



# ÖNORM S 2119

Ausgabe: 2000-03-01

Auch Normengruppen S3 und U2

ICS 13.030.01

## Bestimmung von bei pH 4 leicht freisetzbaren Sulfiden und Cyaniden in Abfällen

Determination of sulfides and cyanides in waste easily liberatable at pH 4

Détermination des sulfures et cyanures aisément libérables à pH 4

Fortsetzung  
ÖNORM S 2119 Seiten 2 bis 7

Medieninhaber und Hersteller: Österreichisches Normungsinstitut, A-1021 Wien  
Copyright © ON - 2000. Alle Rechte vorbehalten;  
Nachdruck oder Vervielfältigung, Aufnahme auf oder in sonstige Medien oder Datenträger  
nur mit Zustimmung des ON gestattet!  
Verkauf von in- und ausländischen Normen und technischen Regelwerken durch:  
ON Österreichisches Normungsinstitut, Heinestraße 38, Postfach 130, A-1021 Wien  
Tel.: (+43 1) 213 00-805, Fax: (+43 1) 213 00-818, E-Mail: sales@on-norm.at,  
Internet: <http://www.on-norm.at>  
[www.ris.bka.gv.at](http://www.ris.bka.gv.at)

**Fachnormenausschuss 224**  
Charakterisierung von Abfällen

**Preisgruppe 8**

## Inhaltsverzeichnis

<b>1 Anwendungsbereich</b> .....	<b>3</b>
<b>2 Normative Verweisungen</b> .....	<b>3</b>
<b>3 Gefahren</b> .....	<b>3</b>
<b>4 Bestimmung von leicht freisetzbarem Sulfid</b> .....	<b>3</b>
4.1 Grundlage des Verfahrens .....	3
4.2 Störungen .....	3
4.3 Reagenzien .....	3
4.4 Geräte .....	3
4.5 Durchführung .....	4
4.6 Angabe des Ergebnisses .....	4
<b>5 Bestimmung von leicht freisetzbarem Cyanid</b> .....	<b>5</b>
5.1 Grundlage des Verfahrens .....	5
5.2 Reagenzien .....	5
5.3 Geräte .....	5
5.4 Durchführung .....	5
5.5 Angabe des Ergebnisses .....	5
<b>6 Analysenbericht</b> .....	<b>6</b>
<b>Anhang A (informativ): Literaturhinweise</b> .....	<b>7</b>

## 1 Anwendungsbereich

Diese ÖNORM beschreibt Methoden zur Bestimmung von bei pH 4 leicht freisetzbaren Sulfiden und Cyaniden. Diese werden in der Festsetzungsverordnung als gefahrenrelevante Eigenschaften (Kriterium H12) angeführt, wenn sie die folgenden Grenzwerte übersteigen:

$S^{2-}$ leicht freisetzbar	10 000 mg je kg TM	
$CN^{-}$ leicht freisetzbar	1 000 mg je kg TM	(TM ... Trockenmasse)

## 2 Normative Verweisungen

Die folgenden normativen Dokumente enthalten Festlegungen, die durch Verweisung in diesem Text Bestandteil dieser ÖNORM sind. Datierete Verweisungen erfassen spätere Änderungen oder Überarbeitungen dieser Publikationen nicht. Vertragspartner, die diese ÖNORM anwenden, werden jedoch aufgefordert, die Möglichkeit zu prüfen, die jeweils neuesten Ausgaben der nachfolgend angegebenen normativen Dokumente anzuwenden. Bei undatierten Verweisungen ist die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen normativen Dokuments anzuwenden. Rechtsvorschriften sind immer in der jeweils geltenden Fassung anzuwenden.

ÖNORM M 6270	Untersuchung von Klärschlamm - Bestimmung des Wassergehaltes und der Trockenmasse
BGBl. II Nr. 227/1997	Festsetzungsverordnung 1997

## 3 Gefahren

Es wird darauf aufmerksam gemacht, dass leicht freisetzbare Cyanide und Sulfide sehr giftig sind; daher muss beim Umgang mit diesen Substanzen und ihren Lösungen ganz besonders vorsichtig vorgegangen werden. Alle Verfahrensschritte müssen in einem Abzug durchgeführt werden. Kontakt der Lösungen mit Haut und Augen ist zu vermeiden. Beim Pipettieren müssen stets Sicherheitspipetten verwendet werden. Proben und Lösungen, die freie Cyanide oder Sulfide enthalten, sind den Vorschriften gemäß zu entsorgen.

## 4 Bestimmung von leicht freisetzbarem Sulfid

### 4.1 Grundlage des Verfahrens

Die Probe wird bei pH 4 mit einer Pufferlösung gerührt und das freigesetzte Sulfid in einem Stickstoffstrom in eine Absorptionslösung aus 0,05-molarer Jod-Lösung eingeleitet. Danach wird die Konzentration an Sulfid maßanalytisch bestimmt.

### 4.2 Störungen

Folgende Ionen stören, wenn die nachfolgenden Konzentrationen in der Absorptionslösung überschritten werden:

- Cyanid 2 mg/l
- Iodid 20 mg/l
- Sulfit 700 mg/l
- Thiosulfat 900 mg/l

Diese Ionen täuschen einen nicht vorhandenen Gehalt an leicht freisetzbaren Sulfiden vor.

### 4.3 Reagenzien

#### 4.3.1 Pufferlösung mit pH = 4,0

#### 4.3.2 80 g Kaliumhydrogenphthalat, $C_8H_5KO_4$ , sind in 920 ml warmem entionisiertem Wasser zu lösen

#### 4.3.3 Jodlösung mit $c(J_2) = 0,05 \text{ mol/l}$

#### 4.3.4 Natriumthiosulfat-Lösung $c(Na_2S_2O_3) = 0,1 \text{ mol/l}$

#### 4.3.5 Stärkelösung

#### 4.3.6 Stickstoff, rein

#### 4.3.7 Entionisiertes Wasser

### 4.4 Geräte

#### 4.4.1 Apparatur für die Abtrennung leicht flüchtiger Stoffe durch Strippen

Die in [Bild 1](#) gezeigte Apparatur oder eine gleich geeignete wird für die Bestimmung empfohlen. Sie besteht aus den folgenden Teilen:

- Dreihalskolben 500 ml mit Schliffverbindungen
- Tropftrichter 250 ml
- Waschflasche 250 ml als Absorptionsgefäß
- Magnetrührer mit Stäbchen.

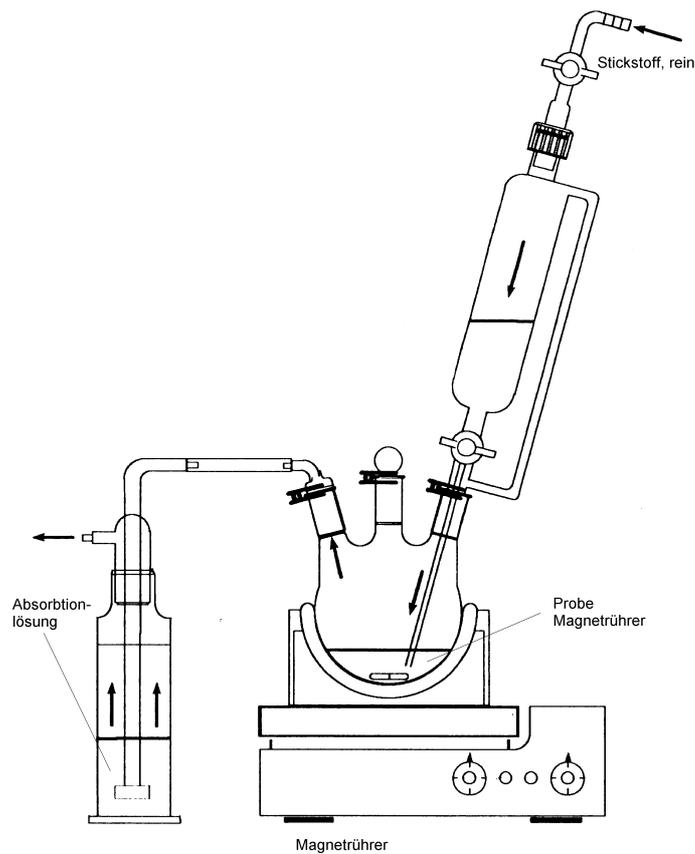


Bild 1

#### 4.4.2 Durchflussmessgerät für die Messung des Durchsatzes an Stickstoff

#### 4.4.3 Bürette 20 ml

#### 4.5 Durchführung

In den Dreihalskolben wird ca. 1 g unbehandelte Probe des Abfalls auf 10 mg genau eingewogen. 20 ml Jod-Lösung gemäß 4.3.2 sind in die Waschflasche einzubringen. Danach ist die Apparatur nach Bild 1 zusammenzusetzen und mit Schlißklammern dicht zu verschließen. Dann werden 25 ml Phthalat-Pufferlösung gemäß 4.3.1 in den Tropftrichter eingebracht und der Magnetrührer eingeschaltet. Der Inhalt des Tropftrichters wird nun in den Dreihalskolben getropft (Geschwindigkeit ca. 1 Tropfen pro Sekunde), danach wird der Hahn des Tropftrichters geschlossen und der Kolbeninhalt 30 Minuten gerührt. Der Tropftrichter wird mit der Stickstoffleitung verbunden und der Gasdurchsatz nach Öffnen des Hahnes auf 30 Liter bis 60 Liter pro Stunde eingestellt. Nach weiteren 30 Minuten wird die Waschflasche der Apparatur so abgenommen, dass die Jod-Lösung vollständig in die Waschflasche ausgeblasen werden kann. Die Jodlösung wird nun mit der Natriumthiosulfat-Lösung gemäß 4.3.3 titriert, bis die Lösung farblos wird.

Unmittelbar vor Titrationsende sind als Indikator zur Endpunkterkennung einige Tropfen Stärkelösung gemäß 4.3.4 zuzugeben (Umschlag von blau nach farblos).

In einer Parallelprobe des Abfalls wird nach ÖNORM M 6270 die Trockenmasse (TM) bestimmt.

#### 4.6 Angabe des Ergebnisses

Die Massenkonzentration an leicht freisetzbarem Sulfid  $c(\text{S}^{2-})$  in mg/kg TM ist nach folgender Formel zu berechnen:

$$c(\text{S}^{2-}) = \frac{(V_1 - V_0) \cdot f_1 \cdot 1000}{V_S} \quad (1)$$

$V_1$  ..... 20 ml Jodlösung (gemäß 4.3.2)

$V_0$  ..... Volumen in ml der bei der Titration der Probe verbrauchten 0,1-molaren Natriumthiosulfat-Lösung gemäß 4.3.3

$V_S$  ..... Probenmenge in g TM

$f_1$  ..... = 1,603 in mg/ml (Masse an Sulfid in mg, die 1 ml Jodlösung mit 0,05 mol/l entspricht).

## 5 Bestimmung von leicht freisetzbarem Cyanid

### 5.1 Grundlage des Verfahrens

Die Probe wird bei pH 4 mit EDTA- und Zink-Cadmiumsulfat-Lösung behandelt. Die freigesetzte Blausäure wird in einem Stickstoffstrom in ein Absorptionsgefäß mit Natriumhydroxid eingeleitet. Der Inhalt des Absorptionsgefäßes wird mit Silbernitrat-Lösung titriert. Überschüssige Silberionen bilden mit 5-(4-Dimethylaminobenzyliden)-rhodanin einen roten Silberkomplex.

### 5.2 Reagenzien

#### 5.2.1 Pufferlösung pH = 4,0

80 g Kaliumhydrogenphthalat,  $C_8H_5KO_4$ , sind in 920 ml warmem entionisiertem Wasser zu lösen.

#### 5.2.2 EDTA-Lösung

100 g Ethylen-dinitrilo-tetraessigsäure-Dinatriumsalz,  $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2H_2O$ , sind in 940 ml warmem entionisiertem Wasser zu lösen.

#### 5.2.3 Zink-Cadmiumsulfat-Lösung

100 g Zinksulfat-Heptahydrat,  $ZnSO_4 \cdot 7 H_2O$ , und 100 g Cadmiumsulfat-Oktahydrat,  $3 CdSO_4 \cdot 8 H_2O$ , sind in entionisiertem Wasser zu lösen und auf 1000 ml aufzufüllen.

#### 5.2.4 Natriumhydroxid-Lösung mit $c(NaOH) = 1 \text{ mol/l}$

#### 5.2.5 Silbernitrat-Lösung mit $c(AgNO_3) = 0,01 \text{ mol/l}$

#### 5.2.6 Silbernitrat-Lösung mit $c(AgNO_3) = 0,001 \text{ mol/l}$

#### 5.2.7 Indikatorlösung

0,02 g 5-(4-Dimethylaminobenzyliden)-rhodanin,  $C_{12}H_{12}N_2OS_2$ , sind in Propan-2-on (Aceton) zu lösen und mit Propan-2-on (Aceton) auf 100 ml aufzufüllen.

Diese Lösung ist etwa eine Woche stabil, wenn sie im Dunklen gelagert wird.

#### 5.2.8 Entionisiertes Wasser

### 5.3 Geräte

Es werden die gleichen Geräte verwendet wie in 4.4 beschrieben.

### 5.4 Durchführung

In den Dreihalskolben wird ca. 1 g unbehandelte Probe des Abfalls auf 10 mg genau eingewogen. 10 ml der Natriumhydroxid-Lösung gemäß 5.2.4 sind in die Waschflasche einzubringen. Danach ist die Apparatur nach Bild 1 zusammenzusetzen und mit Schlißklammern dicht zu verschließen. Dann werden 25 ml Phthalat-Pufferlösung gemäß 5.2.1, 5 ml Zink-Cadmiumsulfat-Lösung gemäß 5.2.3 und 5 ml EDTA-Lösung gemäß 5.2.2 in den Tropftrichter eingebracht. Der Tropftrichter wird mit der Stickstoffleitung verbunden und der Magnetrührer eingeschaltet. Der Inhalt des Tropftrichters wird in den Dreihalskolben getropft (Geschwindigkeit ca. 1 Tropfen pro Sekunde), danach wird der Gasdurchsatz nach Öffnen des Hahnes auf 30 Liter bis 60 Liter pro Stunde eingestellt. Nach 4 Stunden ist das Strippen zu beenden.

Der Inhalt des Absorptionsgefäßes ist in einen 50-ml-Titrationskolben überzuführen. Das Absorptionsgefäß ist dreimal mit je etwa 5 ml entionisiertem Wasser zu waschen, das Waschwasser ist ebenfalls in den Titrationskolben einzubringen. Dann werden 0,1 ml Indikatorlösung gemäß 5.2.7 zugesetzt. Die Spitze der Bürette, die die Silbernitrat-Lösung gemäß 5.2.6 enthält, ist in die Lösung einzutauchen. Unter Rühren (zB mit einem Magnetrührer) wird bis zum Umschlag von gelb nach rot titriert. Die Farbe ist nur kurze Zeit stabil.

Werden mehr als 30 ml Silbernitrat-Lösung gemäß 5.2.6 verbraucht, dann ist die Bestimmung unter Verwendung der Silbernitrat-Lösung gemäß 5.2.5 zu wiederholen. Die Blindwertbestimmung ist an 10 ml Natriumhydroxidlösung gemäß 5.2.4 durchzuführen.

Der Verbrauch an Silbernitrat bei der Blindwertbestimmung liegt meist bei 0,08 ml. Wird ein Blindwert von 0,2 ml überschritten, dann ist die Bestimmung mit neuen Chemikalien zu wiederholen.

In einer Parallelprobe des Abfalls wird nach ÖNORM M 6270 die Trockenmasse (TM) bestimmt.

### 5.5 Angabe des Ergebnisses

Die Massenkonzentration an leicht freisetzbarem Cyanid  $c(CN^-)$  in mg/kg TM ist bei Verwendung der Silbernitrat-Lösung gemäß 5.2.6 nach folgender Formel zu berechnen:

$$c(CN^-) = \frac{(V_1 - V_0) \cdot f_1 \cdot 1000}{V_s} \quad (2)$$

Bei Verwendung der Silbernitrat-Lösung [gemäß 5.2.5](#) ist die folgende Formel zu verwenden:

$$c(\text{CN}^-) = \frac{(10 V_2 - V_0) \cdot f_1 \cdot 1000}{V_S} \quad (3)$$

Hierin bedeutet:

$V_0$  ..... Volumen in ml der bei der Titration der Blindwertlösung verbrauchten Silbernitrat-Lösung [gemäß 5.2.6](#)

$V_1$  ..... Volumen in ml der bei der Titration der Probe verbrauchten Silbernitrat-Lösung [gemäß 5.2.6](#)

$V_2$  ..... Volumen in ml der bei der Titration der Probe verbrauchten Silbernitrat-Lösung [gemäß 5.2.5](#)

$V_S$  ..... Probenmenge in g TM

$f_1$  ..... = 0,052 mg/ml (Masse an Cyanid in mg, die 1 ml Silbernitrat-Lösung mit 0,001 mol/l entspricht).

## 6 Analysenbericht

Der Analysenbericht hat zumindest folgende Angaben zu enthalten:

- einen Hinweis auf diese ÖNORM
- das Ergebnis und die Berechnungsweise
- Angaben über Abweichungen von der in dieser ÖNORM festgelegten Vorgangsweise sowie alle Umstände, die das Ergebnis beeinflusst haben könnten
- Datum, Name des für die Analyse Verantwortlichen.

**Anhang A (informativ):** Literaturhinweise

ÖNORM M 6285      Wasseruntersuchung - Bestimmung von Gesamtcyanid und leicht freisetzbarem Cyanid

