .....	12
3.1.2	Weitere Substanzen für die Durchführung der DIN 38405 – D 13/D 14 .....	14
3.1.3	Blindwerte .....	15
3.1.4	Blindwertschwankungen .....	15
3.1.5	Spezielle Reinigungsverfahren.....	15
3.1.6	Häufig auftretende Kontaminationen / Hinweise zur Vermeidung .....	15
3.1.7	Haltbarkeit der Chemikalien .....	16
3.1.8	Referenzmaterialien.....	16
<b>3.2</b>	<b>Betrieb und Stabilität der Geräteparameter</b> .....	<b>16</b>
3.2.1	Apparatur zum Austreiben der Cyanide und deren Prozeßparameter .....	16
3.2.2.	Eignung der Detektionsverfahren .....	17
<b><u>4.</u></b>	<b><u>Proben / Probenaufbereitung</u></b> .....	<b>23</b>
<b>4.1</b>	<b>Hinweise zur Probenahme</b> .....	<b>23</b>
<b>4.2</b>	<b>Konservierung</b> .....	<b>23</b>
4.2.1	Konservierung der Probe.....	23
4.2.2	Konservierung des Cyanids in der Absorptionslösung.....	23
<b>4.3</b>	<b>Probenaufbereitung</b> .....	<b>24</b>
<b><u>5.</u></b>	<b><u>Kalibrierung</u></b> .....	<b>24</b>
<b>5.1</b>	<b>Art der Kalibrierung der IC</b> .....	<b>24</b>
<b>5.2</b>	<b>Verwendete Referenz- / Kontroll- / Kalibriersubstanzen für die IC</b> .....	<b>24</b>

<b>5.3</b>	<b>Kalibrierter Arbeitsbereich für die IC .....</b>	<b>24</b>
<b>5.4</b>	<b>Präzision bei unterschiedlichen Arbeitsbereichen.....</b>	<b>24</b>
<b>6.</b>	<b><u>Untersuchungen zur Richtigkeit.....</u></b>	<b>25</b>
<b>6.1</b>	<b>Verwendete Referenzmaterialien.....</b>	<b>25</b>
<b>6.2</b>	<b>Blindwerte .....</b>	<b>25</b>
<b>6.3</b>	<b>Abweichung vom Sollwert bei unterschiedlichen Konzentrationen.....</b>	<b>25</b>
6.3.1	Ergebnisse zur Richtigkeit aus der Methodenentwicklung.....	25
6.3.2	Ergebnisse zur Richtigkeit aus dem Ringversuch.....	26
<b>7.</b>	<b><u>Untersuchungen zur Wiederfindung und Präzision .....</u></b>	<b>26</b>
<b>7.1</b>	<b>Eingesetzte Matrices .....</b>	<b>26</b>
<b>7.2</b>	<b>Höhe und Schwankungen der Wiederfindungen.....</b>	<b>27</b>
<b>8.</b>	<b><u>Probleme bei der Probenuntersuchung / Testdurchführung / Ergebnisse.....</u></b>	<b>27</b>
<b>8.1</b>	<b>Probleme .....</b>	<b>28</b>
<b>8.2</b>	<b>Testdurchführung.....</b>	<b>28</b>
<b>8.3</b>	<b>Ergebnisse.....</b>	<b>28</b>
<b>9.1</b>	<b>Analysierte Parameter.....</b>	<b>29</b>
<b>9.2</b>	<b>Verwendete Referenzmaterialien.....</b>	<b>29</b>
<b>9.3</b>	<b>Untersuchte Konzentrationsniveaus .....</b>	<b>29</b>
<b>9.4</b>	<b>Untersuchte Matrices .....</b>	<b>31</b>
	Nicht bestimmt.....	31
	Nicht bestimmt.....	31
	Nicht bestimmt.....	32
<b>9.5</b>	<b>Zahl der teilnehmenden Labors .....</b>	<b>32</b>
<b>9.6</b>	<b>Ausreißerquote .....</b>	<b>33</b>
<b>9.7</b>	<b>Wiederholvariationskoeffizient (<math>V_I</math>).....</b>	<b>33</b>
<b>9.8</b>	<b>Vergleichsvariationskoeffizient (<math>V_R</math>).....</b>	<b>33</b>
<b>9.9</b>	<b>Nachweis- und Bestimmungsgrenze .....</b>	<b>34</b>
9.9.1	$X_{NG}$ und $X_{BG}$ nach der indirekten Methode für das analytische Grundverfahren IC.....	34
9.9.2	$X_{NG}$ und $X_{BG}$ nach der direkten Methode über das Gesamtverfahren Gesamtcyanid .....	35
9.9.2	$X_{NG}$ und $X_{BG}$ nach der direkten Methode über das Gesamtverfahren Gesamtcyanid bei Einsatz der Mikrokapillardestillation .....	36
<b>9.10</b>	<b>Vergleich mit Ergebnissen anderer Verfahren.....</b>	<b>36</b>
9.10.1	Ringversuch 1980 Ruhrverband Essen.....	37
9.10.2	Ringversuch 1996, VKI, Dänemark.....	37
9.10.3	Ringversuch 2001, Landesinstitut für den Öffentl. Gesundheitsdienst NRW, Münster.....	37
	<b>Zitierte Unterlagen.....</b>	<b>37</b>

## **0      Allgemeine Angaben**

### **0.1      **Daten zur Erarbeitung des Verfahrens****

#### **0.1.1    Beginn und Ende der Bearbeitung**

Die Norm wurde im Auftrag des DIN NAW I 3 seit dem 07.12.1992 durch den AK1.12 "Ionenchromatographische Verfahren" (DIN NAW I 3 UA 1.12) in einem ad hoc Arbeitskreis bearbeitet.

Die Vorlage zum Normentwurf wurde zur 82. Sitzung des NAW I 3 am 26./27.03.1998 vorgelegt und zum Normentwurf DIN 38413-8 verabschiedet.

1998 wurde ein Gesamtcyanid-Ringversuch auf der Basis eines Manuskripts des Normungsarbeitskreises mit acht Teilnehmern durchgeführt. Ein zweiter Ringversuch wurde im Dezember 1999 auf der Basis des mit Korrekturen versehenen Normentwurfes DIN 38405-7 mit 22 Teilnehmern durchgeführt. Der Normentwurf wurde am 03.11.2000 auf der 91. Sitzung des NAW I 3 zur Norm verabschiedet. Berücksichtigt wurden dabei die Ergebnisse der Einspruchsberatung zum Normentwurf, die technischen Erfahrungen aus dem Ringversuch vom Dezember 1999 sowie die statistischen Ringversuchsergebnisse.

Die Veröffentlichung der Norm wurde zurückgestellt, weil zuvor die Anwendbarkeit der Methode für die Zwecke der Trinkwasserverordnung im Konzentrationsbereich 30 µg/l CN durch einen weiteren Ringversuch geprüft werden sollte. Dieser Ringversuch wurde auf der Basis "Manuskript Norm, Stand 3.11.2000" im Februar 2001 mit 13 Teilnehmern durchgeführt.

#### **0.1.2    Obmann und stellvertretender Obmann**

Obmann: Franz Schmitz

Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie

Dezernat U 2

Postfach 3209

D-65022 Wiesbaden

Stellvertretender Obmann: N.N.

#### **0.1.3    Listen der aktiven und ehemaligen Arbeitskreismitglieder**

##### **0.1.3.1    Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter**

###### **Herr Hesse**

Emschergenossenschaft

Kronprinzenstraße 24

45128 Essen

###### **Herr May**

Staatliches Umweltamt Minden

Büntestraße 1

32427 Minden

###### **Frau Dr. Schäfer**

Staatliches Umweltamt Düsseldorf

Schanzenstraße 90

40549 Düsseldorf

**Herr Zimmermann**

Deutsche Metrohm GmbH  
In den Birken 3  
70772 Filderstadt

**Herr Aschenbrenner**

RWE Energie AG Hauptlabor  
Kraftwerk Goldenberg  
Postfach 8902  
50344 Hürth

ständiger Gast:

**Herr Dr. Giesselmann**  
Gravenbrucher Straße 17  
63150 Heusenstamm

zur Kenntnisnahme:

Frau Dr. S. Schmidt  
Morsbroicher Straße 40  
51375 Leverkusen

zur Kenntnisnahme:

Herrn Dr. Dirk Anwand  
GdCh  
Varrentrappstraße 40-42  
60486 Frankfurt am Main

nachrichtlich

DIN NAW  
Frau Sandner  
Burggrafenstraße 6  
10787 Berlin

## 0.1.3.2 ehemalige Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter

- Herr Bortlitz, Emschergenossenschaft Essen
- Herr Ober-Ing. Dietz, Essen, DIN NAW I 3
- Herr Dr. Großmann, Rheinisch Westfälischer TÜV, Essen
- Frau Dr. Hädecke, Staatliches Umweltamt Herten
- Herr Hennecke, RWE Hürth
- Herr Dr. Kunze, Rheinisch Westfälischer TÜV, Essen
- Herr Middeke, Ruhrverband Essen
- Frau Rebbe, Emschergenossenschaft Essen
- Frau Dr. Raudschus, Staatliches Umweltamt Lippstadt
- Herr Dr. Steiner, SEWA GmbH Essen
- Frau Dr. Will, Staatliches Umweltamt Herten

**1. Anwendungsbereich**

Die erfaßten Cyanide sind identisch mit denen gemäß der Normen DIN 38405 - D 13/D 14; der untere Anwendungsbereich wurde hingegen für CN-Konzentrationen ab 10 µg/l erweitert. Gegenüber der DIN 38405 - D 14 wurde der Anwendungsbereich der Norm auf gering belastete und gereinigte Wässer erweitert. Stark belastete Abwässer sind nach DIN 38405 - D 13 zu bestimmen.

Das Gesamtcyanid-Verfahren nach DIN 38405 - D 7 erlaubt die Bestimmung von Verbindungen, die CN sowohl in schwach als auch in stark komplexgebundener Form enthalten, sowie organischen Verbindungen die unter den Bedingungen des Verfahrens Cyanid abspalten.

Nach [Mertens] werden dabei Verbindungen erfaßt, die bei Umweltbedingungen von pH 4 bis 10, Tageslicht, Temperaturen bis 40 °C, Einwirkung von Sauerstoff und Kohlenstoffdioxid Cyanid oder Cyanwasserstoff bilden können. Die in 1.2.1.3 und 1.2.2.3 genannten Verbindungen sollen mit der Methode nicht erfaßt werden, weil diese unter den zuvor genannten Umweltbedingungen keinen Cyanwasserstoff bilden.

Das Verfahren zur Bestimmung des leicht freisetzbaren Cyanids ist definiert über den pH-Wert und die Temperatur in der Abtrennapparatur. Nach [Mertens] werden Schwermetallcyanide vollständig erfaßt, mit Ausnahme der Co- und Fe-Cyanide, deren Bestimmung ist nicht erwünscht, weil diese unter den üblichen technischen Bedingungen nicht durch Chlor zerstörbar sind.

## **1.1 Bestimmung von Gesamtcyanid und leicht freisetzbarem Cyanid**

Die Methode erlaubt die Bestimmung von Cyaniden nach Zersetzung und Abtrennung in gering belasteten Wässern (z.B. Trinkwasser, Oberflächenwasser, gereinigtes Abwasser). Die Bestimmung des Cyanids erfolgt wahlweise mit der Ionenchromatographie und amperometrischer Detektion oder mit der potentiometrischen Titration. Die Anwendbarkeit des Verfahrens wurde im Rahmen der Verfahrensentwicklung exemplarisch für ausgewählte Trinkwässer, Oberflächenwässer und gereinigte Abwässer (kommunale und industrielle) geprüft. Die Auswertung der Ringversuche aus 1998, vom Dezember 1999 und Februar 2001 erbrachte den Nachweis, daß die Methode in verschiedenen Laboratorien praktikabel ist.

## **1.2 Von der Norm erfaßte, teilweise erfaßbare und nicht erfaßbare Parameter**

### **1.2.1 Gesamtcyanid**

#### 1.2.1.1 Erfaßbare Cyanide

Erfaßt werden alle komplexen Cyanide und Cyangruppen enthaltenden anorganischen und organischen Verbindungen, die unter den Bedingungen dieses Verfahrens Cyanwasserstoff abspalten, z. B. Cyanhydrine.

#### 1.2.1.2 Teilweise erfaßbare Cyanide

Komplex gebundenes Cobaltcyanid wird bei diesem Verfahren je nach Konzentration nur zu etwa 5 % bis 15 % zersetzt.

#### 1.2.1.3 Nicht erfaßbare Cyanide

Einfache Nitrile (R-CN), wie Acetonitril und Benzonitril sowie Cyanat-Ionen (OCN<sup>-</sup>), Thiocyanat-Ionen (SCN<sup>-</sup>) und Chlorcyan (ClCN) werden nicht erfaßt.

### **1.2.2 Leicht freisetzbares Cyanid**

#### 1.2.2.1 Erfaßbare Cyanide

Erfaßt werden alle Verbindungen, die Cyangruppen enthalten und bei Raumtemperatur und einem pH-Wert von 4,0 Cyanwasserstoff abspalten. Dazu gehören unter anderem die einfachen Cyanide der Alkali- und Erdalkalimetalle.

#### 1.2.2.2 Teilweise erfaßbare Cyanide

Teilweise erfaßt werden Prusside.

#### 1.2.2.3 Nicht erfaßbare Cyanide

Nicht erfaßt werden die komplex gebundenen Eisen- und Cobaltcyanide und die in 1.2.1.3 genannten Verbindungen.

## **1.3 Arbeitsbereich**

Das Verfahren erlaubt die Bestimmung der in 1.2 dieses Dokuments genannten Cyanide im Bereich von 0,01 mg/l bis 10 mg/l CN.

### 1.3.1 Geprüfte Matrices

Im Rahmen der Verfahrensentwicklung wurde die Anwendung der Methode durch eine arbeitskreisinterne Vergleichsmessung sowie durch Ringversuche für folgende Matrices geprüft:

- Oberflächenwasser
- Trinkwasser
- Abwässer, kommunaler Herkunft
- Abwässer, industrieller Herkunft.

### 1.3.2 Geprüfter Arbeitsbereich

Im Rahmen einer AK internen Vergleichsmessung in 1996 wurde der Bereich 20 µg/l bis 60 µg/l Gesamtcyanid über das Gesamtverfahren mittels Mikrokapillardestillation und Detektion mittels IC geprüft.

In drei Ringversuchen wurden die Bereiche 25 µg/l, 35 µg/l, 130 µg/l, 200 mg/l und 1600 µg/l CN für Gesamtcyanid sowie 105 µg/l, 120 µg/l und 380 µg/l CN für leicht freisetzbares Cyanid, jeweils über das Gesamtverfahren, geprüft. Die CN-Bestimmung erfolgte mittels IC und potentiometrischer Titration. Die Eignung der CN-Bestimmungsverfahren für den Anwendungsbereich wurde separat geprüft (Ergebnisse siehe 3.2.2, Tabelle 7).

### 1.3.3. Selektivität des Verfahrens

Das Verfahren stellt sicher, daß gelöste oder an Partikeln gebundene, freie oder komplexgebundene Cyanide in der Gesamtprobe erfaßt werden. Ausgenommen davon sind die in 1.2 dieses Dokuments beziehungsweise Abschnitt 3 der Norm genannten Verbindungen sowie komplex gebundenes Kobaltcyanid, welches aufgrund seines sehr stabilen Komplexes, nur teilweise erfaßt wird.

#### 1.3.3.1 Gesamtcyanid:

Cyanide werden in Gegenwart von  $\text{Cu}^{1+}$  mit Salzsäure bei Siedetemperatur zersetzt. Der entstehende Cyanwasserstoff wird abgetrennt und in Natriumhydroxid-Lösung absorbiert.

#### 1.3.3.2 Leicht freisetzbares Cyanid:

Freie Cyanide werden bei pH 4 und Raumtemperatur als Cyanwasserstoff abgetrennt und in Natriumhydroxid-Lösung absorbiert.

### 1.3.4 Spezifität des Verfahrens

Das Verfahren erlaubt die spezifische Bestimmung von Cyaniden nach Zersetzung und Abtrennung mit der Ionenchromatographie und amperometrischer Detektion beziehungsweise mit der Titration mit Silber-Ionen. Zu möglichen Störungen des Zersetzungs- und Abtrennverfahrens beziehungsweise der CN-Titration bei Anwesenheit von Sulfid-Ionen siehe Abschnitt 2 dieses Dokuments.

### 1.3.5 Mögliche Erweiterungen des Verfahrens

Die Methode wurde ursprünglich für die Bestimmung von Cyaniden ab 50 µg/l nach vorheriger Anreicherung um den Faktor 4 bzw. 8 (Vorlage von 100 ml bzw. 200 ml Probe, Überführen des absorbierten CN in einen 25-ml-Kolben) konzipiert. Im Rahmen der Vergleichsmessung wurden die Arbeitsbereiche 20 µg/l und 30 µg/l CN (Gesamtcyanid) mit der Mikrokapillardestillation erfolgreich geprüft. In einem Ringversuch 2001 konnte dann gezeigt werden, daß (z.B. bei Einsatz von 200 ml Probe und Absorption des ausgetriebenen Cyanids in 25 ml Natronlauge) das Verfahren ab Gehalten von 10 µg/l CN in der Analysenprobe angewendet werden kann (siehe auch 9)

Die Beschränkung des oberen Arbeitsbereiches auf 10 mg/l CN ergibt sich aus der endlichen Absorptionskapazität der Natriumhydroxidlösung im Absorptionsgefäß. Proben mit CN-Konzentrationen > 10 mg/l können nach Verdünnen nach dieser Methode untersucht werden.

## **2. Störungen**

### **2.1 Allgemeines**

Gegenüber der photometrischen Bestimmung haben die IC und die potentiometrische Titration den Vorteil, daß Störungen durch Begleitstoffe im Chromatogramm beziehungsweise in der Titrationskurve leicht erkannt werden können.

Die genormten CN-Verfahren DIN 38405 – D 13/D 14 enthalten deshalb umfangreiche Listen störender Substanzen. Beiden Verfahren kann jedoch nicht eindeutig entnommen werden, welche der aufgelisteten Störungen im Hinblick auf das Zersetzung- und Abtrennverfahren und welche Stoffe im Hinblick auf das (photometrische) CN-Bestimmungsverfahren zu berücksichtigen sind. DIN 38405 – D 13 listet Stoffe auf, die das Zersetzung- und Abtrennverfahren stören, DIN 38405 – D 14 listet (zum Teil auch in DIN 38405 - D 13 genannte, identische) Stoffe auf, die das photometrische CN-Bestimmungsverfahren stören.

Im ad hoc Arbeitskreis Cyanid wurden deshalb umfangreiche Untersuchungen zu Störungen:

- allgemeiner Art
- des Zersetzung- und Abtrennverfahren und
- der CN-Bestimmungsverfahren mit IC beziehungsweise mit potentiometrischer Titration.

durchgeführt. Ergebnisse dazu siehe Tabellen 1 bis 3.

Die Norm enthält aus diesen Gründen separate Angaben zu Störungen in den Abschnitten 4.3 und 5.3 zum Zersetzung- und Abtrennverfahren sowie in den Abschnitten 6.2 und 7.2 zu den CN-Bestimmungsverfahren mit der IC beziehungsweise mittels potentiometrischer Titration.

### **2.2 Allgemeine Störung**

Oxidationsmittel (z.B. Chlor) zerstören CN im alkalischen Milieu. Bei Anwesenheit von Oxidationsmitteln müssen diese bereits bei der Probenahme mit  $\text{SnCl}_2$  beseitigt werden.

Kohlenstoffdioxid aus der Luft wird in der Absorptionslösung absorbiert, dadurch drohen Verluste an CN. Aus diesem Grunde wird die Luft vor dem Eintritt in die Apparatur durch eine Waschflasche, gefüllt mit Natriumhydroxid-Lösung, geleitet (außerdem werden Störsubstanzen aus der Laborluft beseitigt). Kohlenstoffdioxid, gebildet aus dem in der Probe gelöstem Carbonat führt zu derselben Störung. Analysenproben mit Carbonat-Gehalten über 1000 mg/l können deshalb mit dieser Methode nicht untersucht werden. Durch Zugabe eines Indikators mit einem Umschlag bei pH 9,5 in beiden Waschflaschen kann die Wirksamkeit der Natriumhydroxid-Lösung überwacht werden.

### **2.3 Störung des Abtrennverfahrens**

Das Abtrennverfahren wird durch Sulfid-Gehalte über 10 mg/l gestört (siehe Tabelle 1).

Die Untersuchungsergebnisse in Tabelle 1, Nr. 1 bis 6 zeigen keine Störung des Abtrennverfahrens durch Sulfide (bis 10 mg/l Sulfid) auf den CN-Niveaus 0,5 mg/l und 1 mg/l CN.

Untersuchungen auf dem Niveau 0,1 mg/l CN (siehe Tabelle 1, Nr. 7 bis 11) zeigen durchschnittliche Wiederfindungsraten von etwa 80 %. Die Ursachen für die systematischen CN-Unterbefunde zum

Zeitpunkt der Untersuchungen konnten nicht aufgeklärt werden. Der Einfluß durch das Sulfid konnte ausgeschlossen werden, weil die CN-Wiederfindung aus einer Probe ohne Sulfid-Zusatz ebenfalls lediglich 80 % aufwies (siehe Tabelle 1, Nr. 7).

Die Limitierung des Sulfids in der Norm auf maximal 10 mg/l erfolgte aufgrund der Minderbefunde in einer 1 mg/l CN-Lösung, aufgestockt mit 50 mg/l Sulfid (siehe Tabelle 1, Nr. 6). Störungen durch Sulfidkonzentration zwischen 10 mg/l und 50 mg/l wurden nicht untersucht.

**Tabelle 1: Prüfen der Störungen durch Sulfid in synthetischer Matrix**

Nr.	Testansatz CN-Lösung <sup>1)</sup>	Störkomponente	WFR <sup>2)</sup> (%)	V <sub>x</sub> <sup>3)</sup> (%)	Bemerkung
1	0,5 mg/l CN	0,5 mg/l Sulfid	104	---	Bestimmung über Gesamtverfahren (Gesamtcyanid) Cyanid-Bestimmung mit Photometrie
2	1 mg/l CN	1 mg/l Sulfid	96	---	
3		1 mg/l Sulfid	85- 103	9,5	
4		5 mg/l Sulfid	89- 103	7,3	
5		10 mg/l Sulfid	97- 101	1,9	
6		50 mg/l Sulfid	77 - 78	0,8	
7	0,1 mg/l CN	0 mg/l Sulfid	80	3,0	
8		1 mg/l Sulfid	67 - 79	8,2	
9		5 mg/l Sulfid	78 - 81	1,9	
10		10 mg/l Sulfid	76 - 94	10,6	
11		50 mg/l Sulfid	79 - 80	0,6	
1) Verwendung von K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]		2) CN-Wiederfindungsrate			
3) Variationskoeffizient, relative Standardabweichung					

## 2.4 Ausschluß von Störungen

Auf weitere mögliche Störungen des Zersetzungs- beziehungsweise des Abtrennverfahrens sowie der Detektionsverfahren wurde untersucht.

Störungen durch anorganische Stickstoffverbindungen sind aufgrund der Untersuchungsergebnisse laut Tabelle 2 nicht zu erwarten. Ausnahme: Bei Nitrit-Konzentrationen von 50 mg/l wurden hohe Ergebnisstreuungen bei der CN-Bestimmung beobachtet (Tabelle 2, Nr. 6). Der Arbeitskreis beschloß, anorganische Stickstoffverbindungen aus der Liste der möglichen Störungen zu streichen, da in Abwasserproben, die in den Anwendungsbereich der Norm fallen, keine Störung beobachtet wurden (Tabelle 2).

- Störungen durch aliphatische und aromatische Amine, Aldehyde und Sulfit sind aufgrund der Untersuchungsergebnisse in Tabelle 3 nicht zu erwarten.
- Störungen durch Schwermetallionen wurden nicht beobachtet.
- Störungen durch Thiocyanat sind in den Abwasserproben, die in den Anwendungsbereich der Norm fallen, nicht zu erwarten.

**Tabelle 2: Prüfen der Störungen durch anorganisch gebundenen Stickstoff**

Nr.	Testansatz: 0,1 mg/l CN (KCN)		WFR <sup>1,2)</sup> (%)	V <sub>x</sub> <sup>3)</sup> (%)
	Matrix	Störkomponente		
1	Synthetisch	100 mg/l NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	92 - 98	3,6
2	Synthetisch	200 mg/l NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	83 - 93	4,8
3	Abwasser	100 mg/l NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	101 - 107	2,9
4	Abwasser	200 mg/l NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	92 - 94	1,1
5	Synthetisch	5 mg/l NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	99 - 103	5,2
6	Synthetisch	50 mg/l NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	74 - 92	9,0
7	Abwasser	5 mg/l NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	97 - 102	2,2
8	Synthetisch	100 mg/l NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	101 - 102	1,3
9	Abwasser	200 mg/l NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	103 - 110	3,5
1) CN-Bestimmung erfolgte mittels potentiometrischer Titration				
2) Bestimmung der CN-Wiederfindungsrate (WFR) durch CN-Analytik über das Gesamtverfahren				
3) Variationskoeffizient (relative Standardabweichung)				

### 2.3.1 Untersuchungen zu Störungen der Detektionsverfahren

#### 2.3.1.1 Ionenchromatographie

Das Verfahren der IC wird nicht gestört. Verbindungen, die unter den Zersetzungs- und Abtrennbedingungen möglicherweise in die Absorptionslösung überführt werden könnten wurden auf chromatographische Störungen hin untersucht. Für die Ermittlung der Wiederfindungsraten (WFR) wurden die in Tabelle 3 genannten Substanzen zu einer 2-mg/l-CN-Standardlösung addiert und direkt in den IC injiziert (Prüfen des analytischen Grundverfahrens). Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

**Tabelle 3: Prüfen auf Störungen durch Sulfit, Phenole, PAK und Formaldehyd**

Nr.	Testansatz: synthetisch, 2 mg/l CN, addierte Störkomponente	WFR <sup>1)</sup> (%)	Bemerkung
1	100 mg/l Sulfit	101	
2	11 Phenole nach EPA 604 je 10 mg/l	101	Mischstandard
3	16 PAK nach EPA 610, je 10 mg/l	99	Mischstandard
4	0,1 mg/l Formaldehyd	99	
5	0,5 mg/l Formaldehyd	99	
6	1,0 mg/l Formaldehyd	98	
7	5,0 mg/l Formaldehyd	90	
8	10 mg/l Formaldehyd	92	

1) CN-Wiederfindungsrate

Störungen der ionenchromatographischen Cyanid-Bestimmung mit amperometrischer Detektion durch Sulfit-Konzentrationen bis 100 mg/l, durch Phenole und PAK's bis 10 mg/l wurden nicht beobachtet.

Formaldehyd-Konzentrationen über 1 mg/l (Tabelle 3, Nr. 7-8) können die chromatographische Trennung des Cyanids stören (Auflösung  $R \leq 1,3$ ). Diese sind jedoch aufgrund der Maßnahmen gemäß Abschnitte 4.7 und 5.7 der Norm nicht in der Absorptionslösung zu erwarten. Dazu wurde eine Blindwertprobe mit 10 mg/l Formaldehyd über das Gesamtverfahren untersucht. Die Bestimmung des Formaldehyds in der Absorptionslösung mittels Pararosanilin ergab eine Wiederfindungsrate von 0,02 mg/l Formaldehyd

Schwefelwasserstoff stört die chromatographische Trennung des Cyanids nicht (siehe Anhang A der Norm). Aufgrund der Maßnahmen gemäß Abschnitte 4.7 und 5.7 der Norm sind in der Absorptionslösung keine sehr hohen Sulfid-Konzentrationen zu erwarten.

#### 2.3.1.2 Potentiometrische Titration

Die Cyanid-Bestimmung mit der Titrimetrie kann durch ausgetriebenes und in der Natronlaugevorlage absorbiertes Sulfid gestört werden. Die Störung wird in der Titrationskurve erkannt (Auftreten eines 2. Wendepunktes); der Einsatz registrierender Titrationssysteme wird deshalb empfohlen. Untersuchungen im Arbeitskreis ergaben, daß es keinen stöchiometrischen Zusammenhang zwischen dem Verbrauch an  $\text{AgNO}_3$ -Lösung und der Massenkonzentration an Sulfid gab. Beim Auftreten eines zweiten Wendepunktes in der Titrationskurve kann die CN-Konzentration deshalb nicht durch Differenzbildung des Verbrauchs an  $\text{AgNO}_3$  (ml  $\text{AgNO}_3$  2. Wendepunkt minus ml  $\text{AgNO}_3$  1. Wendepunkt) ermittelt werden. Die Anwesenheit von Sulfid führt zu CN-Überbefunden, wenn über das Differenzverfahren ausgewertet wird (Tabelle 4).

**Tabelle 4: CN-Titration bei Anwesenheit von Sulfid**

Soll (mg/l)		Ist (mg/l)	
CN <sup>-</sup>	S <sup>2-</sup>	CN <sup>-</sup>	S <sup>2-</sup>
0,50	0	0,52	0
0,50	0	0,52	0
0,50	0,50	0,65	0,60
0,50	0,25	0,67	0,27
0,50	0,125	0,65	0,01
0,25	0	0,24	0
0,25	10	0,25	7,5
0,25	28	0,26	8,2
0,25	125	0,48	60

Bei Einsatz eines mit Bleiacetat getränkten Wattestopfens gemäß Abschnitt 7.2 der Norm kann diese Störung im Regelfall vermieden werden. Über die Wirksamkeit alternativer "Sulfidfänger" lagen im Arbeitskreis keine Erfahrungen vor.

### 3. Chemikalien / Geräte

#### 3.1 Chemikalien

Die von der Norm erfaßten CN-Verbindungen sollten identisch sein mit denen der Normen DIN 38405 - D 13/D 14 um die Vergleichbarkeit der CN-Ergebnisse der drei CN-Methoden zu gewährleisten. Aus diesem Grunde sind die für das Abtrenn- und Zersetzungsverfahren gemäß Abschnitte 4.5. und 5.5 der Norm zum Einsatz kommenden Chemikalien identisch mit denen der DIN 38405 - D 13/D 14.

Aufgabe des ad hoc AK CN war ferner die Prüfung, ob der Einsatz gesundheitsschädigender Stoffe (z.B. Pyridin) oder umweltschädigender Chemikalien (z.B. Cadmiumsalze), die z.B. gemäß DIN 38405 - D 13 eingesetzt werden müssen, verzichtbar sind beziehungsweise reduziert werden können. Auf die Stoffe der Tabelle 5 kann nicht verzichtet werden. Die Stoffe in Tabelle 6 werden für die Norm nicht benötigt. Der Einsatz einer Vielzahl von Stoffen, die nach [Merck] gesundheitsschädlich, giftig oder wassergefährdend sind, kann somit vermieden werden.

Die Bewertung erfolgt gemäß Schweizer Giftklassen und Wassergefährdungsklasse nach Angaben in [Merck].

#### 3.1.1 Zum Einsatz von gesundheits- und umweltgefährdenen Stoffen

Für die Bestimmung der Cyanide müssen die Stoffe gemäß Tabelle 5 eingesetzt werden

**Tabelle 5: Einsatz und Bewertung von Reagenzien für die CN-Bestimmung**

<b>1. NaOH-Lösung (c=1 mol/l und c= 0,04 mol/l)</b>	
Grund für den Einsatz	1. Probenahme: verhindert, daß HCN aus der Probe entweicht 2. Durchführung: zur Absorption von CO <sub>2</sub> aus Luft und Carbonat 3. Durchführung: zur Absorption des abgetrennten HCN
Bewertung Arbeits- / Umweltschutz <sup>1,2)</sup>	Ätzend. G 3, WGK 1. Übliche Laborlösung. Arbeitsschutz, R- und S-Sätze bedenken.
Bemerkung	Reagenz wird auch für DEV D 13/D 14 eingesetzt
Alternative Reagenzien	Keine

**Tabelle 5: Einsatz und Bewertung von Reagenzien für die CN-Bestimmung (Forts.)**

<b>2. Salzsäure (<math>r=1,12 \text{ g/cm}^3</math> und <math>c = 1 \text{ mol/l}</math>)</b>	
Grund für den Einsatz	Durchführung: Abtrennen des CN aus der Probe
Bewertung Arbeits- / Umweltschutz <sup>1),2)</sup>	Ätzend. G 2, WGK 1. Übliche Laborlösung. Arbeitsschutz, R- und S-Sätze beachten.
Bemerkung	Reagenz wird auch für DEV D 13/D 14 eingesetzt
Alternative Reagenzien	Schwefelsäure. Prinzipiell geeignet. Auf den Einsatz wurde verzichtet, um die Schnittstelle zu DEV D 13/D 14 herzustellen.
<b>3. <math>\text{ZnSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}</math> für <math>\text{ZnSO}_4</math>-Lösung (<math>r=100 \text{ g/l}</math>)</b>	
Grund für den Einsatz	1. Probenahme, Konservierung: Bildung eines schwerlöslichen Zn-Hexacyanoferrat-Komplexes (Stabilisierung Gesamt-CN). 2. Durchführung: verhindert die Zersetzung von Hexacyanoferrat (Maskierung für Analytik leicht freisetzbare CN)
Bewertung Arbeits- / Umweltschutz <sup>1),2)</sup>	Reizend. G 3, WGK 1.
Bemerkung	Reagenz wird auch für DEV D 13/D 14 eingesetzt.
Alternative Reagenzien	Keine
<b>4. <math>\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}</math> für <math>\text{SnCl}_2</math>-Lösung (<math>r=50 \text{ g/l}</math>)</b>	
Grund für den Einsatz	1. Durchführung: Reduktion von $\text{Cu}^{2+}$ zu $\text{Cu}^{1+}$ 2. Probenahme und Durchführung: Reduktion von oxidierenden Probeninhaltsstoffen 3. Durchführung: $\text{Sn}^{2+}$ muß im Überschuß zugesetzt werden, um die Bildung von $\text{Cu}^{1+}$ aus $\text{Cu}^{2+}$ zu garantieren, falls oxidierende Stoffe anwesend sind (siehe auch Anmerkung in 5. $\text{CuSO}_4$ ) 4. Durchführung: Für die vollständige Zersetzung von Nickelcyanokomplexen bei der Bestimmung von leicht freisetzbarem CN
Bewertung Arbeits- / Umweltschutz <sup>1),2)</sup>	Gesundheitsschädlich, reizend. G 2, WGK 1. Arbeitsschutz, R- und S-Sätze beachten.
Bemerkung	Reagenz wird auch für DEV D 13/D 14 eingesetzt.
Alternative Reagenzien	Keine
<b>5. <math>\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}</math> für <math>\text{CuSO}_4</math>-Lösung (<math>r=200 \text{ g/l}</math>)</b>	
Grund für den Einsatz	1. Durchführung: Zur Zersetzung von komplexen CN-Verbindungen nach Reduktion zu $\text{Cu}^{1+}$ durch $\text{Sn}^{2+}$ 2. Durchführung: Zur Bindung von $\text{H}_2\text{S}$ aus Sulfiden und Thiocyanaten Anmerkung: $\text{Cu}^{2+}$ kann bei der Abtrennung von ges. Cyanid zu Verlusten durch Bildung von Dicyan führen
Bewertung Arbeits- / Umweltschutz <sup>1),2)</sup>	Gesundheitsschädlich, reizend. G 3, WGK 2. Arbeitsschutz, R- und S-Sätze beachten.
Bemerkung	Reagenz wird auch für DEV D 13/D 14 eingesetzt. Durchführung: Die Cu-Zugabe wurde im Vergleich zu - DIN 38405 – D 13 verringert, weil höhere Sulfid- und Eisenkonzentrationen nicht erwartet werden - DIN 38405 – D 14 erhöht, um geringe Sulfid-Konzentrationen zu binden (Vermeidung der Bildung von $\text{H}_2\text{S}$ )
Alternative Reagenzien	1. Geringere $\text{CuSO}_4$ -Konzentration. Nachteil: höhere $\text{S}^{2-}$ -Gehalte können $\text{H}_2\text{S}$ freisetzen 2. $\text{Cu}_2\text{SO}_4$ . Nachteile: geringe Löslichkeit, begrenzte Haltbarkeit
<b>6. KCN</b>	
Grund für den Einsatz	Referenzsubstanz für leicht freisetzbare CN.
Bewertung Arbeits- / Umweltschutz <sup>1),2)</sup>	Sehr giftig. G 1, WGK 3. Arbeitsschutz, R- und S-Sätze beachten.
Bemerkung	Reagenz wird auch für DEV D 13/D 14 eingesetzt.
Alternative Reagenzien	Kaliumtetracyanozinkat. Im AK lagen dazu keine Erfahrungen vor.

**Tabelle 5: Einsatz und Bewertung von Reagenzien für die CN-Bestimmung (Forts.)**

<b>6. <math>K_4[Fe(CN)_6]</math></b>	
Grund für den Einsatz	Referenzsubstanzen für Gesamt und freies CN.
Bewertung Arbeits- / Umweltschutz <sup>1),2)</sup>	G 4, EGK 2. Arbeitsschutz, R- und S-Sätze beachten.
Bemerkung	Reagenz wird auch für DEV D 13/D 14 eingesetzt.
Mögliche alternative Reagenzien	$K_3[Fe(CN)_6]$ . Wurde nicht eingesetzt, um Vergleichbarkeit mit DEV D 13/D 14 zu gewährleisten.
<b>7. Kaliumhydrogenphthalat (r = 80 g/l)</b>	
Grund für den Einsatz	Puffer für die Abtrennung des freien Cyanids bei pH $4,0 \pm 0,1$ .
Bewertung Arbeits- / Umweltschutz <sup>1),2)</sup>	Arbeitsschutz, R- und S-Sätze beachten.
Bemerkung	Der Meßwert " <i>leicht freisetzbares CN</i> " ist abhängig vom pH-Wert in der Abtrennapparatur. Erfasst werden sollen alle CN-Verbindungen der Schwermetalle, mit Ausnahme der Fe- und Co-Komplexe.
Alternative Reagenzien	Keine
<b>8. <math>AgNO_3</math> für <math>AgNO_3</math>-Lösung (c=0,01 mol/l)</b>	
Grund für den Einsatz	Lösung zur Bestimmung des CN-Titers und zur Titration der CN-Absorptionslösung
Bewertung Arbeits- / Umweltschutz <sup>1),2)</sup>	Ätzend. G 3, WGK 3. Arbeitsschutz, R- und S-Sätze beachten.
Bemerkung	Stammlösung zum Herstellen der Titrationslösung. Reagenz wird auch für DEV D 13 eingesetzt.
Alternative Reagenzien	Keine
<b>9. Natriumacetat</b>	
Grund für den Einsatz	Substanz für die Herstellung von Eluenten
Bewertung Arbeits- / Umweltschutz <sup>1),2)</sup>	G 5, WGK 0. Arbeitsschutz, R- und S-Sätze beachten
Bemerkung	
Alternative Reagenzien	Gegebenenfalls, entsprechend den Herstellerangaben.
<b>10. Ethylendiamin</b>	
Grund für den Einsatz	Substanz für die Herstellung von Eluenten
Bewertung Arbeits- / Umweltschutz <sup>1),2)</sup>	G 3, WGK 2. Arbeitsschutz, R- und S-Sätze beachten.
Bemerkung	
Alternative Reagenzien	Gegebenenfalls, entsprechend den Herstellerangaben.
<b>11. Zinkpulver</b>	
Grund für den Einsatz	Zur vollständigen Zersetzung der Cu-Komplexe bei der Bestimmung der leicht freisetzbaren Cyanide
Bewertung Arbeits- / Umweltschutz <sup>1),2)</sup>	Keine
Bemerkung	Wird auch in DEV D 13 eingesetzt. Bei Zusatz von Zinkpulver werden aber auch Prusside teilweise miterfaßt.
Alternative Reagenzien	Keine
1) G	Schweizer Giftklassen: 1 sehr starke Gifte (cancerogen, mutagen, teratogen); 1-2 sehr starke Gifte; 3 starke Gifte; 4 Stoff nicht unbedenklich; 5 Stoff mit geringster Gefährlichkeit
2) WGK	Wassergefährdungsklasse: 0 im allgemeinen nicht wassergefährdend; 1 schwach wassergefährdend; 2 wassergefährdend; 3 stark wassergefährdend

### 3.1.2 Weitere Substanzen für die Durchführung der DIN 38405 – D 13/D 14

Auf den Einsatz der in Tabelle 6 genannten Stoffe kann bei Anwendung der DIN 38405 - D 7 verzichtet werden

**Tabelle 6: Stoffe, die gemäß DIN 38405 – D 7 entbehrlich sind**

Stoff	Erforderlich für photometrische CN-Bestimmung gemäß	Bewertung (Erläuterungen siehe Tabelle 5)
Chloramin-T	DIN 38405 - D 13	Reizend. G 4, WGK 2.
Cadmiumsulfat	DIN 38405 - D 13	Krebserzeugend. G 1, WGK 3
Cadmiumacetat	DIN 38405 - D 13	Gesundheitsschädlich. G 1, WGK 3
Bernsteinsäure	DIN 38405 - D 13 / D 14	Reizend. G 5, WGK 0
Barbitursäure	DIN 38405 - D 13 / D 14	
Pyridin	DIN 38405 - D 13 / D 14	Gesundheitsschädlich. G 4, WGK 2
EDTA	DIN 38405 - D 13	Gesundheitsschädlich. G 4, WGK 2

### 3.1.3 Blindwerte

Bei Einsatz der in den Abschnitten 4.5, 5.5, 6.4 und 7.4 der Norm genannten Chemikalien-Spezifikationen werden keine reagenzien- oder verfahrensbedingten Blindwerte beobachtet. Positive CN-Befunde in Blindwertproben sind ausnahmslos auf kontaminierte Apparaturen und Reagenzien oder auf eine Erschöpfung der Absorptionskapazität der Natronlauge in der vorgeschalteten Waschflasche zurückzuführen.

### 3.1.4 Blindwertschwankungen

#### 3.1.4.1 Blindwertschwankungen durch die Austreibeapparatur

Blindwerte werden bei Einhaltung der Vorgaben der Norm nicht beobachtet.

Blindwertschwankungen über das Gesamtverfahren konnten im Rahmen der Methodenentwicklung experimentell deshalb nur indirekt ermittelt werden. An 2 Meßtagen wurden jeweils 12 Blindwertproben dem Gesamtverfahren unterworfen. Die Natriumhydroxid-Lösungen aus den Absorptionsgefäßen wurden vor der Titration mit jeweils 0,1 ml 0,002 mol/l KCN-Lösung versetzt und mit 0,001 mol/l AgNO<sub>3</sub> titriert. Dabei wurde in der ersten Serie eine Variationskoeffizient von 2 % in der zweiten Serie eine Variationskoeffizient von 3,4 % beobachtet (siehe auch 9.9, Tabelle 23, Nr. 1, 2)

#### 3.1.4.2 Blindwertschwankungen durch die Ionenchromatographie

Blindwerte können bei der IC, verfahrensbedingt, nicht beobachtet werden.

#### 3.1.4.3 Blindwertschwankungen durch die Titrimetrie

Blindwerte können bei der Titrimetrie, verfahrensbedingt, nicht beobachtet werden.

### 3.1.5 Spezielle Reinigungsverfahren

Sämtliche mit der Probe in Kontakt kommende Behältnisse, (Dosier-)Gerätschaften usw. müssen blindwertfrei sein. Spezielle Reinigungsverfahren sind nicht erforderlich.

### 3.1.6 Häufig auftretende Kontaminationen / Hinweise zur Vermeidung

Häufig auftretende Kontaminationen wurden nicht beobachtet. Die verwendeten Glasapparaturen sind gründlich zu reinigen. Es wird empfohlen, die für die Probenahme verwendeten Probenbehälter stichprobenweise über das gesamte Verfahren –Probenahme, sämtliche Schritte der Probenvorbehandlung, Lagerung, Abtrennverfahren usw.- auf Blindwertfreiheit zu prüfen, z.B. gemäß laborinternem AQS-Konzept.

### 3.1.7 Haltbarkeit der Chemikalien

Die Haltbarkeit der in den Abschnitten 4.5, 5.5, 6.4 und 7.4 der Norm beschriebenen Chemikalien und Lösungen wurde experimentell geprüft und bestätigt

### 3.1.8 Referenzmaterialien

Als Referenzmaterialien werden KCN und  $K_4[Fe(CN)_6]$  in der Qualität "zur Analyse" verwendet. Auf zertifizierte CN-Materialien konnte zum Zeitpunkt der Entwicklung der Norm nicht zurückgegriffen werden.

## **3.2 Betrieb und Stabilität der Geräteparameter**

Die analytischen Grundverfahren, IC und Titrimetrie, sind nach Abschnitten 6 (IC) und 7 (Titrimetrie) der Norm vor dem Einsatz zu prüfen und nach Angaben der Gerätehersteller in Betrieb zu nehmen.

Die Apparaturen zur Zersetzung und Abtrennung der Cyanide sind aus Gründen der Arbeitssicherheit im Abzug zu betreiben [Laborrichtlinien].

### 3.2.1 Apparatur zum Austreiben der Cyanide und deren Prozeßparameter

Der ordnungsgemäße Betrieb der Apparaturen zur Zersetzung und Austreibung der Cyanide hat wesentlichen Einfluß auf die Qualität der CN-Analytik. Insbesondere drohen Minderbefunde durch z.B. undichte Apparaturen oder unzureichende Durchmischung der Probe mit Luft (Unterstützung der Durchmischung durch Rühren wird empfohlen). Die gezielte Durchführung von Blindwertbestimmungen (z. B. nach vorhergehender Bestimmung hoher Konzentrationen) und die routinemäßige Durchführung von Wiederfindungsexperimenten gemäß Abschnitte 4.8 und 5.8 der Norm ist unverzichtbar. Nur bei erfolgreicher Durchführung beider Maßnahmen dürfen Umweltproben untersucht werden.

Eine intensive Einübung der Bearbeiter in das Verfahren wird dringend empfohlen. Die am Ringversuch beteiligten Laboratorien wiesen Erfahrungen mit der CN-Analytik von über 3 bis zu 30 Jahren auf

Im Rahmen des Ringversuches wurden Glasapparaturen, gemäß Beispiel in Abschnitt 4.4 der Norm, Seriestillationsapparaturen und Mikrokapillardestillationsapparaturen eingesetzt. Tabellen 8 bis 10 fassen die von den Teilnehmern am CN-Ringversuch 1999 eingesetzten, möglichen apparativen Optionen zusammen

Die Eignung der in Tabellen 8 bis 10 beschriebenen Varianten wurden im CN-Ringversuch geprüft und können wie folgt bewertet werden.

#### 3.2.1.1 Erfahrungen mit Apparaturen mit zylindrischen Reaktionsgläsern in Serienaufschlußapparaturen

Laboratorien, die diese apparative Variante wählten, erzielten im Ringversuch 2000 "Leicht freisetzbare Cyanid" überwiegend Ergebnisse kleiner dem Gesamtmittelwert. Die Gründe dafür konnten noch nicht aufgedeckt werden. Bei der Bestimmung von leicht freisetzbarem Cyanid ist eine ausreichende Kontaktzeit der Luft mit dem Reaktionsansatz zu gewährleisten. Ein Zusammenhang zwischen der durchgesetzten Luftmenge und dem erzielten Cyanidmeßwert in der Ringversuchsprobe konnte nicht nachgewiesen werden. Die optimalen Betriebsbedingungen sollten laborintern in Umweltproben über das Gesamtverfahren durch die Bestimmung von Wiederfindungsraten von zertifizierten Materialien oder in Standardadditionsexperimenten ermittelt und in einer Kontrollkarte dokumentiert werden. Folgende Empfehlungen werden gegeben:

- Die Luft an der tiefsten Stelle des Reaktionsgefäßes einleiten, zusätzlich rühren

- für jeden Aufschlußplatz die Wiederfindungsraten von Cyaniden in Umweltproben ermitteln (Standardadditionsexperimente).

### 3.2.1.2 Erfahrungen mit Einzelplatz-Glasapparaturen (Rundkolben)

Laboratorien die Einzelplatz-Apparaturen einsetzten erzielten 1999 im Ringversuch für leicht freisetzbare Cyanid höhere Messwerte verglichen mit den in 3.2.1.1 beschriebenen Apparaturen Anwendern von Einzelplatz-Apparaturen wird auch empfohlen die Empfehlungen in 3.2.1.1 zu beachten.

### 3.2.1.3 Erfahrungen mit der Mikrokapillardestillationsapparatur

Untersuchungen im ad hoc Arbeitskreis zur Eignung der Mikrokapillardestillationsapparatur erbrachten im Vergleich mit DIN 38405 - D 14 keine signifikanten Unterschiede. Besonders sorgfältig sind die verwendeten Verschlüsse mit Septen auszuwählen. Im Rahmen der Methodenentwicklung wurden häufig Minderbefunde aufgrund undichter Septen beobachtet, diese Probleme wurden zwischenzeitlich gelöst.

In den Ringversuchen 2000 und 2001 setzten lediglich je 2 Teilnehmer eine derartige Apparatur ein. Dabei wurden Minderbefunde und große Streuungen beobachtet. Die beiden Anwender beobachteten im Ringversuch 2000 bei der Bestimmung des freien Cyanids ein Schäumen der Ringversuchsproben, was zu einer relativ großen Ergebnisstreuung führte. Aufgrund der Geometrie der Destillationsgefäße können bei Zugabe von  $\text{SnCl}_2$  zur Probe (Vorbehandlung nach Abschnitten 4.6 und 5.6 der Norm) sich bildenden Niederschläge die vollständige Austreibung des Cyanids verhindern. Der Einsatz dieser Apparatur ist für Proben, die Oxidationsmittel enthalten nicht geeignet. Es ist außerdem zu erwarten, daß eventuell anwesende Nickel-CN-Verbindungen aufgrund des fehlenden  $\text{SnCl}_2$  nicht vollständig erfaßt werden.

### 3.2.2. Eignung der Detektionsverfahren

Bei vorschriftsgemäßen Betrieb des IC-Gerätes bzw. des Titrationssystems (z.B. nach Angaben des Herstellers) ist nicht mit Störungen zu rechnen. Die Eignung der Detektionsverfahren wurde in einem dem Ringversuch 2000 vorgeschalteten Versuch geprüft. Dabei wurden zwei Cyanid-Standardlösungen unter Ringversuchsbedingungen direkt nach Abschnitt 6.5.1 der Norm chromatographiert bzw. nach Abschnitt 7.5.1 der Norm potentiometrisch titriert, um den Einfluß der Detektionsverfahren auf die Qualität der Ringversuchsergebnisse beurteilen zu können.

Die Anwendung der Titration erforderte bei einigen Ringversuchsteilnehmern in 2000 erhöhten Übungsbedarf, um die internen Betriebsparameter reproduzierbar zu verbessern. Auf die Erhebung ähnlicher Daten in 2001 wurde verzichtet, weil die Teilnehmer am Ringversuch 2001 bereits 2000 teilnahmen. Ergebnisse siehe Tabelle 7:

**Tabelle 7: Prüfen der analytischen Grundverfahren Ringversuch 2000**

Labor	Methode	Ergebnisse aus RV-Aufgabe 1			
		c CN( $\mu\text{g/l}$ )	WFR (%)	c CN( $\mu\text{g/l}$ )	WFR (%)
1	IC	390	93,8	780	97,8
2	IC	471	94,2	780	94,1
3	IC	390	97,9	780	101,7
4	IC	390	98,1	780	100,2
5	IC	390	98,9	780	97,7
6	IC	390	101,1	780	101,8
7	IC	390	101,2	780	99,9
8	IC	390	102,6	780	102,9
9	IC	390	107,9	780	101,8
10	IC	Ohne Angaben			
11	IC				
Spannweite (%)		94-108		98-102	
Mittlere WFR (%)		99,5		99,8	
Variationskoeffizient (%)		4,4		2,8	
12	Titration	390	52,2*	780	72,4*
13	Titration	390	75,5*	780	74*
14	Titration	390	81,8	780	85,9
15	Titration	390	91,5	780	100,2
16	Titration	390	99,0	780	98,2
17	Titration	390	99,0	780	101,5
18	Titration	390	99,6	780	98,6
19	Titration	390	100,4	780	98,3
20	Titration	390	112,3	780	116,0
21	Titration	390	115,5	780	110,0
22	Titration	Ohne Angaben			
23	Titration				
Spannweite (%)		82-116		86-110	
Mittlere WFR (%)		99,9		101,1	
Variationskoeffizient (%)		10,7		8,8	

\* nicht verwertet für Spannweite, Mittelwert, Variationskoeffizient

Die Auswertung des Ringversuchs 2000 zeigte eine zufällige Verteilung der mittels IC beziehungsweise Titrimetrie erarbeiteten CN-Mittelwerte. Das heißt, eine Häufung von Ergebnissen einer bestimmten Detektionsvariante auf einer Seite der sigmoiden Mittelwertverteilung wurde nicht beobachtet

**Tabelle 8: Durchführungsbedingungen Gesamtcyanid, Ringversuch 2000**

Lab.	Methode	Apparatur zur CN-Abtrennung	Absortionsgefäß		Messung des Luftstromes					Zeit bis zum Sieden (min)	CN-Abtrennung			
			Bild 2a	Bild 2b	keine	nach Apparatur	vor Apparatur	kontinuierlich	Volumenstrom (l/h)		Volumenstrom-Meßgerät	Rühren während Destillation?	pH-Wert im Reaktionskolben nach Abtrennung	
1	IC	Eigenbau		X		X			70	o.A.	7	o.A.	<1	
2	IC	Behr	X					X	60	Behr	8,5	nein	<1	
3	IC	Behr	X					X	60	Behr	8,5	nein	<1	
4	IC	Eigenbau		X			X		70		10	nein	0,1	
5	IC	Behr		X			X	X	60	Behr	15 - 20	nein	o.A.	
6	Titration	CAL-Multi Vario	X				X		30	Rotameter, Krohne	30	nein	1	
7	IC	Barkey		X		X		X	70	Cole Parmer	15	ja	0,2	
8	IC	Eigenbau		X	o.A.	o.A.	o.A.	o.A.	o.A.	o.A.	6-7	nein	0,4	
9	IC	o.A.	o.A.	o.A.	o.A.	o.A.	o.A.	o.A.	o.A.	o.A.	o.A.	o.A.	o.A.	
10	Titration	Behr, TRS 100	Eigenbau				X		60	Behrotest	30	nein	1,0	
11	Titration	Eigenbau		X			X	X	70	Snap-In, Bailey-Fischer-Porter	30	nein	o.A.	
12	Titration	Behr		X	X									
13	IC	CAL-Multi Vario	X				X		30	Rotameter, Krohne	30	nein	1	
14	Titration	Barkley	X			X		X	70	Cole Parmer	20	ja	0,8	
15	Titration	Barkley	X			X		X	70	Cole Parmer	20	ja	0,8	
16	Titration	Barkley		X		X		X	70	Cole Parmer	15	nein	0,2	
17	Titration	Behr	X		o.A.	o.A.	o.A.	o.A.	30	Bailey, Fischer & Porter	20	nein	nicht gemessen	
18	Titration	Eigenbau	o.A.	o.A.				X	20	Fischer&Porter	10	nein	0,3	
19	Titration	Behr		X		X		X	30	Behr	30	nein	o.A.	
21	IC	Eppendorf Micro-Kapillardestillation										10	nein	< 1
22	Titration	gemäß D7	X				X		60	Ritter Typ 00	10	ja	0,0	
23	Titration	Eigenbau		X	o.A.	o.A.	o.A.	o.A.	o.A.	o.A.	6-7	nein	nicht gemessen	
24	IC	Eppendorf Micro-Kapillardestillation						X	X	3	Porter	10	nein, Fritte	< 1

**Tabelle 9: Durchführungsbedingungen Gesamtcyanid, Ringversuch 2001**

Lab.	Methode	Apparatur zur CN-Abtrennung	Absortionsgefäß		Messung des Luftstromes					Zeit bis zum Sieden (min)	CN-Abtrennung		
			Bild 2a	Bild 2b	keine	nach Apparatur	vor Apparatur	kontinu- ierlich	Volumen- strom (l/h)		Volumenstrom- Meßgerät	Rühren während Destillation?	pH-Wert im Reaktions- kolben nach Abtrennung
1	IC	Eigenbau		x		x			ca. 65	o.A.	ca. 6	nein	<1
2	IC	behr Labortechnik	x					X	70	?	8	nein	<1
3	Titration	Barkey		X		X		X	70	Cole-Parmer	15	ja	<1
4	IC	Barkey		X		X		X	70	Cole-Parmer	15	ja	<1
5	IC	behr Labortechnik	x					x	70	?	8	nein	<1
6	Titration	behr		X			X	X	40	behr	10	nein	<1
7	Titration	Eigenbau	X			X			65	Gaszähler Fa.Ritter Typ 00	5	ja	<1
9	IC	Mikrodestillier	o.A.	o.A.	o.A.	o.A.	o.A.	o.A.	o.A.	o.A.	o.A.	o.A.	o.A.
10	IC	Eigenbau		X		X		X	70	Durchfluß	15	ja	<1
11	IC	Eigenbau	o.A.	o.A.	o.A.	o.A.	o.A.	o.A.	o.A.	o.A.	o.A.	o.A.	o.A.
12	IC	Mikrodestillier	o.A.	o.A.	o.A.	o.A.	o.A.	o.A.	o.A.	o.A.	o.A.	o.A.	o.A.
14	Titration	Barkey		X		X		X	70	Rotometer	8	ja	<1
15	Titration	Barkey		X		X		X	70	Rotometer	8	ja	<1

**Tabelle 10: Durchführungsbedingungen leicht freisetzbare Cyanid Ringversuch 2000**

Lab.	Methode	Apparatur zur CN-Abtrennung	Absortionsgefäß		Messung des Luftstromes						Rühren während CN-Abtrennung	CN-Abtrennung  pH-Wert im Reaktionskolben nach Abtrennung	
			Bild 2a	Bild 2b	keine	nach Apparatur	vor Apparatur	kontinu- ierlich	Volumen- strom (l/h)	Volumenstrom- Meßgerät			
1	IC	Eigenbau		X		X			70	o.A.	Nein	4,0	
2	IC	Behr	X					X	60	Behr	Nein	4,2	
3	IC	Behr	X					X	60	Behr	Nein	4,2	
4	IC	Eigenbau		X			X		70		Nein	4,0	
5	IC	Behr		X			X	X	60	Behr		4,0	
6	Titration	CAL-Multi Vario	X				X		60	Rotameter, Krohne	Nein	4	
7	IC	Barkey		X		X		X	70	Cole Parmer	Ja	4	
8	IC	Eigenbau	X		o.A.	o.A.	o.A.	o.A.	o.A.	o.A.		o.A.	
9	IC	o.A.	o.A.	o.A.	o.A.	o.A.	o.A.	o.A.	o.A.	o.A.	Nein	o.A.	
10	Titration	Behr, TRS 100	Eigenbau				X		70	Behrotest	Nein	3,9	
11	Titration	Eigenbau		X			X	X	70	Snap-In, Bailey- Fisher-Porter	Nein	o.A.	
12	Titration	Behr		X	X						Nein	4,2	
13	IC	CAL-Multi Vario	X				X		60	Rotameter, Krohne	Nein	4	
14	Titration	Barkley	X			X		X	70	Cole Parmer	Ja	4,0	
15	Titration	Barkley	X			X		X	70	Cole Parmer	Ja	4,0	
16	Titration	Barkley		X		X		X	70	Cole Parmer	Nein	4,0	
17	Titration	Behr	X		o.A.	o.A.	o.A.	o.A.	40	Bailey, Fischer & Porter	Ja	nicht gemessen	
18	Titration	Eigenbau	?	?				X	60	Fischer&Porter		4,1	
19	Titration	Behr	X			X		X	40	Behr		o.A.	
21	IC	Eppendorf Micro-Kapillardestillation										Nein	4,0.
22	Titration	gemäß D7	X				X		60	Ritter Typ 00		4,0	
23	Titration	Eigenbau	X		o.A.	o.A.	o.A.	o.A.	o.A.	o.A.		nicht gemessen	
24	IC	Eppendorf Micro-Kapillardestillation						X	X	3	Porter	Nein	4,1

### 3.2.2.1 Getestete IC-Geräte, mobile und stationäre Phasen für die Ionenchromatographie

Es wurden verschiedene, handelsübliche Gerätschaften und stationäre Phasen auf ihre Anwendbarkeit hin geprüft. Tabelle 11 faßt die im Ringversuch eingesetzten Systemkonfigurationen zusammen.

**Tabelle 11: Im Ringversuch 2000 und 2001 eingesetzte Systemkonfigurationen für die Ionenchromatographie (eingestellte Oxidationspotentiale jeweils 0 mV)**

Elektrode	Gerät	Vorsäule	Trennsäule	Eluent und Eluenten-Flußrate	Injektions-Volumen (µl)
Ag	Dionex 4000i	Carbo Pac	Carbo Pac	0,1 mol/l NaOH + 0,5 mol/l Na-Acetat + 0,0075 mol/l Ethylendiamin; Flußrate: 1 ml/min.	100
Ag/AgCl	Dionex DX 500	Carbo Pac PA-1	Carbo Pac PA-1, 4x250mm	500 mmol/l Na-Acetat + 100 mmol/l NaOH + 0,5% Ethylendiamin; Flußrate: 1,4 ml/min.	125
Pt	Dionex DX 100	ohne	Carbo Pac PA-100	41 g/l Na-Acetat + 8 g/l NaOH (50%ig) + 5 ml/l Ethylendiamin; Flußrate: 1 ml/min.	20
Ag	Metrohm IC 697	ohne	PRP-X100/250	0,4 mol/l NaOH + 1mmol/l Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ; Flußrate: 1ml/min.	100
Ag	Dionex DX 300	HPIC AG 7	HPIC AS 7	10 mmol/l Titriplex III + 100mmol/l NaOH + 500 mmol/l Na-Acetat; Flußrate: 1 ml/min.	250
Ag	Dionex 4000	CarboPac PG 1	CarboPac PA 1	0,5 mol/l Na-Acetat + 0,1 mol/l NaOH + 0,1 % Ethylendiamin; Flußrate: 1 ml/min.	50

### 3.2.2.2 Getestete Elektroden für die potentiometrische Titration

Es wurden verschiedene, handelsübliche Elektroden auf ihre Anwendbarkeit hin geprüft. Die Erfahrungen aus dem Ringversuch ergaben, daß das Beschichten und Regenerieren der Indikatorelektrode große Erfahrungen erfordert. Die Vorgehensweise sollte strikt nach Anweisungen des Elektrodenherstellers erfolgen. Der Einsatz handelsüblicher, beschichteter Elektroden wird empfohlen.

Der Einsatz von durch den Anwender selbstbeschichteten Elektroden hat sich nicht bewährt. Eine Übersicht über die im Ringversuch eingesetzten Elektrodenkonfigurationen für die potentiometrische Titration enthält Tabelle 12 Zur Vermeidung von Beschichtungsproblemen wird empfohlen, eine Sulfid-Ionenselektive Elektrode einzusetzen.

**Tabelle 12: Im Ringversuch 2000 und 2001 eingesetzte Elektrodenkonfigurationen für die Titrimetrie**

Nr.	c (AgNO <sub>3</sub> ) mol/l	Indikator-Elektrode	Referenz-Elektrode	Sulfidbeschichtung
1	0,0001	Kombi-Elektrode Metrohm 6.0418.100 (MB)		nein
2	0,0002	Ag-Stab, sulfidbeschichtet	Ag/AgCl, 3M KCL	ja
3	0,0002	Ag-Stab, sulfidbeschichtet	Ag/AgCl, 3M KCL	ja
4	0,002	Sulfid-ISE	Ag/AgCl, 3M KCL	nein
5	0,0002	Kombi-Elektrode Metrohm 6.0404.100 (Ag, 0-70 °C; KNO <sub>3</sub> gesättigt)		selbst beschichtet
6	0,0003604	Metrohm 6.0430.100	Metrohm 6.0133.100	ja
7	0,0002	Ag+/Sulfid-ISE; Metrohm	Ag/AgCl, 3M KCL	nein
8	0,05	Kombinierte Ag-Elektrode; Metrohm		nein

#### **4. Proben / Probenaufbereitung**

##### **4.1 Hinweise zur Probenahme**

Bezüglich der Probenahme wird auf Abschnitt 3.1.6 dieses Dokuments bzw. auf Abschnitte 4.6 und 5.6 der Norm hingewiesen.

Die Prüfung auf oxidierende Substanzen am Probenahmeort kann entfallen, sofern SnCl<sub>2</sub> zugegeben wird.

##### **4.2 Konservierung**

###### 4.2.1 Konservierung der Probe

Maßnahmen, die über die in Abschnitt 4.6 und 5.6 der Norm genannten hinausgehen sind nicht erforderlich.

###### 4.2.2 Konservierung des Cyanids in der Absorptionslösung

Die Konservierbarkeit des Cyanids in der Absorptionslösung wurde experimentell geprüft (siehe Tabelle 13).

**Tabelle 13: Stabilität von CN in Absorptionslösungen**

Matrix aus der CN ausgetrieben wurde	CN-Gehalt	Lagerzeit und Befund
Standard	0,1 mg/l	18 d, kein CN-Abbau
Grundwasser, unbelasteter Standort	0,4 mg/l	18 d, kein CN-Abbau
Grundwasser, Galvanik Standort	0,7 mg/l	7 d, kein CN-Abbau
Bodenprobe, Kokerei Standort	0,6 mg/kg	18 d, CN-Abbau: 0,43 %/Tag
Bodenprobe, Kokerei Standort	0,9 mg/kg	18 d, CN-Abbau: 0,36 %/Tag
Bodenprobe, Kokerei Standort	0,6 mg/kg	7 d, kein CN-Abbau
Bodenprobe, Kokerei Standort	1,2 mg/kg	7 d, kein CN-Abbau
Bodenprobe, Kokerei Standort	2,0 mg/kg	7 d, kein CN-Abbau

Aufgrund der Ergebnisse dieser Untersuchungen kann eine Lagerzeit in Polypropylen-Flaschen bei 2 °C bis 6 °C von bis zu 7 Tagen empfohlen werden. Eine Veränderung der Cyanid-Konzentration bei einer Lagerung in Glasgefäßen wurde nicht geprüft, diese ist jedoch nicht zu erwarten. Der

Anwender des Verfahrens kann somit CN-Absorptionslösungen über eine Woche sammeln und danach wirtschaftlich mit dem IC oder mittels Titrimetrie CN-Messungen durchführen.

#### **4.3 Probenaufbereitung**

Besondere Maßnahmen zur Vorbereitung der Proben (z.B. clean-up) sind nicht erforderlich.

### **5. Kalibrierung**

Das Verfahren der potentiometrischen Titration ist nicht kalibrierbedürftig. Allerdings muß die für die Titrationsverfahren allgemein übliche Titerstellung beachtet werden. Das Verfahren der Ionenchromatographie muß kalibriert werden.

#### **5.1 Art der Kalibrierung der IC**

Die Kalibration erfolgt über das analytische Grundverfahren nach DIN 38402 – A 51 oder ISO 8466-2. Auf die Prüfung der Varianzhomogenität kann verzichtet werden.

#### **5.2 Verwendete Referenz- / Kontroll- / Kalibriersubstanzen für die IC**

Als Referenzsubstanz für die Herstellung der Kontroll- und Kalibrierlösungen wird KCN des Reinheitsgrades "zur Analyse" verwendet. KCN ist in ausreichender Qualität als homogene und stabile Substanz für den Untersuchungszweck gut geeignet.

Die CN-Konzentration in der Stammlösung ist maßanalytisch zu prüfen. Die Bezugslösungen müssen am Tag der Messung in Natriumhydroxid-Lösungen angesetzt werden. Die NaOH-Konzentration der Bezugslösungen entspricht der der CN-Absorptionslösung nach Überführung in einen 25-ml-Kolben.

Kontrollproben für die Prüfung der Vollständigkeit der Abtrennung nach Abschnitt 5.8 der Norm müssen unabhängig von den Bezugslösungen hergestellt werden.

#### **5.3 Kalibrierter Arbeitsbereich für die IC**

Die Kalibrierung erfolgt nach Abschnitt 6.5.2 der Norm gemäß DIN 38402 – A 51 oder ISO 8466-2 mit mindestens fünf unterschiedlich konzentrierten Bezugslösungen in einer, vom Anwender festzulegenden Konzentrationsdekade über das analytische Grundverfahren. Die Gültigkeit der derart erarbeiteten Kalibrierfunktion erfolgt nach Abschnitt 6.5.4 der Norm. Es wird empfohlen, diese Prüfung nach der Inbetriebnahme des Chromatographen sowie nach jeder 15. Injektion vorzunehmen. Einzelregelungen können in der Norm nicht beschrieben werden, die geeignete Vorgehensweise erfolgt im Einzelfalle auf der Grundlage einer vom Anwender zu erstellenden laborinternen Prüfstrategie.

Über die Durchführung / das Erfordernis von Standardadditionsexperimenten nach DIN 32633 zur Erhöhung der Meßwertsicherheit entscheidet im Einzelfall der Anwender der Norm.

#### **5.4 Präzision bei unterschiedlichen Arbeitsbereichen**

Im Rahmen der Verfahrensentwicklung wurden Kalibrierungen des analytischen Grundverfahrens in verschiedenen Arbeitsbereichen von 5 µg/l bis 1000 µg/l CN durchgeführt. In Tabelle 14 sind die daraus errechneten Verfahrenskenngrößen nach DIN 38405-A51 und DIN 32645 dargestellt.

Die Verfahrensvariationskoeffizienten ( $V_{x0}$ ) bewegen sich in dem für die Norm interessierenden unteren Anwendungsbereich von 10 µg/l bis 200 µg/l zwischen 0,5 % und 3,2 %.

**Tabelle 14: Präzision bei unterschiedlichen Arbeitsbereichen bei der IC (analytisches Grundverfahren)**

Nr.	Labor	Arbeitsbereich (µg/l)		N	$S_{x0}$	$V_{x0}$
1	Labor 1	5	– 50	15	1,52	7,2
2	Labor 2	5	– 120	5	2,3	4,7
3	Labor 3	10	– 100	10	1,77	3,2
4	Labor 1	50	– 500	18	4,47	2,0
5	Labor 4	100	– 1000	10	0,92	0,9
6	Labor 5	100	– 1000	5	5,72	1,1
7	Labor 1	200	– 900	5	2,61	0,5
8	Labor 6	200	– 1000	5	13,7	2,3

N ist die Anzahl Kalibrierlösungen  
 $S_{x0}$  ist die Verfahrensstandardabweichung in µg/l nach DIN 38402-51  
 $V_{x0}$  ist der Verfahrensvariationskoeffizient in % nach DIN 38402-51

## **6. Untersuchungen zur Richtigkeit**

Zertifizierte Referenzmaterialien waren zum Zeitpunkt der Entwicklung der Methode nicht verfügbar. Die Untersuchungen mit laborintern angesetzten Standardlösungen wurden über das Gesamtverfahren durchgeführt

### **6.1 Verwendete Referenzmaterialien**

Einsatz von KCN und  $K_4[Fe(CN)_6]$ .

### **6.2 Blindwerte**

Blindwerte wurden in jeder Serie bestimmt. Zu den Ergebnissen siehe 3.1.3.

### **6.3 Abweichung vom Sollwert bei unterschiedlichen Konzentrationen**

#### **6.3.1 Ergebnisse zur Richtigkeit aus der Methodenentwicklung**

KCN- und  $K_4[Fe(CN)_6]$ -Lösungen wurden auf jeweils drei unterschiedliche Konzentrationsniveaus eingestellt und mehrfach über das Gesamtverfahren analysiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 15 zusammengefaßt

**Tabelle 15: Ergebnisse zur Richtigkeit aus der Methodenentwicklung**

Referenzsubstanz	N	CN-Soll (mg/l)	CN-Ist (mg/l)	Ist:Soll (%)	$S_x$ (mg/l)	$V_x$ (%)
KCN	12	0,02	0,021	+ 5	0,002	9,5
	7	0,05	0,051	+ 2	0,001	2,0
	7	0,10	0,098	- 2	0,004	4,1
$K_4[Fe(CN)_6]$	12	0,01	0,009	-10	0,002	22
	12	0,02	0,021	+ 5	0,02	21
	12	0,02	0,019	- 5	0,004	9,5
	12	0,10	0,096	- 4	0,004	4,2

N	ist die Anzahl der durchgeführten Analysen über das Gesamtverfahren
CN-Soll	ist die eingestellte CN-Konzentration
CN-Ist	ist die gemessene CN-Konzentration
Ist:Soll	ist die relative Abweichung von CN-Soll
Sx	ist die zu CN-Ist zugehörige Standardabweichung
Vx	ist der Variationskoeffizient, relatives Sx

Für freies Cyanid wurde eine Spannweite von  $-2\%$  bis  $+5\%$ , für Gesamtcyanid von  $-5\%$  bis  $+5\%$  beobachtet (Ausnahme  $0,01\text{ mg/l K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  mit  $-10\%$ ).

### 6.3.2 Ergebnisse zur Richtigkeit aus dem Ringversuch

Im Rahmen des Ringversuchs berichteten die Teilnehmer Ergebnisse der laborinternen Richtigkeitsuntersuchungen (gemäß Abschnitten 4.8 und 5.8 der Norm). Die Untersuchungen wurden auf jeweils zwei unterschiedlichen Konzentrationsniveaus durchgeführt. Angaben über die verwendeten Referenzsubstanzen und Standardabweichungen wurden nicht übermittelt.

**Tabelle 16: Ergebnisse zur Richtigkeit aus dem Ringversuch**

Parameter	Eingestellter Arbeitsbereich (mg/l)	Abweichung Ist:Soll (%)
Leicht freisetzbare Cyanid	0,01-0,1:	- 12 bis + 5,9
	0,2-1,0	- 6,9 bis +7,2 1 x + 11 1 x - 13
Gesamtcyanid	0,02 – 0,06	- 8 bis + 8
	0,01 - 0,1	-7,5 bis + 9
	0,2 - 1,2:	-9,5 bis +10
	7,6 und 109	- 4 bis + 9
	3,6 und 10:	- 10 bis - 9
Ist:Soll	ist der Bereich die relative Abweichung von den eingestellten CN-Arbeitsbereichen	

Für freies Cyanid wurde eine Spannweite von  $-12\%$  bis  $+5,9\%$  (Ausnahme: zwei Laboratorien berichten für das leicht freisetzbare Cyanid Abweichungen von größer  $10\%$ ), für Gesamtcyanid von  $-10\%$  bis  $+10\%$  beobachtet (Ausnahme: zwei Laboratorien berichteten Abweichungen größer  $10\%$ ).

Die Vorgaben der Abschnitte 4.8 und 5.8 der Norm (maximal  $\pm 10\%$  erlaubte Abweichung vom Sollwert über das Gesamtverfahren) wurden von den Teilnehmern am Ringversuch somit überwiegend eingehalten.

## 7. Untersuchungen zur Wiederfindung und Präzision

Untersuchungen zur Wiederfindung und Präzision wurden im Rahmen einer arbeitskreisinternen Vergleichsmessung unter Ringversuchsbedingungen durchgeführt. Die Ergebnisse (siehe Tabelle 17) bestätigten die grundsätzliche Eignung der in der Norm beschriebenen alternativen Apparaturen zur Zersetzung und Abtrennung des CN und der zugelassenen Detektionsmethoden.

### 7.1 Eingesetzte Matrices

Im Rahmen der Vergleichsmessung wurden folgende Probenarten untersucht:

- Probe 1: Standardlösung, aufgestockt mit  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  auf  $20\text{ }\mu\text{g/l CN}$
- Probe 2: Abwasser, mit einem Sollwert von  $30\text{ }\mu\text{g/l CN}$

- Probe 3: Abwasser, aufgestockt mit  $K_4[Fe(CN)_6]$  +  $K_3[Fe(CN)_6]$  + KCN auf insgesamt 60 µg/l CN (jede der 3 Referenzsubstanzen mit einem Anteil von je 20 µg/l CN)

## 7.2 Höhe und Schwankungen der Wiederfindungen

Die Auswertung der arbeitskreisinternen Vergleichsmessung aus 1996 erbrachte Wiederfindungsraten zwischen 95 % und 100 % und Variationskoeffizienten zwischen 4 % und 11 %. Eine Prüfung auf Ausreißer wurde nicht vorgenommen.

Die Ergebnisse aus der Vergleichsmessung sind in Tabelle 17 wiedergegeben.

**Tabelle 17: Ergebnisse der Vergleichsmessung**

Probe	L	N	CN-Soll (µg/l)	CN-Min (µg/l)	CN-Max (µg/l)	CN-Ist (µg/l)	WFR (%)	V <sub>x</sub> (%)
1	7	28	20	15,0	21,1	19	95	11
2	7	28	30	28,8	32,2	30,1	100	4,5
3	7	28	60	55,8	62,0	59,6	99	4,0

L ist die Anzahl teilnehmender Laboratorien  
 N ist die Anzahl der berichteten Meßwerte  
 CN-Soll ist die eingestellte CN-Konzentration  
 CN-Min ist der kleinste berichtete Labormittelwert  
 CN-Max ist der höchste berichtete Labormittelwert  
 CN-Ist ist die gemessene CN-Konzentration  
 WFR ist die aus CN-Ist und CN-Soll errechnete Wiederfindungsrate  
 V<sub>x</sub> ist der Variationskoeffizient, relatives S<sub>x</sub>

Im Rahmen einer weiteren Hausaufgabe des ad hoc AK wurden zwei  $K_4[Fe(CN)_6]$ -Standardlösungen über das Gesamtverfahren untersucht, dabei wurden die folgenden Ergebnisse für die Bestimmung des Gesamtcyanids erzielt.

0,1 mg/l CN, 10 Analysen: Wiederfindung = 87 %, Variationskoeffizient = 12 %

0,2 mg/l CN, 5 Analysen: Wiederfindung = 90 %, Variationskoeffizient = 2 %.

## 8. Probleme bei der Probenuntersuchung / Testdurchführung / Ergebnisse

Die Antragsteller des Normungsauftrags wünschten ein neues CN-Bestimmungsverfahren als Ersatz für die Methode DIN 38405 – D 14. Das neue Verfahren sollte, verglichen mit DIN 38405 – D 14, hinsichtlich

- der erfaßten CN-Verbindungen gleichwertig
- und der Ergebnissicherheit gleichwertig
- hinsichtlich des Arbeitsschutzes (Verzicht auf Pyridin) weniger gefährlich sein.

### Zu a)

Die Gleichwertigkeit des Anwendungsbereichs –mit Ausnahme der stark belasteten Abwässer (DEV D 13)- wurde sichergestellt durch die Übernahme der Reaktionsbedingungen zur Zersetzung und Abtrennung der Cyanide.

### Zu b) und c)

Die Gleichwertigkeit der Ergebnissicherheit wird durch den Einsatz der IC und Titrimetrie gewährleistet als Ersatz für die photometrische CN-Bestimmung. Dadurch wurde der Einsatz von Pyridin verzichtbar.

### **8.1 Probleme**

Langjährige Erfahrungen mit den Verfahren DIN 38405 – D 13/D 14 lagen im AK vor. In den Laboratorien der AK-Mitglieder wurden erfolgreich verwendet:

- laborübliche Glasapparaturen nach Bild 1 der Norm
- unterschiedliche Absorptionsgefäße nach Bild 2 der Norm
- Eigenbauapparaturen
- kommerziell erhältliche Serienaustreibeapparaturen
- Photometer.

Weniger Erfahrungen lagen zu Beginn der Normung mit der ionenchromatographischen und titrimetrischen CN-Analytik vor.

Keine Erfahrungen lagen zu Beginn der Normungsarbeiten mit der Mikrokapillardestillationsapparatur vor.

### **8.2 Testdurchführung**

Die chemisch-physikalischen Bedingungen für Probenahme, Probenvorbereitung und Durchführung sind identisch mit denen der DIN 38405 – D 14 (und teilweise – D 13).

Hinsichtlich der Apparatur zur Zersetzung und Austreibung kann der Anwender Alternativen wählen. Das Qualitätskriterium für die eingesetzte Apparatur ist die Wiederfindung von Referenzkonzentrationen für Gesamt- und freies Cyanid über das Gesamtverfahren, Bedingung: WFR  $\pm$  10 % (Abschnitt 4.8 beziehungsweise 5.8 der Norm).

Die Meßplätze für die CN-Bestimmung mittels IC und Titrimetrie sind für das Untersuchungsziel geeignet, wenn diese vorschriftsgemäß, z.B. nach Angaben der Gerätehersteller, betrieben werden.

Das CN-Verfahren mit IC und Titrimetrie kann wirtschaftlich durchgeführt werden. Aufgrund der Lagerbeständigkeit des CN in den alkalischen Absorptionslösungen (7 d) ist eine tägliche CN-Bestimmung nicht erforderlich (z.B. bei geringer Auslastung des CN-Meßplatzes oder wenn die Ergebnisberichterstattung nicht dringlich ist). CN-Proben können gesammelt werden und, einschließlich der AQS-Maßnahmen, z.B. an einem Tag in der Woche analysiert werden.

Siehe auch Abschnitt 3.2 zu denen im Verlauf der Verfahrensentwicklung gemachten weiteren Erfahrungen mit den eingesetzten Gerätschaften.

### **8.3 Ergebnisse**

Die Untersuchungen des ad hoc AK Cyanid zeigten, daß im Unterschied zu den photometrischen CN-Methoden nach DIN 38405 - D 13/- D 14 nur sehr wenige Störungen zu berücksichtigen sind. Dadurch ist das Verfahren im "naßchemischen Teil" anwenderfreundlich.

Der ad hoc Arbeitskreis hat umfangreiche Untersuchungen auf Störungen durchgeführt. Ein weiteres wesentliches Kriterium ist der ordnungsgemäße Betrieb der verwendeten Austreibe-Apparaturen.

Dieses hat entscheidenden Einfluß auf die Qualität der Analysenergebnisse in Umweltproben. Minderbefunde drohen insbesondere durch undichte Apparaturen/Septen.

Die eingesetzten CN-Bestimmungsverfahren IC und Titrimetrie eignen sich sehr gut für den Untersuchungszweck. Beide Verfahren sind gleichermaßen geeignet. Etwaige Störungen des Verfahrens, z.B. durch Sulfid, werden im Chromatogramm oder in der Titrationskurve sehr leicht erkannt.

## **9. Verfahrenskenndaten zur Kontrolle der Richtigkeit, Präzision, Robustheit**

Ein in 1998 durchgeführter Ringversuch konnte lediglich für den Parameter Gesamtcyanid ausgewertet werden, der Parameter leicht freisetzbare Cyanid aufgrund einer zu geringen Beteiligung gemäß DIN 38402 - A 42 nicht ausgewertet werden. Ein Ringversuch wurde in 1999 erneut ausgeschrieben und in Kooperation des Hessischen Landesamtes für Umwelt und Geologie in Wiesbaden mit dem Staatlichen Umweltamt in Minden mit 24 Teilnehmern durchgeführt. Ein weiterer Ringversuch wurde 2001 zur Bestimmung des Gesamtcyanids in Trinkwasser im unteren Anwendungsbereich für die Zwecke der Trinkwasserverordnung mit 13 Teilnehmern durchgeführt. Eingesetzt wurden sämtliche in der Norm beschriebenen möglichen Kombinationen von Apparaturen und Detektionsverfahren.

Die Ergebnisse des Ringversuchs werden in Abschnitten 9.1 bis 9.8 beschrieben

### **9.1 Analyisierte Parameter**

In den Ringversuchen wurden die Parameter Gesamtcyanid und leicht freisetzbare Cyanid untersucht.

### **9.2 Verwendete Referenzmaterialien**

Substanz 1: KCN, 96% der Fa. Merck Nr. 4986, Charge 9060776.

Substanz 2:  $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3 H_2O$  der Fa. Merck Nr. 4984, Charge 8612165.

### **9.3 Untersuchte Konzentrationsniveaus**

Mit den in 9.2 beschriebenen Referenzsubstanzen wurden Konzentrate gemäß Tabelle 18 im Labor der Ringversuchsleitung hergestellt, abgefüllt und an die Teilnehmer verteilt.

**Tabelle 18. Rezepturen der Cyanid-Aufstocklösungen Ringversuch 2000  
(jeweils in 1000 ml 0,4 mol/l NaOH)**

Lösung	Ringversuchsprobe	Referenzsubstanz	Einwaage (mg)	Konzentration (mg/l CN)
A	3	KCN	162	62
	3	$K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3 H_2O$	171	63
B	4	KCN	210	81
	4	$K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3 H_2O$	301	111
C	5	KCN	946	362
	5	$K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3 H_2O$	3000	1108
D	Zugabe zu 3, 4, 5 für Analytik freies CN	KCN	160	62

A	6	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	95	35
B	7	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	68	25

Die Konzentrate A, B und C (für die Proben 3, 4 und 5) wurden im Zeitraum vom 15.10.1999 bis 3.07.2000 6 mal, das Konzentrat D im Zeitraum 20.09.1999 bis 03.07.2000 insgesamt 10 mal im Labor der Ringversuchsleitung untersucht. Ergebnisse gemäß Tabelle 19. Die Stabilität der im Ringversuch 2001 verteilten Konzentrate wurden aufgrund der Resultate (Tabelle 19) nicht mehr geprüft.

**Tabelle 19: Untersuchungen zur Stabilität der Konzentrate**

Konzentrat (Tabelle 18)	Zeitraum der Messungen	Sollwert (µg/l)	Abweichung vom Sollwert (%)	
			Mittlere	Spannweite
A	15.10.99-03.07.2000	125	2,4	- 3, 2 bis + 3,1
B		192	1,8	-1,0 bis + 3,1
C		1470	1,6	- 2,0 bis + 2,4
D	20.09.1999-03.07.2000	62	1,7	-4 bis +3

Die Ringversuchsteilnehmer mußten die Ringversuchsproben durch Aufstocken der Proben (Tabelle 20) mit den Konzentraten (Tabelle 18) gemäß Tabelle 21 herstellen.

#### 9.4 Untersuchte Matrices

Im Ringversuch 1998 wurden eine Oberflächen- und eine Abwasserprobe untersucht. Informationen über die Matrix lagen nicht vor.

Im Ringversuch 1999 wurden drei Probenarten (Trinkwasser, 2 kommunale Abwässer) untersucht. Die Proben wurden im Labor der Ringversuchsleitung nach DIN 38402-A30 homogenisiert und abgefüllt. Jeweils 1 L der Proben mit der Bezeichnung A, B, C, D, E, F wurden in 1-L-Polyethenflaschen an die Teilnehmer versandt. Die Proben A, B und C waren für die Untersuchung des Gesamtcyanids zu konditionieren, die Proben D, E und F für die Bestimmung des freien Cyanids. Art und Zusammensetzung der Matrices sind in Tabelle 20 beschrieben.

Im Ringversuch 2001 wurden zwei Trinkwässer untersucht (Proben 6 und 7). Die Proben wurden im Labor der Ringversuchsleitung nach DIN 38402-A30 homogenisiert und abgefüllt. Jeweils 1 L der Proben mit der Bezeichnung A, B wurden in 1-L-Polyethenflaschen an die Teilnehmer versandt. Art und Zusammensetzung der Matrices sind in Tabelle 20 beschrieben.

**Tabelle 20 In den Ringversuchen untersuchte Matrices**

Ringversuchsdurchführung	2000			2001	
	3	4	5	6	7
Probe					
Matrix	Abwasser I, kommunal	Abwasser II, kommunal	Trinkwasser	Trinkwasser	Trinkwasser
Parameter *)					
AOX (µg/l)	< 20	< 20	< 20	<u>Nicht bestimmt</u>	
CSB (mg/l)	20	32	< 15		
Gesamt-N (TN <sub>b</sub> ) (mg/l)	9	23	0,7	1,6	< 1
TOC (mg/l)	4	8	0,8	0,8	1,8
TIC (mg/l)	34	65	58	21	57
Zink (mg/l)	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
Kupfer (mg/l)	<u>Nicht bestimmt</u>			0,08	0,21
Nickel (mg/l)				< 0,001	< 0,001
Eisen (mg/l)	0,05	0,08	<0,03	0,06	<0,03
Mangan (mg/l)	0,06	0,1	<0,02	< 0,02	<0,02
Silizium (mg/l)	9	10	7	3,6	8,5

Ringversuchsdurchführung		2000			2001	
Probe		3	4	5	6	7
Matrix		Abwasser I, kommunal	Abwasser II, kommunal	Trinkwasser	Trinkwasser	Trinkwasser
Parameter *)						
Calcium	(mg/l)	72	120	98	72	120
Magnesium	(mg/l)	12	19	15	11	18
Aluminium	(mg/l)	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04
Natrium	(mg/l)	250	160	24	6	14
Kalium	(mg/l)	22	26	3	27	103
Bor	(mg/l)	0,5	2,4	0,04	<u>Nicht bestimmt</u>	
Phosphor	(mg/l)	0,3	0,4	<0,1		
Chlorid	(mg/l)	370	250	41	12	25
Nitrat-N	(mg/l)	7,5	20	2	1,4	0,2
Nitrit-N	(mg/l)	0,3	0,2	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Phosphat	(mg/l)	0,8	1,0	< 0,1	< 0,05	< 0,05
Sulfat	(mg/l)	52	100	57	< 9	59

\*) ermittelt vor dem Aufstocken mit CN-Standardlösung  
Für die Proben 1 und 2 aus dem Ringversuch 1999 liegen keine Informationen vor.

**Tabelle 21: Konzentrationen der Ringversuchsproben und Ist-Werte aus den Ringversuchen**

Dosierung Konzentrat (Tabelle 18) je 1ml der Lösung	Matrix (Tabelle 20) zu 1000 ml Probe	Bezeichnung der Ringversuchsprobe	Erwartungswert CN ( $\mu\text{g/l}$ )	Ist-Wert aus Ringversuch CN ( $\mu\text{g/l}$ )
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	1	Gesamt-CN in 1	100	99
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	2	Gesamt-CN in 2	1000	1106
A	3	Gesamt-CN in 3	125	127
B	4	Gesamt-CN in 4	192	202
C	5	Gesamt-CN in 5	1470	1581
A + D	3	Freies CN in 3	124	105
B + D	4	Freies CN in 4	142	122
C + D	5	Freies CN in 5	424	383
A	6	Gesamt-CN in 6	35	33,6
B	7	Gesamt-CN in 7	25	25,2

### 9.5 Zahl der teilnehmenden Labors

Am Ringversuch beteiligten sich 1998 acht, 1999 24 und 2001 13 Laboratorien.

Im Ringversuch 1999 verblieben acht Laboratorien (Proben 1 und 2), die zur statistischen Auswertung Gesamtcyanid zugelassen wurden.

Im Ringversuch 2000 schloß der DIN ad hoc AK CN auf der Sitzung vom 28.02.2000 aus formalen Gründen Teilnehmer von der statistischen Auswertung aus. Ausgeschlossen wurden:

- Ergebnisse < 50  $\mu\text{g/l}$  CN (1 Labor mit insgesamt 5 Einzelwerten von 24)

- Laboratorien, die über nicht beherrschbare Schwierigkeiten berichteten (1 Labor mit 1 Probe; 1 Labor mit 3 Proben (freies Cyanid); 1 Labor mit sämtlichen Ergebnissen)
- 1 Labor, das eine für den Untersuchungszweck ungeeignete Elektrodenkombination für die CN-Titration einsetzte mit sämtlichen Ergebnissen.

Danach verblieben 18 bis 21 Teilnehmer (Proben 3 bis 5) , die zur statistischen Auswertung zugelassen wurden.

Im Ringversuch 2001 wurden die Ergebnisse aller Teilnehmer für die statistische Auswertung Gesamtcyanid zugelassen.

Die Ringversuchsnorm DIN 38402-A42 fordert mindestens 8 Teilnehmer; die formalen Anforderungen an die CN-Ringversuche wurden erfüllt.

## **9.6 Ausreißerquote**

Gemäß DIN 38402-A42 werden Ringversuchskollektive auf auffällige Laborwerte statistisch geprüft. Bei einem hohen Ausreißeranteil nimmt man an, daß die Methode unzureichend beschrieben oder seitens der Teilnehmer falsch angewendet wurde. In den Ringversuchen wurden sogenannte Typ 1-Ausreißer (laborinterner Ausreißer), Typ 2-Ausreißer (auffälliger Labormittelwert) und Typ 3-Ausreißer (auffälliger hohe Laborstandardabweichung) festgestellt:

- Ausreißeranteile Gesamtcyanid

Probe 1:	2,6 % (1 x Typ 1)
Probe 2:	0 %
Probe 3:	20 % (4 x Typ 3)
Probe 4:	7 % (1 x Typ 2, 1 x Typ 3)
Probe 5:	21 % (1 x Typ 2, 3 x Typ 3)
Probe 6:	0 %
Probe 7	1,9 % (1 x Typ 1)
- Ausreißeranteile freies Cyanid

Proben 3, 4:	0 %
Probe 5:	14 % (1 x Typ 2, 1 x Typ 3).

Nach den Kriterien des DIN NAW I 3 soll der Ausreißeranteil < 25% betragen. Die Ringversuche erfüllten dieses Kriterium für sämtliche Proben.

## **9.7 Wiederholvariationskoeffizient ( $V_I$ )**

$V_I$  erlaubt eine Aussage hinsichtlich der mittleren erreichbaren Wiederholpräzision der einzelnen Laboratorien. Im CN-Ringversuch wurden folgende Ergebnisse erzielt:

- Gesamtcyanid: errechnete  $V_I$  (Probe 1 bis 7): 3,4 %, 4,9 %, 2,3 %, 3,3 %, 3,4 %, 9,1 % und 9,2 %
- Freies Cyanid: errechnete  $V_I$  (Probe 3 bis 5): 6,3 %, 7,8 % und 3,8 %

## **9.8 Vergleichsvariationskoeffizient ( $V_R$ )**

$V_R$  wird im Rahmen der Validierung einer Methode zur qualitativen Bewertung der Methode verwendet. Im CN-Ringversuch wurden folgende Ergebnisse erzielt:

- Gesamtcyanid: errechnete  $V_R$  (Probe 1 bis 7): 6,6 %, 8,7 %, 15 %, 14 %, 9,6 %, 22 % und 17 %
- Freies Cyanid: errechnete  $V_R$  (Probe 3 bis 5): 18 %, 20 % und 9,1 %.

Nach den Kriterien des DIN NAW I 3 soll  $V_R < 30$  % betragen. Die Ringversuche erfüllten für sämtliche Proben dieses Kriterium.

## 9.9 Nachweis- und Bestimmungsgrenze

Die Kenndaten Nachweis- ( $X_{NG}$ ) und Bestimmungsgrenze ( $X_{BG}$ ) sind gemäß DIN 32645 zu ermitteln.  $X_{NG}$  und  $X_{BG}$  können aus dem Vielfachen einer Standardabweichung, entweder direkt (Leerwertmethode, Streuung der Blindwert) oder indirekt (Kalibriergeradenmethode, Verfahrensstandardabweichung  $S_{x0}$ ), ermittelt werden. Für das Validierungsdokument wird die Methode der Schnellschätzung verwendet. Die in 9.9.1 und 9.9.2 präsentierten Daten wurden im Rahmen der Methodenentwicklung im ad hoc AK, getrennt für die IC (Grundverfahren), Titrimetrie (Gesamtverfahren) und Mikrokapillardestillation (Gesamtcyanid über das Gesamtverfahren) erarbeitet. Für sämtliche geprüften apparativen Varianten können die geprüften Arbeitsbereiche als statistisch gesichert angesehen werden.

### 9.9.1 $X_{NG}$ und $X_{BG}$ nach der indirekten Methode für das analytische Grundverfahren IC

Die Kenndaten wurden in verschiedenen Laboratorien für unterschiedliche Arbeitsbereiche zwischen 5  $\mu\text{g/l}$  und 1000  $\mu\text{g/l}$  ermittelt (siehe auch 5.4, Tabelle 14). Die Bestimmungsgrenze nach der Kalibriergeradenmethode soll bei sehr niedrigen Gehalten in der Nähe der Nachweisgrenze erstellt werden. In der Praxis nähert man sich der Bestimmungsgrenze des Verfahrens durch eine dynamische Verschiebung des Arbeitsbereiches zu kleineren Konzentrationen hin. Die Resultate dieser Untersuchungen in 6 verschiedenen Laboratorien sind in Tabelle 22 zusammengefaßt.

Das für die quantitative Analyse wichtige Kenndatum ist  $X_{BG}$ . Betrachtet werden im folgenden die für den Anwendungsbereich der Norm interessierende Kalibrierfunktionen nach DIN 38402 – A 51 (lineare Kalibrierfunktion über 1 Konzentrationsdekade) im Arbeitsbereich  $\leq 50$   $\mu\text{g/l}$  CN.

Für die untersuchten CN-Arbeitsbereiche 5 – 50  $\mu\text{g/l}$  bzw. 10 – 100  $\mu\text{g/l}$  und 50 – 500  $\mu\text{g/l}$  wurden ausreichend geringe  $X_{BG}$  von 14  $\mu\text{g/l}$ , 20  $\mu\text{g/l}$  und 41  $\mu\text{g/l}$  ermittelt. Die relative Ergebnisunsicherheit wurde dabei auf 33 % ( $k$ -Wert = 3) festgesetzt. Für die IC ist der Anwendungsbereich der Norm statistisch gesichert.

**Tabelle 22 Nachweis und Bestimmungsgrenze mit IC  
(Grundverfahren, Kalibriergeradenmethode)**

Labor	Arbeitsbereich (µg/l)	N	X <sub>NG</sub> (µg/l)	X <sub>BG</sub> (µg/l)
Labor 1	5 – 50	15	4,4	14
Labor 2	5 – 120	5	10	35
Labor 3	10 – 100	10	6,2	20
Labor 1	50 – 500	18	12	41
Labor 4	100 – 1000	10	18	60
Labor 5	100 – 1000	5	33	120
Labor 1	200 – 900	5	17	63
Labor 6	200 – 1000	5	90	290

N ist die Anzahl Kalibrierlösungen  
X<sub>NG</sub> ist die Nachweisgrenze nach DIN 32465  
X<sub>BG</sub> ist die Bestimmungsgrenze nach DIN 32465

Die berechneten Größen "X<sub>BG</sub>" für die weiteren geprüften Arbeitsbereiche in Tabelle 22 sind Prüfgrößen für die statistische Absicherung des jeweils kalibrierten Arbeitsbereichs. Sie geben dem Leser dieses Dokuments Anhaltspunkte über die Präzision des Verfahrens im jeweils geprüften Arbeitsbereich zum Zeitpunkt der Methodenentwicklung.

### 9.9.2 X<sub>NG</sub> und X<sub>BG</sub> nach der direkten Methode über das Gesamtverfahren Gesamtcyanid

Experimentelle Blindwerte werden bei korrekter Anwendung der Norm nicht beobachtet (falls experimentelle Blindwerte beobachtet werden, ist die Analyse zu wiederholen, siehe 3.1.2.1).

Für die Schätzung von X<sub>NG</sub> und X<sub>BG</sub> können die Streuungen von Leerproben, aufgestockt mit Spuren des Analyten (siehe 3.1.4.1) sowie die Ergebnisse zu den Sollwertuntersuchungen (siehe 6, Tabelle 15) verwendet werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 23 dargestellt.

**Tabelle 23 Nachweis und Bestimmungsgrenze mit Titrimetrie  
(Gesamtcyanid über das Gesamtverfahren)**

Nr.	Referenz- substanz	Matrix	N	X (µg/l)	$\bar{x}$ (µg/l)	S <sub>x</sub> (µg/l)	X <sub>NG</sub> (µg/l)	X <sub>BG</sub> (µg/l)
1	KCN	Leerwert, vor der Titration aufgestockt mit KCN	12	52	51,9	1,31	4	12
2			12	52	52,1	3,3	10	30
3		Synthetische Lösungen	12	20	21	2	6	12
4			7	50	51	1	3	9
5			7	100	98	4	12	36
6	12		10	9	2	6	12	
7	K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]. 3 H <sub>2</sub> O	12	20	21	2	6	12	
8		12	20	19	4	12	36	
9		12	100	96	4	12	36	

N ist die Anzahl der Untersuchungen  
 $\bar{x}$  ist der mittlere Ist-Wert  
X ist der Sollwert  
S<sub>x</sub> ist die Streuung  
X<sub>NG</sub> ist die Nachweisgrenze (Schnellschätzung) = 3 \* S<sub>x</sub>  
X<sub>BG</sub> ist die Bestimmungsgrenze (Schnellschätzung) = 9 \* S<sub>x</sub>

Aus der Blindwertstreuung wurden für den Arbeitsbereich 52 µg/l (Tabelle 23, Nr. 1-2) Bestimmungsgrenze von 12 µg/l und 30µg/l ermittelt.

Für KCN wurden für die geprüften Konzentration  $\leq 50 \mu\text{g/l}$  (Tabelle 23, Nr. 3-4) Bestimmungsgrenze von  $12 \mu\text{g/l}$  und  $9 \mu\text{g/l}$  ermittelt.

Für  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  wurden für die geprüften Konzentration  $\leq 50 \mu\text{g/l}$  (Tabelle 23, Nr. 6-8) Bestimmungsgrenzen von  $9 \mu\text{g/l}$ ,  $36 \mu\text{g/l}$  und  $12 \mu\text{g/l}$ .

Für Gesamtcyanid über das Gesamtverfahren ist der Anwendungsbereich der Norm statistisch gesichert.

### 9.9.2 $X_{\text{NG}}$ und $X_{\text{BG}}$ nach der direkten Methode über das Gesamtverfahren Gesamtcyanid bei Einsatz der Mikrokapillardestillation

Für die Schätzung von  $X_{\text{NG}}$  und  $X_{\text{BG}}$  wurden die Ergebnisse aus der Vergleichsmessung verwendet (siehe auch 7.2.4, Tabelle 17). Die Ergebnisse sind in Tabelle 24 dargestellt.

**Tabelle 24 Nachweis und Bestimmungsgrenze mit IC (Gesamtcyanid mit Mikrokapillardestillation über das Gesamtverfahren)**

Nr.	Referenz-substanz	Matrix	N	X ( $\mu\text{g/l}$ )	$\bar{x}$ ( $\mu\text{g/l}$ )	Sx ( $\mu\text{g/l}$ )	$X_{\text{NG}}$ ( $\mu\text{g/l}$ )	$X_{\text{BG}}$ ( $\mu\text{g/l}$ )
1	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	synthetisch	28	20	19	2,1	6	19
2	Ohne	Abwasser I	28	30	30,1	1,4	4	13
3	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ KCN $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	Abwasser II	28	20 +20 <u>+20</u> =60	59,6	2,4	7	22
N ist die Anzahl der Untersuchungen			X ist der Sollwert					
$\bar{x}$ ist der mittlere Ist-Wert			Sx ist die Streuung					
$X_{\text{NG}}$ ist die Nachweisgrenze (Schnellschätzung) = $3 * S_x$			$X_{\text{BG}}$ ist die Bestimmungsgrenze (Schnellschätzung) = $9 * S_x$					

Für  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  in synthetischer Matrix wurde für die geprüfte Konzentration  $20 \mu\text{g/l}$  (Tabelle 24, Nr. 1) eine Bestimmungsgrenze von  $19 \mu\text{g/l}$  ermittelt.

Für das Abwasser wurde für die geprüfte Niveau  $30 \mu\text{g/l}$  (Tabelle 24, Nr. 2) eine Bestimmungsgrenze von  $13 \mu\text{g/l}$  ermittelt.

Für das mit einem Mischstandard aufgestockte Abwasser wurde für die geprüfte Konzentration  $60 \mu\text{g/l}$  (Tabelle 24, Nr. 3) eine Bestimmungsgrenze von  $22 \mu\text{g/l}$  ermittelt.

Für das Gesamtverfahren Gesamtcyanid bei Einsatz der Mikrokapillardestillation ist der Anwendungsbereich der Norm statistisch gesichert.

### 9.10 Vergleich mit Ergebnissen anderer Verfahren

Dem ad hoc AK lagen die Auswertungen von zwei Ringversuchen vor (9.10.1, 9.10.2). Ein Vergleich dieser Kenndaten mit denen des Validierungsringversuchs ist methodisch nicht möglich (nicht vergleichbare Arbeitsbereiche, andere Matrices). Für den Cyanid-Analytiker können die Daten jedoch hilfreich sein, das Leistungsvermögen der Norm DIN 38405 - D 7 besser einschätzen zu können.

### 9.10.1 Ringversuch 1980 Ruhrverband Essen

Methode: DIN 38405 - D 13 mit 14 bis 17 Teilnehmern..

Referenzsubstanzen: KCN,  $K_3[Fe(CN)_6]$

Matrices: synthetisch, Grundwasser, aufgestocktes Grundwasser jeweils für Gesamt-CN und freies CN. Ergebnisse (Auswertemethode und Ausreißeranteile nicht bekannt):

- synthetischen Probe , ca. 4,5 mg/l CN mit Vergleichsvariationskoeffizienten ( $V_R$ ) von 6% (Gesamt-CN) und 8 % (freies CN)
- Grundwasser, Gesamt-CN, ca. 0,6 mg/l,  $V_R$  28%; freies CN, ca. 0,14 mg/l,  $V_R$  31 %
- aufgestocktes Grundwasser, Gesamt-CN, ca. 1 mg/l,  $V_R$  25 %; freies CN ca. 0,3 mg/l,  $V_R$  22 %.

### 9.10.2 Ringversuch 1996, VKI, Dänemark

Methode: verschiedene Verfahren, 28 Teilnehmer.

Ergebnis (Auswertung nach ISO 5725-2):

- Grundwasserprobe, 1,5  $\mu\text{g/l}$  CN. Ausreißeranteil: 10%,  $V_R$ : 25 % (eingesetzte Referenzsubstanz: unbekannt).

### 9.10.3 Ringversuch 2001, Landesinstitut für den Öffentl. Gesundheitsdienst NRW, Münster

DIN 38405 - D 7, - D 14, ISO 14403 mit 44 bis 54 Teilnehmern.

Referenzsubstanzen:  $K_4[Fe(CN)_6]$

Matrices: Trinkwasser, (Auswertemethode: robuste Statistik nach LAWA):

- Trinkwasser, 55  $\mu\text{g/l}$  CN,  $V_R$  25 %
- Trinkwasser, 87  $\mu\text{g/l}$  CN,  $V_R$  30 %
- Trinkwasser, 123  $\mu\text{g/l}$  CN,  $V_R$  16 %
- Trinkwasser, 210  $\mu\text{g/l}$  CN,  $V_R$  18 %
- Trinkwasser, 263  $\mu\text{g/l}$  CN,  $V_R$  17 %
- Trinkwasser, 347  $\mu\text{g/l}$  CN,  $V_R$  19 %
- Trinkwasser, 415  $\mu\text{g/l}$  CN,  $V_R$  16 %

### Zitierte Unterlagen

- [Mertens] Mertens, Hans: Die Bestimmung von Cyaniden in Wasser und in festen Abfällen. Zeitschrift für Wasser und Abwasserforschung, 9. Jahrg. Nr. 6/76. 1976
- [Merck] Merck Chemikalien, Reagenzien Katalog 1999
- [Laborrichtlinien] Richtlinien für Laboratorien (GUV 16.17 und ZH 1/119, Ausgabe Oktober 1993)