

Soil Contamination Report on the collected samples from Tanta El

Mansoura Damietta Railway Line

1. A total of six soil samples were taken from the following locations on Tanta El Mansoura Damietta Railway Line on 30 November 2020.

Sample No	Location
1	Rajdia Station
2	Mahla El-Kobra
3	El Mansora Station
4	Samanod Station
5	Sherbin Station
6	Damietta Yard (Adjacent to the store Building)

2. The soil excavated during boring was sampled in such a manner that the sample obtained is sufficiently representative of the soil layer concerned and that the contaminant concentrations have not suffered evaporation or contamination caused by the packaging or the sampling equipment.
3. The samples were collected at depth (15-30cm) after removing the 30 cm top soil. They were collected in sealed polyethylene bags using a clean stainless-steel shovel to avoid any cross-contamination. The bags were numbered and the location was written on each of them.
4. The samples were transported to the lab of Environmental Geochemical Analysis and Consultation Unit at The National Research Center – Dokki Giza on 1 December 2020 where they were prepared for conducting the required analysis. The following preparation steps were conducted:
 - The collected samples were air dried for ten days with continuous rotation in a controlled environment to avoid cross-contaminations.
 - After removal of recognizable plant debris and stones, representative sub-samples were obtained by coning and quartering.
 - Soil samples were taken and passed through a 2 mm sieve to remove large particles.

5. The soil samples were then analyzed for selected chemical analyses to determine the concentrations of the following elements:
 - a) Cadmium
 - b) Chromium (total)
 - c) Cyanide
 - d) Lead
 - e) Mercury
 - f) Organic phosphors
 - g) Copper
 - h) Nitrates
 - i) Chlorides
 - j) Oil and Grease
 - k) Biological oxygen demand
 - l) Chemical oxygen demand
6. Total heavy metals concentrations were measured using (ICP-OES) with Synchronous Vertical Dual View (SVDV). In this analysis, 0.5g of the powdered sample was digested on a steam bath using the acid mixture (HF, HClO₄, and HNO₃).
7. The measured values of the concentrations and properties are recorded in the attached report that was prepared by the Environmental Geochemical Analysis and Consultation Unit at The National Research Center.
8. The records of heavy metals can be compared with the attached critical values.
9. With respect to the threshold values of other parameters, please note the following:
 - All agricultural collected soil samples in the study areas (six representative soil samples) are classified as clayey soil with high concentrations of organic matters.
 - Measures for the effect of chlorides on the concrete buildings should be considered during construction.
 - Oil and grease were not detected in the samples due to non-penetration of them under the ballast of the tracks.
10. Photos for the locations during collecting the samples in-situ are attached.



Date 24-12-2020

Evaluation Report

Sample Description : Solid samples (Soil Samples)

A total of 6 samples were collected at depth (15-30cm) during 2020 (Table 1). They were collected in sealed polyethylene bags using a clean stainless-steel shovel to avoid any cross-contamination.

The collected samples were air dried for ten days with continuous rotation in a controlled environment to avoid cross-contaminations. After removal of recognizable plant debris and stones, representative sub-samples were obtained by coning and quartering.

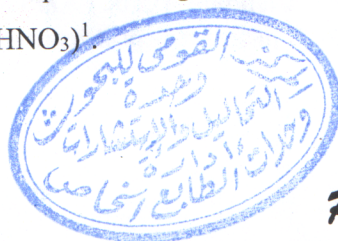
Soil samples were taken and passed through a 2 mm sieve to remove large particles. The soil samples were then analyzed for selected chemical analyses.

Table 1. List of the collected samples and their locations.

Sample No	Name of Area	
1	Rajdia Station	Agriculture land by Railway
2	Mahla El-Kobra	Agriculture land by Railway
3	El Mansora Station	Agriculture land by Railway
4	Samnod Station	Agriculture land by Railway
5	Sherbin Station	Agriculture land by Railway
6	Damita Yard	agriculture land by Railway

(Adjacent to the store Building)

Total heavy metals concentrations were measured using (ICP-OES) with Synchronous Vertical Dual View (SVDV). In this analysis, 0.5g of the powdered sample was digested on a steam bath using the acid mixture (HF, HClO₄, and HNO₃)¹.



General Supervisor

A. Melegy
Prof. Dr. Ahmed Melegy





Sample: (1)

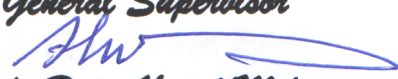
parameters	Unit	Concentration	Analysis methodology APHA(2017)
Chemical oxygen demand ,COD	mgO ₂ /Kg	1650	5220D
Biological oxygen demand ,BOD	mgO ₂ /Kg	410	5210B
Chloride	mg/Kg	800	4500 Cl-B
Nitrates	mg/Kg	90	4500NO ₃ -B
Total phosphorus	mg/Kg	450	4500PC
Oil and grease	mg/Kg	N.D.	5520B

N.D.: Not detected

Sample: (2)

parameters	Unit	Concentration	Analysis methodology APHA(2017)
Chemical oxygen demand ,COD	mgO ₂ /Kg	1700	5220D
Biological oxygen demand ,BOD	mgO ₂ /Kg	450	5210B
Chloride	mg/Kg	950	4500 Cl-B
Nitrates	mg/Kg	80	4500NO ₃ -B
Total phosphorus	mg/Kg	600	4500PC
Oil and grease	mg/Kg	N.D.	5520B

APHA (2017) Standards Methods for the Examination of Water and Wastewater, 23rd edition. American Public Health Association, Washington, DC.

General Supervisor

Prof. Dr. Ahmed Melegy

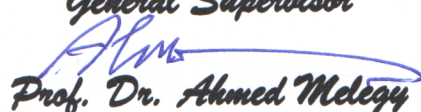


Sample: (3)

parameters	Unit	Concentration	Analysis methodology APHA(2017)
Chemical oxygen demand ,COD	mgO ₂ /Kg	1560	5220D
Biological oxygen demand ,BOD	mgO ₂ /Kg	390	5210B
Chloride	mg/Kg	1100	4500 Cl-B
Nitrates	mg/Kg	75	4500NO ₃ -B
Total phosphorus	mg/Kg	620	4500PC
Oil and grease	mg/Kg	N.D.	5520B

Sample: (4)

Parameters	Unit	Concentration	Analysis methodology APHA(2017)
Chemical oxygen demand , COD	mgO ₂ /Kg	1750	5220D
Biological oxygen demand, BOD	mgO ₂ /Kg	500	5210B
Chloride	mg/Kg	1050	4500 Cl-B
Nitrates	mg/Kg	85	4500NO ₃ -B
Total phosphorus	mg/Kg	500	4500PC
Oil and grease	mg/Kg	N.D.	5520B

General Supervisor

Prof. Dr. Ahmed Melegy



Sample: (5)

parameters	Unit	Sample: (5) Concentration	Analysis methodology APHA(2017)
Chemical oxygen demand ,COD	mgO ₂ /Kg	1330	5220D
Biological oxygen demand ,BOD	mgO ₂ /Kg	375	5210B
Chloride	mg/Kg	500	4500 Cl-B
Nitrates	mg/Kg	40	4500NO ₃ -B
Total phosphorus	mg/Kg	350	4500PC
Oil and grease	mg/Kg	N.D.	5520B

Sample: (6)

parameters	Unit	Concentration	Analysis methodology APHA(2017)
Chemical oxygen demand ,COD	mgO ₂ /Kg	1400	5220D
Biological oxygen demand ,BOD	mgO ₂ /Kg	400	5210B
Chloride	mg/Kg	420	4500 Cl-B
Nitrates	mg/Kg	30	4500NO ₃ -B
Total phosphorus	mg/Kg	380	4500PC
Oil and grease	mg/Kg	N.D.	5520B

General Supervisor

Prof. Dr. Ahmed Melegy



Evaluation of some selected heavy metals

Sample Description : Solid samples
Receiving Date: 10-12-2020.

Table 1. Metal analysis results of solid (mg/kg)

Parameter	1	2	3	4	5	6
Arsenic (As)	8.75	2.4	1.75	5.7	5.25	1.25
Copper (Cu)	103.7	71.2	48.2	85	90	40
Lead (Pb)	51.25	53.87	32.5	78.75	90	27.5
Chromium (Cr)	45	30	32.5	45	28.75	20
Cadmium	0.72	4	3.5	0.75	0.4	< 0.05
Mercury (Hg)	<0.05	<0.05	<0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05

Date 24-12-2020

General Supervisor

Prof. Dr. Ahmed Melegy



Table 2. Cyanide analysis results of solid (mg/kg)

Parameter	1	2	3	4	5	6
Cyanide (CN)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

N.D.: Not detected

References

1. Thompson M., Analytical methods in applied environmental geochemistry. in applied environmental geochemistry (ed. Thornton, I., Academic press INC., London, LTD. (1983).
2. **APHA (2017)** Standards Methods for the Examination of Water and Wastewater, 23rd edition. American Public Health Association, Washington, DC.

Date 24-12-2020



General Supervisor

Prof. Dr. Ahmed Melegy



Annex A
CONTAMINATION THRESHOLD VALUES RECOMMENDED BY VAI
(ISO/WHO/DIN/BSI/EURO/EPA)

TABLE XVI. CRITICAL LIMITS OR MAXIMUM ALLOWABLE CONCENTRATION METALS IN SOILS IN SEVERAL COUNTRIES*

Country	Critical limits (mg Kg ⁻¹)**					
	Pb	Cd	Cu	Zn	Ni	Cr
Denmark	40	0.3	30	100	10	5
Sweden ¹	30-60	nv	nv	nv	nv	n
Finland	38	0.3	32	90	40	8
Netherlands	85	0.8	36	140	35	1
Germany ¹	40-100	0.4-1.5	20-60	60-200	15-70	3
Switzerland	50	0.8	50	200	50	7
Czech Republic	70	0.4	70	150	60	1
Eastern Europe ²	32	2	55	100	85	9
Ireland	50	1.0	50	150	3	0
Canada	25	0.5	3	050	2	0

*Source: www.epa.gov/oerrpage/superfund/programs/risk/ecorisk/exhibits/exhibit1.pdf

** Values are for protection of all land uses

1. The first value is for sandy soil, second value for clay soil

2. Eastern Europe includes Russia, Ukraine, Moldavia and Belarus

nv = no value

Date 24-12-2020

General Supervisor
Prof. Dr. Ahmed Melegy

Station Name **Photo for soil sampling and collection**

Sample (1)
- El
Ragddya



Sample (2)
- El Mahala
El Kobra



Station Name **Photo for soil sampling and collection**

**Sample (3)
- El
Mansoura**

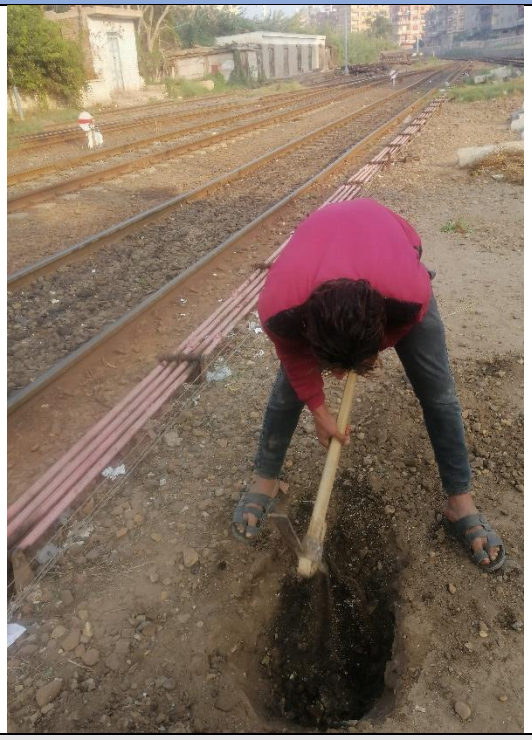
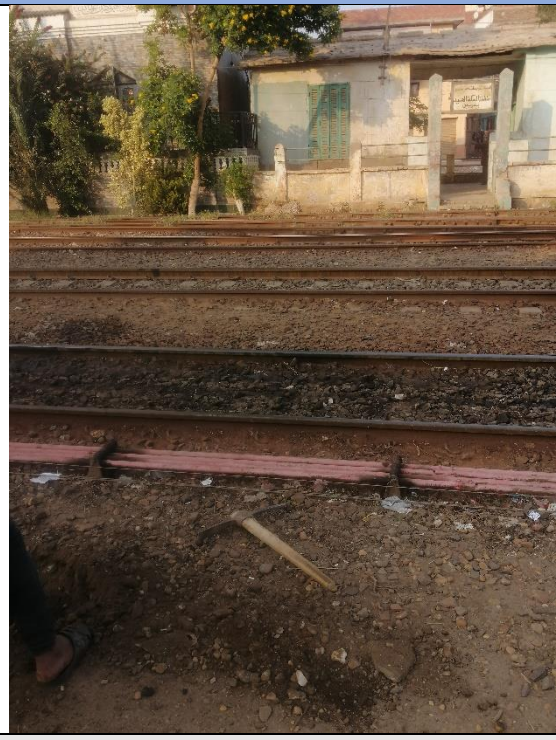


**Sample (4)
-
Samannoud**



Station Name	Photo for soil sampling and collection	
--------------	--	--

**Sample (5)
- Sherbine**



**Sample (6)
- Damietta**



Bodenbeschaffenheit

**Bestimmung von Cadmium, Chrom, Cobalt, Kupfer, Blei, Mangan,
Nickel und Zink im Königswasserextrakt**

Flammen- und elektrothermisches atomabsorptionsspektrometrisches Verfahren (ISO 11047:1998)

DIN**ISO 11047**

ICS 13.080.10

Soil quality — Determination of cadmium, chromium, cobalt, copper, lead, manganese, nickel and zinc in aqua regia extracts of soil — Flame and electrothermal atomic absorption spectrometric methods (ISO 11047:1998)

Qualité du sol — Dosage du cadmium, chrome, cobalt, cuivre, plomb, manganèse, nickel et zinc dans les extraits de sol à l'eau régale — Méthodes par spectrométrie d'absorption atomique avec flamme et atomisation électrothermique (ISO 11047:1998)

Die Internationale Norm ISO 11047:1998-05-01, „Soil quality — Determination of cadmium, chromium, cobalt, copper, lead, manganese, nickel and zinc in aqua regia extracts of soil — Flame and electrothermal atomic absorption spectrometric methods“, ist unverändert in diese Deutsche Norm übernommen worden.

Nationales Vorwort

Diese Norm wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 190 „Bodenbeschaffenheit“ aufgestellt. Für Deutschland war der NAW I 2 „Boden- und Abfalluntersuchung“ an der Bearbeitung beteiligt.

Zu den in dieser Norm zitierten Internationalen Normen wird im Folgenden auf die entsprechenden DIN-Normen verwiesen:

ISO 3696	siehe DIN ISO 3696
ISO 5725-1	siehe DIN ISO 5725-1
ISO 11465	siehe DIN ISO 11465
ISO 11466	siehe DIN ISO 11466

Fortsetzung Seite 2 bis 23

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN ISO 3696, *Wasser für analytische Zwecke — Anforderungen und Prüfungen; Identisch mit ISO 3696:1987.*

DIN ISO 5725-1, *Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen — Teil 1: Allgemeine Grundlagen und Begriffe (ISO 5725-1:1994).*

DIN ISO 11465, *Bodenbeschaffenheit — Bestimmung der Trockensubstanz und des Wassergehaltes auf Grundlage der Masse — Gravimetrisches Verfahren (ISO 11465:1993).*

DIN ISO 11466, *Bodenbeschaffenheit — Extraktion in Königswasser löslichen Spurenmetallen (ISO 11466:1995).*

Deutsche Übersetzung

Bodenbeschaffenheit

Bestimmung von Cadmium, Chrom, Cobalt, Kupfer, Blei, Mangan, Nickel und Zink im Königswasserextrakt

Flammen- und elektrothermisches atomabsorptionsspektrometrisches Verfahren (ISO 11047:1998)

Inhalt

	Seite
Vorwort	4
1 Anwendungsbereich	5
2 Normative Verweisungen	6
3 Verfahren A — Bestimmung von Cadmium, Chrom, Cobalt, Kupfer, Blei, Mangan, Nickel und Zink mit der Flammen-Atomabsorptionsspektrometrie	6
3.1 Grundlagen.....	6
3.2 Reagenzien.....	7
3.3 Herstellung von Stamm- und Standardlösungen von einzelnen Elementen	8
3.4 Geräte	10
3.5 Durchführung.....	10
3.6 Messung der Probe	13
3.7 Berechnung.....	13
3.8 Präzision des Verfahrens.....	14
3.9 Angabe der Ergebnisse	14
3.10 Prüfbericht.....	14
4 Verfahren B – Bestimmung von Cadmium, Chrom, Cobalt, Kupfer, Blei, Mangan, Nickel und Zink mit der elektrothermischen Atomabsorptionsspektrometrie	14
4.1 Grundlagen.....	14
4.2 Reagenzien.....	15
4.3 Stamm- und Standardlösungen	15
4.4 Geräte	17
4.5 Durchführung.....	18
4.6 Kalibrierung und Bestimmung	20
4.7 Erstellen der Kurve.....	20
4.8 Berechnung aus einer Kalibrierkurve	20
4.9 Angabe der Ergebnisse	21
4.10 Präzision des Verfahrens.....	21
4.11 Prüfbericht.....	21
Anhang A (informativ) Ergebnisse von Laboratoriumsvergleichuntersuchungen	22

Vorwort

Die ISO (Internationale Organisation für Normung) ist die weltweite Vereinigung nationaler Normungsinstitute (ISO-Mitglieds Körperschaften). Die Erarbeitung Internationaler Normen obliegt den Technischen Komitees der ISO. Jede Mitglieds Körperschaft, die sich für ein Thema interessiert, für das ein Technisches Komitee eingesetzt wurde, ist berechtigt, in diesem Komitee mitzuarbeiten. Internationale (staatliche und nichtstaatliche) Organisationen, die mit der ISO in Verbindung stehen, sind an den Arbeiten ebenfalls beteiligt. Die ISO arbeitet bei allen Angelegenheiten der elektrotechnischen Normung eng mit der Internationalen Kommission (IEC) zusammen.

Die von den Technischen Komitees verabschiedeten internationalen Norm-Entwürfe werden den Mitglieds Körperschaften zur Abstimmung vorgelegt. Die Veröffentlichung als Internationale Norm erfordert Zustimmung von mindestens 75 % der abstimmenden Mitglieds Körperschaften.

Die Internationale Norm ISO 11047 wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 190 „Bodenbeschaffenheit“, Unterkomitee SC 3 „Chemische Bodenuntersuchungsverfahren und Bodenkennwerte“, erarbeitet.

Anhang A dieser Internationalen Norm ist nur zur Information.

WARNUNG — Die Arbeitsabläufe in dieser Internationalen Norm sollten von kompetentem ausgebildetem Personal durchgeführt werden. Einige der Arbeitstechniken und Reagenzien, einschließlich der Verwendung der Geräte, sind potentiell sehr gefährlich. Die Anwender dieser Internationalen Norm, die die potentiellen Gefahren und zugehörigen Sicherheitsmaßnahmen nicht genau kennen, sollten vor Beginn eines Arbeitsganges den Rat eines Fachmanns einholen.

1 Anwendungsbereich

Diese Internationale Norm legt zwei Verfahren für die Bestimmung eines oder mehrerer der Elemente Cadmium, Chrom, Cobalt, Kupfer, Blei, Mangan, Nickel und Zink in einem nach ISO 11466 hergestellten Königswasserextrakt mit der Atomabsorptionsspektrometrie fest. Die Wahl des Verfahrens für ein Element hängt von dem erwarteten Elementgehalt in der Probe ab, und beide Verfahren können notwendig sein, um alle Elemente in einer Probe zu erfassen. Die Verfahren sind anwendbar, wenn der extrahierbare Elementgehalt entweder oberhalb oder unterhalb der in Tabelle 1 angegebenen Werte (in mg/kg Trockenmasse) liegt. Die beiden Verfahren beschreiben gesondert Folgendes:

Verfahren A – Bestimmung von Cadmium, Chrom, Cobalt, Kupfer, Blei, Mangan, Nickel und Zink mit der Flammen-Atomabsorptionsspektrometrie.

Verfahren B – Bestimmung von Cadmium, Chrom, Cobalt, Kupfer, Blei, Mangan, Nickel und Zink mit der elektrothermischen Atomabsorptionsspektrometrie.

Viele Arbeitsabläufe und Reagenzien werden in beiden Verfahren und für unterschiedliche Elemente innerhalb eines Verfahrens gleichermaßen eingesetzt. Den Anwendern wird jedoch geraten, die gesamte Norm vor Beginn eines der Arbeitsabläufe sorgfältig zu lesen.

Tabelle 1 — Orientierungswerte für Anwendungsgrenzen der Verfahren für die nach ISO 11466 in Königswasser extrahierbaren Elementgehalte (in mg/kg Trockenmasse)

Element	Verfahren A	Verfahren B
Cadmium	> 2	< 2
Chrom	> 12	< 12
Cobalt	> 12	< 12
Kupfer	> 5	< 5
Blei	> 15	< 15
Mangan	> 2	< 2
Nickel	> 12	< 12
Zink	> 2	< 2

ANMERKUNG 1 Die in Tabelle 1 angegebenen Orientierungswerte gelten für die zur Zeit der Veröffentlichung dieser Internationalen Norm verfügbaren Geräte und Techniken. Technische Verbesserungen können diesen Status in Zukunft ändern.

ANMERKUNG 2 Diese Internationale Norm bezieht sich speziell auf die Anwendung der Atomabsorptionsspektrometrie. Anwender dieser Internationalen Norm sollten ihre Laboratorien nach anerkannten Qualitätssicherungsverfahren führen. Zertifizierte Referenzmaterialien (ZRM) sollten für die Festlegung der Menge der entsprechenden Elemente in hauseigenen Referenzmaterialien verwendet werden. Letztere können für die Routinequalitätskontrolle der in dieser Internationalen Norm angegebenen Arbeitsabläufe verwendet werden. Es sollten keine Ergebnisse akzeptiert werden, die außerhalb einer vereinbarten Grenze liegen. Qualitätskontrollmaßnahmen, die auf üblichen statistischen Verfahren beruhen, sollten für die Festlegung solcher Grenzen herangezogen werden, um sicherzustellen, dass die Werte stabil sind und keiner Langzeit-Drift unterliegen. Zertifizierte Referenzmaterialien sollten regelmäßig eingesetzt werden, um die Integrität der hauseigenen Referenzmaterialien und somit das Qualitätskontrollsystem aufrechtzuerhalten.

2 Normative Verweisungen

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

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

ISO 5725-1:1994, *Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results — Part 1: General principles and definitions.*

ISO 11465:1993, *Soil quality — Determination of dry matter and water content on a mass basis — Gravimetric method.*

ISO 11466:1994, *Soil quality — Extraction of trace elements soluble in aqua regia.*

3 Verfahren A — Bestimmung von Cadmium, Chrom, Cobalt, Kupfer, Blei, Mangan, Nickel und Zink mit der Flammen-Atomabsorptionsspektrometrie

3.1 Grundlagen

Das Verfahren beruht auf der atomabsorptionsspektrometrischen Messung des Elementgehalts in einem nach ISO 11466 hergestellten Königswasserextrakt der Probe unter den in Tabelle 2 angegebenen gerätetechnischen Bedingungen.

Tabelle 2 — Allgemeine analytische Bedingungen für die Flammen-Atomabsorptionsspektrometrie

Element	Wellenlänge (nm)	Flammentyp	Lanthanchlorid	Störungen	Untergrundkorrektur
Cadmium	228,8	Luft, oxidierend/Acetylen	Nein	Fe	Deuterium
Chrom	357,9	Luft, reduzierend/Acetylen oder Acetylen/N ₂ O	Ja Nein	Fe, Al Ca, Mg	Halogen
Cobalt	240,7	Luft, oxidierend/Acetylen	Nein		Deuterium
Kupfer	324,8	Luft, oxidierend/Acetylen	Nein		Deuterium
Blei	217,0	Luft, oxidierend/Acetylen	Nein		Deuterium
Mangan	279,5	Luft, oxidierend/Acetylen oder Acetylen/N ₂ O	Ja Nein	Fe, Si	Deuterium
Nickel	232,0	Luft, oxidierend/Acetylen	Nein	Fe	Deuterium
Zink	213,9	Luft, oxidierend/Acetylen	Nein		Deuterium

ANMERKUNG Die jeweils empfindlichsten Wellenlängen sind angegeben. Störungen werden im Allgemeinen stark verringert, wenn die Distickstoffoxidflamme verwendet wird. Anwender sollten beachten, dass kleine Änderungen der Gasströmungsverhältnisse bedeutende Auswirkungen auf die Intensität des analytischen Signals haben können, und

sich auch die Linearität der Kalibrierfunktion ändern kann. Auch Unterschiede der Säurekonzentration, die sich von Extrakt zu Extrakt geringfügig ändern kann, haben bei einigen Elementen in Verbindung mit einigen Messgeräten Auswirkungen, insbesondere wenn keine Untergrundkorrektur durchgeführt wird. Anwender sollten sich daher mit den Leistungsmerkmalen ihrer Geräte vertraut machen.

3.2 Reagenzien

Alle Reagenzien müssen dem Reinheitsgrad „zur Analyse“ entsprechen. Es ist entionisiertes oder destilliertes Wasser aus einer Glasapparatur zu verwenden, das der Qualität 2 nach ISO 3696 entspricht.

Das für die Blindwertbestimmungen und die Herstellung der Reagenzien und Standardlösungen verwendete Wasser darf nur eine Elementkonzentration aufweisen, die, verglichen mit der in den Probenlösungen zu bestimmenden niedrigsten Konzentration, vernachlässigbar ist.

3.2.1 Salzsäure, 37 %, $\rho \sim 1,18 \text{ g/ml}$

Während der Durchführung des Verfahrens ist dieselbe Charge Salzsäure zu verwenden.

3.2.2 Salpetersäure, 65 %, $\rho \sim 1,42 \text{ g/ml}$

Während der Durchführung des Verfahrens ist dieselbe Charge Salpetersäure zu verwenden.

3.2.3 Salpetersäure, verdünnt im Volumenverhältnis 1 + 3

250 ml Salpetersäure (3.2.2) sind zu 500 ml Wasser in einen Messkolben, Nennvolumen 1 000 ml, zuzugeben und mit Wasser bis zur Marke aufzufüllen.

3.2.4 Schwefelsäure, 98 %, $\rho \sim 1,84 \text{ g/ml}$

Während der Durchführung des Verfahrens ist dieselbe Charge Schwefelsäure zu verwenden.

3.2.5 Schwefelsäure, verdünnt im Volumenverhältnis 1 + 9

100 ml Schwefelsäure (3.2.4) sind langsam zu 700 ml Wasser in einen Messkolben, Nennvolumen 1 000 ml, zuzugeben, zu mischen und zu kühlen und mit Wasser bis zur Marke aufzufüllen.

3.2.6 Lanthanchloridlösung, 37 g/l Lanthan

100 g Lanthan(III)chlorid, $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, sind in Wasser zu lösen, quantitativ in einen Messkolben, Nennvolumen 1 000 ml, zu überführen und mit Wasser bis zur Marke aufzufüllen.

3.2.7 Nullwertlösung ohne Lanthan — für die Kalibrierung

210 ml Salzsäure (3.2.1) und 70 ml Salpetersäure (3.2.2) sind mit 500 ml Wasser in einem Messkolben, Nennvolumen 1 000 ml, zu lösen und mit Wasser bis zur Marke aufzufüllen.

3.2.8 Nullwertlösung mit Lanthan — für die Kalibrierung

210 ml Salzsäure (3.2.1) und 70 ml Salpetersäure (3.2.2) sind mit 500 ml Wasser in einem Messkolben, Nennvolumen 1 000 ml, zu lösen und mit Wasser bis zur Marke aufzufüllen. 100 ml Lanthanchloridlösung (3.2.6) sind zuzugeben und mit Wasser bis zur Marke aufzufüllen.

3.2.9 Aceton

3.3 Herstellung von Stamm- und Standardlösungen von einzelnen Elementen

Die Stammlösungen aller Elemente sind spätestens nach einem Jahr zu verwerfen, die Standardlösungen sind jedoch mindestens monatlich zu erneuern. Werden Stammlösungen direkt aus Metallen hergestellt, ist besonders darauf zu achten, dass das verwendete Metall keine Oxidüberzüge aufweist. Stammlösungen für Metalle sind im Handel erhältlich und dürfen verwendet werden, jedoch sollte ihr Einsatz durch geeignete Maßnahmen der guten Laborpraxis kontrolliert werden. Aufzeichnungen von Kontrolldaten sind aufzubewahren.

3.3.1 Cadmiumlösungen

WARNUNG — Cadmium ist hochtoxisch. Sicherheitsmaßnahmen zur Vermeidung von Ingestionen sind zu ergreifen.

3.3.1.1 Cadmium-Stammlösung, die 1 000 mg/l Cadmium entspricht

(1,000 0 ± 0,000 2) g metallisches Cadmium (Mindestreinheit 99,5 %) sind in einem 250-ml-Becherglas mit Abdeckung mit 40 ml verdünnter Salpetersäure (3.2.3) im Verhältnis 1 + 3 zu lösen, und 100 ml Wasser sind zuzugeben. Zum Austreiben nitroser Dämpfe ist zu kochen, die Lösung abzukühlen, in einen 1 000-ml-Messkolben zu überführen und bis zur Marke mit Wasser aufzufüllen.

3.3.1.2 Cadmium-Standardlösung, die 20 mg/l Cadmium entspricht

20,00 ml Cadmium-Stammlösung (3.3.1.1) sind in einen 1 000-ml-Messkolben zu pipettieren. 20 ml im Verhältnis 1 + 3 verdünnte Salpetersäure (3.2.3) sind zuzugeben und bis zur Marke mit Wasser aufzufüllen.

3.3.2 Chromlösungen

3.3.2.1 Chrom-Stammlösung, die 1 000 mg/l Chrom entspricht

(2,829 0 ± 0,000 2) g Kaliumdichromat $K_2Cr_2O_7$, das zuvor 24 h bei 130 °C zu trocknen ist, sind in einem abgedeckten 400-ml-Becherglas mit 40 ml Wasser zu lösen. 5 ml Schwefelsäure (3.2.4) sind zuzugeben, die Lösung ist abkühlen zu lassen, in einen 1 000-ml-Messkolben zu überführen und bis zur Marke mit Wasser aufzufüllen.

3.3.2.2 Chrom-Standardlösung, die 20 mg/l Chrom entspricht

20,00 ml Chrom-Stammlösung (3.3.2.1) sind in einen 1 000-ml-Messkolben zu pipettieren, 20 ml im Verhältnis 1 + 3 verdünnte Salpetersäure (3.2.3) sind zuzugeben und bis zur Marke mit Wasser aufzufüllen.

3.3.3 Cobaltlösungen

3.3.3.1 Cobalt-Stammlösung, die 1 000 mg/l Cobalt entspricht

(1,000 0 ± 0,000 2) g metallisches Cobalt (Mindestreinheit 99,5 %) ist in ein 250-ml-Becherglas mit Abdeckung mit 10 ml im Verhältnis 1 + 3 verdünnter Salpetersäure (3.2.3) und 10 ml Salzsäure (3.2.1) zu lösen. Nach der Auflösung sind 100 ml Wasser zuzugeben, zum Austreiben nitroser Dämpfe ist zu kochen, abzukühlen, in einen 1 000-ml-Messkolben zu überführen und bis zur Marke mit Wasser aufzufüllen.

3.3.3.2 Cobalt-Standardlösung, die 20 mg/l Cobalt entspricht

20,00 ml Cobalt-Stammlösung (3.3.3.1) sind in einen 1 000-ml-Messkolben zu pipettieren, 20 ml im Verhältnis 1 + 3 verdünnte Salpetersäure (3.2.3) sind zuzugeben und bis zur Marke mit Wasser aufzufüllen.

3.3.4 Kupferlösungen

3.3.4.1 Kupfer-Stammlösung, die 1 000 mg/l Kupfer entspricht

(1,000 0 ± 0,000 2) g metallisches Kupfer (Mindestreinheit 99,5 %) sind in einem 250-ml-Becherglas mit Abdeckung mit 40 ml im Verhältnis 1 + 3 verdünnter Salpetersäure (3.2.3) aufzulösen. Nach der Auflösung sind 100 ml Wasser zuzugeben, zum Austreiben nitroser Dämpfe ist zu kochen, abkühlen zu lassen, in einen 1 000-ml-Messkolben zu überführen und bis zur Marke mit Wasser aufzufüllen.

3.3.4.2 Kupfer-Standardlösung, die 20 mg/l Kupfer entspricht

20,00 ml Kupfer-Stammlösung (3.3.4.1) sind in einen 1 000-ml-Messkolben zu pipettieren, 20 ml im Verhältnis 1 + 3 verdünnte Salpetersäure (3.2.3) sind zuzugeben und bis zur Marke mit Wasser aufzufüllen.

3.3.5 Bleilösungen

3.3.5.1 Blei-Stammlösung, die 1 000 mg/l Blei entspricht

(1,000 0 ± 0,000 2) g metallisches Blei (Mindestreinheit 99,5 %) sind in einem 250-ml-Becherglas mit Abdeckung mit 40 ml im Verhältnis 1 + 3 verdünnter Salpetersäure (3.2.3) aufzulösen. Nach der Auflösung sind 100 ml Wasser zuzugeben, zum Austreiben von nitrosen Dämpfen ist zu kochen, abkühlen zu lassen, in einen 1 000-ml-Messkolben zu überführen und bis zur Marke mit Wasser aufzufüllen.

3.3.5.2 Blei-Standardlösung, die 20 mg/l Blei entspricht

20,00 ml Blei-Stammlösung (3.3.5.1) sind in einen 1 000-ml-Messkolben zu pipettieren, 20 ml im Verhältnis 1 + 3 verdünnte Salpetersäure (3.2.3) sind zuzugeben und bis zur Marke mit Wasser aufzufüllen.

3.3.6 Manganlösungen

3.3.6.1 Mangan-Stammlösung, die 1 000 mg/l Mangan entspricht

Metallisches Mangan wird durch Einfüllen einiger Gramm elektrolytisch hergestellten Mangans (Mindestreinheit 99,5 %) in ein 250-ml-Becherglas, das etwa 150 ml im Volumenverhältnis 1 + 9 mit Wasser verdünnte Schwefelsäure (3.2.5) enthält, zu überführen und zu reinigen. Es ist zu rühren und das Mangan sich mehrere Minuten absetzen zu lassen. Anschließend ist vorsichtig zu dekantieren, mehrmals mit Wasser und zuletzt mit Aceton (3.2.9) zu waschen. Das überschüssige Aceton ist vorsichtig zu dekantieren, das Metall 2 min bei 105 °C zu trocknen und in einem Exsikkator abkühlen zu lassen.

(1,000 0 ± 0,000 2) g solchermaßen gereinigtes metallisches Mangan ist in einem 250-ml-Becherglas mit Abdeckung mit 20 ml Salzsäure (3.2.1) und 20 ml im Verhältnis 1 + 3 verdünnter Salpetersäure (3.2.3) aufzulösen. Nach der Auflösung sind 100 ml Wasser zuzugeben, zum Austreiben nitroser Dämpfe ist zu kochen, abkühlen zu lassen, in einen 1 000-ml-Messkolben zu überführen und bis zur Marke mit Wasser aufzufüllen.

3.3.6.2 Mangan-Standardlösung, die 20 mg/l Mangan entspricht

20,00 ml Mangan-Stammlösung (3.3.6.1) sind in einen 1 000-ml-Messkolben zu pipettieren, 20 ml im Verhältnis 1 + 3 verdünnte Salpetersäure (3.2.3) sind zuzugeben und bis zur Marke mit Wasser aufzufüllen.

3.3.7 Nickellösungen

3.3.7.1 Nickel-Stammlösung, die 1 000 mg/l Nickel entspricht

(1,000 0 ± 0,000 2) g metallisches Nickel (Mindestreinheit 99,5 %) sind in einem 250-ml-Becherglas mit Abdeckung mit 10 ml Salzsäure (3.2.1) und 10 ml im Verhältnis 1 + 3 verdünnter Salpetersäure (3.2.3) aufzulösen. Nach der Auflösung sind 100 ml Wasser zuzugeben, zum Austreiben nitroser Dämpfe ist zu

kochen, abkühlen zu lassen, in einen 1 000-ml-Messkolben zu überführen und bis zur Marke mit Wasser aufzufüllen.

3.3.7.2 Nickel-Standardlösung, die 20 mg/l Nickel entspricht

20,00 ml Nickel-Stammlösung (3.3.7.1) sind in einen 1 000-ml-Messkolben zu pipettieren, 20 ml im Verhältnis 1 + 3 verdünnte Salpetersäure (3.2.3) sind zuzugeben und bis zur Marke mit Wasser aufzufüllen.

3.3.8 Zinklösungen

3.3.8.1 Zink-Stammlösung, die 1 000 mg/l Zink entspricht

(1,000 0 ± 0,000 2) g metallisches Zink (Mindestreinheit 99,5 %) sind in einem 250-ml-Becherglas mit Abdeckung mit 40 ml im Verhältnis 1 + 3 verdünnter Salpetersäure (3.2.3) aufzulösen. Nach der Auflösung sind 100 ml Wasser zuzugeben, zum Austreiben nitroser Dämpfe ist zu kochen, abkühlen zu lassen, in einen 1 000-ml-Messkolben zu überführen und bis zur Marke mit Wasser aufzufüllen.

3.3.8.2 Zink-Standardlösung, die 20 mg/l Zink entspricht

20,00 ml Zink-Stammlösung (3.3.8.1) sind in einen 1 000-ml-Messkolben zu pipettieren, 20 ml im Verhältnis 1 + 3 verdünnte Salpetersäure (3.2.3) sind zuzugeben und bis zur Marke mit Wasser aufzufüllen.

3.4 Geräte

3.4.1 Übliche Laborgeräte

Alle Laborgeräte aus Glas sind durch Eintauchen über eine Zeitspanne von mindestens 6 h in warme 5 %ige (volumenbezogen) wässrige Salpetersäurelösung zu reinigen, danach mit Wasser vor dem Gebrauch zu spülen. Die Salpetersäure ist wöchentlich zu erneuern.

ANMERKUNG Gesonderte Laborgerätesätze aus Glas sollten für die Bestimmungen nach dieser Internationalen Norm zur Verfügung stehen, um die Möglichkeit einer Kontamination im Laboratorium noch zu verringern. Es kann zweckmäßig sein, die Reinigung mit Säure über Nacht durchzuführen.

3.4.2 Atomabsorptionsspektrometer

Ausgestattet mit: einer Hohlkatodenlampe oder einer elektrodenlosen Entladungslampe, die für das interessierende Element geeignet ist (und bei der vom Lampen- und Gerätehersteller empfohlenen Spannung zu betreiben ist), einem System zur Untergrundkompensation, einem Brenner, der für eine Luft/Acetylen- oder Distickstoffoxid/Acetylen-Flamme geeignet ist (und nach den Anweisungen des Herstellers zu betreiben ist).

Deuteriumuntergrundkompensation ist die technische Mindestanforderung für die Untergrundkompensation für Messungen bei Wellenlängen unterhalb 350 nm. Eine Halogenlampe ist die Mindestanforderung für Messungen bei Wellenlängen oberhalb 350 nm. Andere Systeme (z. B. Zeeman-Polarisation, Smith-Hieftje) sind ebenso anwendbar und unter bestimmten Umständen zu bevorzugen.

WARNUNG — Es ist wichtig, dass bei Verwendung dieser Flammen die Sicherheitsempfehlungen des Geräteherstellers in jedem Fall eingehalten werden.

3.5 Durchführung

3.5.1 Prüfmenge

Es sind nach ISO 11466 hergestellte Königswasserextrakte von Bodenproben zu verwenden.

3.5.2 Blindversuchslösung

Gleichzeitig mit der Extraktion mit Königswasser ist eine Blindversuchslösung nach demselben Arbeitsablauf mit denselben Mengen aller Reagenzien wie für die Bestimmung, jedoch unter Ersatz der Bodenprobe durch gereinigten Quarzsand, durchzuführen.

3.5.3 Herstellung der Kalibrierlösungen

Vor jeder Reihe von Bestimmungen sind aus den 20 mg/l (3.3) der jeweiligen Elementstandardlösung mindestens fünf Kalibrierlösungen für den Bereich der zu bestimmenden Konzentrationen wie im Folgenden angegeben herzustellen. Kalibrierlösungen für alle diese Elemente sind mindestens monatlich frisch herzustellen.

3.5.3.1 Cadmium-Kalibrierlösungen

1,00 ml, 2,00 ml, 4,00 ml, 6,00 ml, 8,00 ml und 10,00 ml der Cadmium-Standardlösung (3.3.1.2) sind in eine Reihe von 100-ml-Messkolben zu pipettieren. Jedem Kolben sind 21 ml Salzsäure (3.2.1) und 7 ml Salpetersäure (3.2.2) zuzugeben, bis zur Marke mit Wasser aufzufüllen und gut zu mischen.

Diese Lösungen entsprechen Cadmiumkonzentrationen von 0,2 mg/l, 0,4 mg/l, 0,8 mg/l, 1,2 mg/l, 1,6 mg/l bzw. 2,0 mg/l.

3.5.3.2 Chrom-Kalibrierlösungen

5,00 ml, 10,00 ml, 20,00 ml, 30,00 ml und 40,00 ml der Chrom-Standardlösung (3.3.2.2) sind in eine Reihe von 100-ml-Messkolben zu pipettieren. Jedem Kolben sind 21 ml Salzsäure (3.2.1) und 7 ml Salpetersäure (3.2.2) zuzugeben, bis zur Marke mit Wasser aufzufüllen und gut zu mischen.

Für die Messung mit einer Luft/Acetylen-Flamme sind vor dem Auffüllen bis zur Marke 10 ml Lanthanchloridlösung (3.2.6) zuzugeben.

Diese Lösungen entsprechen Chromkonzentrationen von 1,0 mg/l, 2,0 mg/l, 4,0 mg/l, 6,0 mg/l bzw. 8,0 mg/l.

3.5.3.3 Cobalt-Kalibrierlösungen

5,00 ml, 10,00 ml, 20,00 ml, 30,00 ml und 40,00 ml der Cobalt-Standardlösung (3.3.3.2) sind in eine Reihe von 100-ml-Messkolben zu pipettieren. Jedem Kolben sind 21 ml Salzsäure (3.2.1) und 7 ml Salpetersäure (3.2.2) zuzugeben, bis zur Marke mit Wasser aufzufüllen und gut zu mischen.

Diese Lösungen entsprechen Cobaltkonzentrationen von 1,0 mg/l, 2,0 mg/l, 4,0 mg/l, 6,0 mg/l bzw. 8,0 mg/l.

3.5.3.4 Kupfer-Kalibrierlösungen

5,00 ml, 10,00 ml, 20,00 ml, 30,00 ml und 40,00 ml der Kupfer-Standardlösung (3.3.4.2) sind in eine Reihe von 100-ml-Messkolben zu pipettieren. Jedem Kolben sind 21 ml Salzsäure (3.2.1) und 7 ml Salpetersäure (3.2.2) zuzugeben, bis zur Marke mit Wasser aufzufüllen und gut zu mischen.

Diese Lösungen entsprechen Kupferkonzentrationen von 1,0 mg/l, 2,0 mg/l, 4,0 mg/l, 6,0 mg/l bzw. 8,0 mg/l.

3.5.3.5 Blei-Kalibrierlösungen

5,00 ml, 10,00 ml, 20,00 ml, 30,00 ml und 40,00 ml der Blei-Standardlösung (3.3.5.2) sind in eine Reihe von 100-ml-Messkolben zu pipettieren. Jedem Kolben sind 21 ml Salzsäure (3.2.1) und 7 ml Salpetersäure (3.2.2) zuzugeben, bis zur Marke mit Wasser aufzufüllen und gut zu mischen.

Diese Lösungen entsprechen Bleikonzentrationen von 1,0 mg/l, 2,0 mg/l, 4,0 mg/l, 6,0 mg/l bzw. 8,0 mg/l.

3.5.3.6 Mangan-Kalibrierlösungen

2,00 ml, 5,00 ml, 10,00 ml, 20,00 ml, 30,00 ml und 40,00 ml der Mangan-Standardlösung (3.3.6.2) sind in eine Reihe von 100-ml-Messkolben zu pipettieren. Jedem Kolben sind 21 ml Salzsäure (3.2.1) und 7 ml Salpetersäure (3.2.2) zuzugeben, bis zur Marke mit Wasser aufzufüllen und gut zu mischen.

Für die Messung mit einer Luft/Acetylen-Flamme ist vor dem Auffüllen bis zur Marke 10 ml Lanthanchloridlösung (3.2.6) zuzugeben.

Diese Lösungen entsprechen Mangankonzentrationen von 0,4 mg/l, 1,0 mg/l, 2,0 mg/l, 4,0 mg/l, 6,0 mg/l bzw. 8,0 mg/l.

3.5.3.7 Nickel-Kalibrierlösungen

5,00 ml, 10,00 ml, 20,00 ml, 30,00 ml und 40,00 ml der Nickel-Standardlösung (3.3.7.2) sind in eine Reihe von 100-ml-Messkolben zu pipettieren. Jedem Kolben sind 21 ml Salzsäure (3.2.1) und 7 ml Salpetersäure (3.2.2) zuzugeben, bis zur Marke mit Wasser aufzufüllen und gut zu mischen.

Diese Lösungen entsprechen Nickelkonzentrationen von 1,0 mg/l, 2,0 mg/l, 4,0 mg/l, 6,0 mg/l bzw. 8,0 mg/l.

3.5.3.8 Zink-Kalibrierlösungen

1,00 ml, 2,00 ml, 4,00 ml, 6,00 ml, 8,00 ml und 10,00 ml der Zink-Standardlösung (3.3.8.2) sind in eine Reihe von 100-ml-Messkolben zu pipettieren. Jedem Kolben sind 21 ml Salzsäure (3.2.1) und 7 ml Salpetersäure (3.2.2) zuzugeben, bis zur Marke mit Wasser aufzufüllen und gut zu mischen.

Diese Lösungen entsprechen Zinkkonzentrationen von 0,2 mg/l, 0,4 mg/l, 0,8 mg/l, 1,2 mg/l, 1,6 mg/l bzw. 2,0 mg/l.

3.5.4 Kalibrierung

Das Atomabsorptionsspektrometer ist nach den Anweisungen des Herstellers unter Berücksichtigung geeigneter Bedingungen (Tabelle 2) auf die entsprechende Wellenlänge einzustellen und mit einer geeigneten Untergrundkompensation in Betrieb zu nehmen. Eine Kalibrierlösung (3.5.3) ist anzusaugen, und die Ansaugung, Brennerhöhe und Flammenbedingungen sind zu optimieren. Die Anzeige des Instruments ist durch Ansaugen von Wasser auf Null-Extinktion einzustellen.

Der Satz Kalibrierlösungen ist in steigender Reihenfolge sowie als Nullglied die Nullwertlösung (3.2.7 oder 3.2.8) nach jeder Kalibrierlösung anzusaugen. Nach einer Wartezeit von mehr als 10 s ist die Absorption jeder Lösung mindestens zweimal abzulesen und, falls die beiden Werte in einem annehmbaren Bereich liegen, ihr Mittelwert zubilden.

Es sollte sichergestellt werden, dass bei Verwendung der Standards mit der höheren Konzentration die Extinktion < 1 und vorzugsweise nicht größer als 0,7 ist.

ANMERKUNG 1 Nickel zeigt eine erhebliche Abzweigung oberhalb 0,5 Absorptionseinheiten, auch bei einer spektralen Bandbreite von 0,2 nm.

ANMERKUNG 2 Die Festlegung eines annehmbaren Bereiches liegt außerhalb des Anwendungsbereiches dieser Internationalen Norm, jedoch werden die Anwender hinsichtlich Qualitätskontrollverfahren auf Anmerkung 2 in Abschnitt 1 verwiesen. Die Grundlage für diese Verfahren im Laboratorium sollte in jedem Fall den guten Laborpraktiken entsprechen, wie z. B. denen, die auf Kontrolldiagrammen, Vertrauensgrenzen und der Statistik von Normal- und Nichtnormalverteilungen beruhen.

3.5.5 Darstellung der Kalibrierkurve

Es ist eine Kurve mit den Elementkonzentrationen der Kalibrierlösungen [von denen die Anzeige der Nullwertlösung (3.2.7 oder 3.2.8) subtrahiert wurde] in Milligramm je Liter als Abszisse und den entsprechenden Extinktionswerten als Ordinate zu erstellen.

3.6 Messung der Probe

3.6.1 Allgemeines

Die Blindversuchslösung (3.5.2) und die Prüfmenge (3.5.1) sind nacheinander in die Flamme anzusaugen und die Extinktion für das Element zu messen. Die Lösungen sind zweimal anzusaugen, und wenn die beiden Werte in einem annehmbaren Bereich liegen, ist der Mittelwert der Werte zu bilden (siehe Anmerkung 2 zu 3.5.4). Nach jeder Messung ist Wasser anzusaugen und bei Bedarf der Nullpunkt neu einzustellen. Liegt der Elementgehalt der Prüfmenge außerhalb des Bereichs der Kalibrierkurve, ist die Prüflösung entsprechend mit Nullwertlösung (3.2.7 oder 3.2.8) zu verdünnen. Besondere Elemente können spezielle Vorkehrungen erfordern (3.6.2).

Ist eine unbekannte Probenart zu untersuchen, ist der Elementgehalt nach dem Standard-Additionsverfahren zu bestimmen. Wenn die Analyseergebnisse nach dem Standard-Additionsverfahren und dem Kalibrierkurvenverfahren gleich sind, kann das Kalibrierkurvenverfahren verwendet werden.

ANMERKUNG Die Temperaturen aller Kalibrierlösungen und Prüflösungen sollten während der Atomabsorptionsspektrometrie um nicht mehr als 1 °C voneinander abweichen.

3.6.2 Spezielle Hinweise

3.6.2.1 Chrom

Für die Messung mit einer Luft/Acetylen-Flamme sind der Blindversuchslösung, jedem Probenkolben und der Probenflasche 10 ml Lanthanchloridlösung (3.2.6) zuzugeben.

ANMERKUNG Der Wirkungsgrad der Extraktion von Chrom aus Böden durch Königswasser hängt wesentlich von der Bindungsform des vorhandenen Chroms ab. Das analytische Signal wird durch Matrixelemente im Extrakt erheblich beeinflusst (siehe Tabelle 2).

3.6.2.2 Mangan

Für die Messung mit einer Luft/Acetylen-Flamme sind der Blindversuchslösung, jeder Probe und der Probenflasche 10 ml Lanthanchloridlösung (3.2.6) zuzugeben.

3.6.2.3 Nickel

Für die Wellenlänge $\lambda = 232,0$ nm ist eine Spektralbandbreite von 0,2 nm zu wählen, um die analytische Linie von benachbarten nicht absorbierenden Linien zu trennen.

3.7 Berechnung

Mit der erstellten Kalibrierkurve ist die Konzentration des Elementes entsprechend den Extinktionen der Prüfmenge (3.5.1) und der Blindversuchslösung (3.5.2) zu bestimmen. Der Massenanteil (w) des Elementes (M) der Probe ist nach der folgenden Gleichung zu berechnen.

$$w_{(M)} = \frac{(\rho_0 - \rho_1) \cdot f \cdot V}{W}$$

Dabei ist

- $w_{(M)}$ der Massenanteil des Elements M in der Probe in Milligramm je Kilogramm;
- ρ_1 die Elementkonzentration in Milligramm je Liter entsprechend der Extinktion der Prüfmenge;
- ρ_0 die Elementkonzentration in Milligramm je Liter entsprechend der Extinktion der Blindversuchslösung (3.5.2);
- f der Verdünnungsfaktor der verdünnten Prüfmenge, falls anwendbar;
- V das Volumen der für die Analyse verwendeten Prüfmenge in Litern; 0,1 l nach ISO 11466;
- w die Masse der Probe, in Kilogramm, korrigiert für den nach ISO 11465 ermittelten Wassergehalt und behandelt nach ISO 11466.

3.8 Präzision des Verfahrens

Die Daten von Ringversuchen sind in Anhang A, Tabelle A.1, angegeben. Wiederhol- und Vergleichsgrenze wurden nach ISO 5725-1 berechnet.

3.9 Angabe der Ergebnisse

Die für die Ergebnisse angegebene Messunsicherheit sollte auf die Ergebnisse der Qualitätskontrollverfahren abgestimmt sein und die Abweichungen zwischen den Einzelablesungen der zu untersuchenden Probe berücksichtigen. Im Allgemeinen brauchen Werte nicht mit einer größeren Messunsicherheit als zwei signifikante Stellen angegeben zu werden. Das Runden von Werten hängt von der Statistik der oben erwähnten Qualitätskontrollverfahren und den Anforderungen an die Analyse ab.

Beispiel: $w_{(Cd)} = 8,5 \text{ mg/kg}$
 $w_{(Cd)} = 12 \text{ mg/kg}$

3.10 Prüfbericht

Der Prüfbericht muss folgende Informationen enthalten:

- einen Hinweis auf diese Internationale Norm;
- einen Hinweis auf das verwendete Verfahren;
- die vollständige Identifizierung der Probe;
- die Ergebnisse der Bestimmung;
- alle Einzelheiten, die nicht in dieser Internationalen Norm festgelegt oder die frei wählbar sind, sowie alle Faktoren, die die Ergebnisse beeinflusst haben können.

4 Verfahren B – Bestimmung von Cadmium, Chrom, Cobalt, Kupfer, Blei, Mangan, Nickel und Zink mit der elektrothermischen Atomabsorptionsspektrometrie

4.1 Grundlagen

Bei der elektrothermischen Atomabsorptionsspektrometrie werden einzelne Probenaliquote in ein Graphitrohr gegeben (von denen es mehrere Typen gibt), das sehr schnell und kontrolliert auf über

2 800 °C erwärmt werden kann. Bei schrittweiser Erhöhung der Temperatur treten Vorgänge des Trocknens, der thermischen Zersetzung der Matrix und der thermischen Dissoziation in freie Atome auf. Der erzeugte Signalpeak ist unter optimalen Bedingungen scharf und symmetrisch und von geringer Halbwertbreite. Die Peakhöhe ist für die meisten Elemente proportional der Konzentration des Elementes in der Lösung, obwohl für bestimmte Elemente das Arbeiten mit der Peakfläche zu bevorzugen ist. Die Messungen werden bei den in Tabelle 3 angegebenen Wellenlängen durchgeführt.

ANMERKUNG Obwohl für die Bestimmung von Mangan und Zink ein Verfahren angegeben ist, ist das Flammenverfahren in der Regel ausreichend für diese Elemente, da Mangan und Zink in der Umwelt ubiquitär vorkommen, häufig in relativ großen Konzentrationen.

4.2 Reagenzien

Siehe Abschnitt 3.2.

4.3 Stamm- und Standardlösungen

Stammlösungen von 1 000 mg/l für alle Elemente werden nach 3.3 hergestellt. Diese werden für die im Folgenden angegebenen Standardlösungen verwendet. Stammlösungen müssen spätestens nach einem Jahr und Standardlösungen mit Konzentrationen von 10 mg/l (erster Verdünnungsschnitt) sind mindestens monatlich zu erneuern.

4.3.1 Cadmium-Standardlösung, die 10 mg/l Cadmium entspricht

10,00 ml der Cadmium-Stammlösung (3.3.1.1) sind in einen 1 000-ml-Messkolben zu pipettieren, 20 ml im Verhältnis 1 + 3 verdünnte Salpetersäure (3.2.3) sind zuzugeben, bis zur Marke mit Wasser aufzufüllen und gut zu mischen.

Tabelle 3 — Allgemeine Messbedingungen für die elektrothermische Atomabsorptionsspektrometrie

Element	Wellenlänge nm	Atomisierungsbedingungen	Empfohlenes Verfahren für die Untergrundkorrektur
Cadmium	228,8	Plattform empfohlen	Zeeman, Deuterium
Chrom	357,9	Ohne Plattform	Zeeman oder Smith-Hieftje
Cobalt	240,7	Ohne Plattform	Zeeman, Deuterium
Kupfer	324,8	Plattform empfohlen	Zeeman oder Smith-Hieftje sind hilfreich
Blei	217,0	Plattform empfohlen	Zeeman, Deuterium
Mangan	279,5	Plattform empfohlen	Zeeman oder Smith-Hieftje sind hilfreich
Nickel	232,0	Ohne Plattform	Zeeman, Deuterium
Zink	213,9	Plattform empfohlen	Zeeman, Deuterium

4.3.1.1 Cadmium-Standardlösung, die 0,4 mg/l Cadmium entspricht

20,00 ml der Cadmium-Standardlösung (4.3.1) sind in einen 500-ml-Messkolben zu pipettieren, 10 ml im Verhältnis 1 + 3 verdünnte Salpetersäure (3.2.3) sind zuzugeben, bis zur Marke mit Wasser aufzufüllen und gut zu mischen. Diese Lösung ist am Gebrauchstag herzustellen.

4.3.1.2 Cadmium-Standardlösung, die 0,02 mg/l Cadmium entspricht

5,00 ml der Cadmium-Standardlösung (4.3.1.1) sind in einen 100-ml-Messkolben zu pipettieren, 2 ml im Verhältnis 1 + 3 verdünnte Salpetersäure (3.2.3) sind zuzugeben, bis zur Marke mit Wasser aufzufüllen und gut zu mischen. Diese Lösung ist am Gebrauchstag herzustellen.

4.3.2 Chrom-Standardlösung, die 10 mg/l Chrom entspricht

10,00 ml der Chrom-Stammlösung (3.3.2.1) sind in einen 1 000-ml-Messkolben zu pipettieren, 20 ml im Verhältnis 1 + 3 verdünnte Salpetersäure (3.2.3) sind zuzugeben, bis zur Marke mit Wasser aufzufüllen und gut zu mischen.

4.3.2.1 Chrom-Standardlösung, die 0,4 mg/l Chrom entspricht

20,00 ml der Chrom-Standardlösung (4.3.2) sind in einen 500-ml-Messkolben zu pipettieren, 10 ml im Verhältnis 1 + 3 verdünnte Salpetersäure (3.2.3) sind zuzugeben, bis zur Marke mit Wasser aufzufüllen und gut zu mischen. Diese Lösung ist am Gebrauchstag herzustellen.

4.3.3 Cobalt-Standardlösung, die 10 mg/l Cobalt entspricht

10,00 ml der Cobalt-Stammlösung (3.3.3.1) sind in einen 1 000-ml-Messkolben zu pipettieren, 20 ml Salpetersäure (3.2.3) sind zuzugeben, bis zur Marke mit Wasser aufzufüllen und gut zu mischen.

4.3.3.1 Cobalt-Standardlösung, die 0,4 mg/l Cobalt entspricht

20,00 ml der Cobalt-Standardlösung (4.3.3) sind in einen 500-ml-Messkolben zu pipettieren, 10 ml im Verhältnis 1 + 3 verdünnte Salpetersäure (3.2.3) sind zuzugeben, bis zur Marke mit Wasser aufzufüllen und gut zu mischen. Diese Lösung ist am Gebrauchstag herzustellen.

4.3.4 Kupfer-Standardlösung, die 10 mg/l Kupfer entspricht

10,00 ml der Kupfer-Stammlösung (3.3.4.1) sind in einen 1 000-ml-Messkolben zu pipettieren, 20 ml im Verhältnis 1 + 3 verdünnte Salpetersäure (3.2.3) sind zuzugeben, bis zur Marke mit Wasser aufzufüllen und gut zu mischen.

4.3.4.1 Kupfer-Standardlösung, die 0,4 mg/l Kupfer entspricht

20,00 ml der Kupfer-Standardlösung (4.3.4) sind in einen 500-ml-Messkolben zu pipettieren, 10 ml im Verhältnis 1 + 3 verdünnte Salpetersäure (3.2.3) sind zuzugeben, bis zur Marke mit Wasser aufzufüllen und gut zu mischen. Diese Lösung ist am Gebrauchstag herzustellen.

4.3.5 Blei-Standardlösung, die 10 mg/l Blei entspricht

10,00 ml Blei-Stammlösung (3.3.5.1) sind in einen 1 000-ml-Messkolben zu pipettieren, 20 ml im Verhältnis 1 + 3 verdünnte Salpetersäure (3.2.3) sind zuzugeben, bis zur Marke mit Wasser aufzufüllen und gut zu mischen.

4.3.5.1 Blei-Standardlösung, die 0,4 mg/l Blei entspricht

20,00 ml der Blei-Standardlösung (4.3.5) sind in einen 500-ml-Messkolben zu pipettieren, 10 ml im Verhältnis 1 + 3 verdünnte Salpetersäure (3.2.3) sind zuzugeben, bis zur Marke mit Wasser aufzufüllen und gut zu mischen. Diese Lösung ist am Gebrauchstag herzustellen.

4.3.6 Mangan-Standardlösung, die 10 mg/l Mangan entspricht

10,00 ml Mangan-Stammlösung (3.3.6.1) sind in einen 1 000-ml-Messkolben zu pipettieren, 20 ml im Verhältnis 1 + 3 verdünnte Salpetersäure (3.2.3) sind zuzugeben, bis zur Marke mit Wasser aufzufüllen und gut zu mischen.

4.3.6.1 Mangan-Standardlösung, die 0,4 mg/l Mangan entspricht

20,00 ml der Mangan-Standardlösung (4.3.6) sind in einen 500-ml-Messkolben zu pipettieren, 10 ml im Verhältnis 1 + 3 verdünnte Salpetersäure (3.2.3) sind zuzugeben, bis zur Marke mit Wasser aufzufüllen und gut zu mischen. Diese Lösung ist am Gebrauchstag herzustellen.

4.3.7 Nickel-Standardlösung, die 10 mg/l Nickel entspricht

10,00 ml Nickel-Stammlösung (3.3.7.1) sind in einen 1 000-ml-Messkolben zu pipettieren, 20 ml im Verhältnis 1 + 3 verdünnte Salpetersäure (3.2.3) sind zuzugeben, bis zur Marke mit Wasser aufzufüllen und gut zu mischen.

4.3.7.1 Nickel-Standardlösung, die 0,4 mg/l Nickel entspricht

20,00 ml der Nickel-Standardlösung (4.3.7) sind in einen 500-ml-Messkolben zu pipettieren, 10 ml im Verhältnis 1 + 3 verdünnte Salpetersäure (3.2.3) sind zuzugeben, bis zur Marke mit Wasser aufzufüllen und gut zu mischen. Diese Lösung ist am Gebrauchstag herzustellen.

4.3.8 Zink-Standardlösung, die 10 mg/l Zink entspricht

10,00 ml Zink-Stammlösung (3.3.8.1) sind in einen 1 000-ml-Messkolben zu pipettieren, 20 ml im Verhältnis 1 + 3 verdünnte Salpetersäure (3.2.3) sind zuzugeben, bis zur Marke mit Wasser aufzufüllen und gut zu mischen.

4.3.8.1 Zink-Standardlösung, die 0,4 mg/l Zink entspricht

20,00 ml der Zink-Standardlösung (4.3.8) sind in einen 500-ml-Messkolben zu pipettieren, 10 ml im Verhältnis 1 + 3 verdünnte Salpetersäure (3.2.3) sind zuzugeben, bis zur Marke mit Wasser aufzufüllen und gut zu mischen. Diese Lösung ist am Gebrauchstag herzustellen.

4.3.8.2 Zink-Standardlösung, die 0,02 mg/l Zink entspricht

5,00 ml der Zink-Standardlösung (4.3.8.1) sind in einen 100-ml-Messkolben zu pipettieren, 2 ml im Verhältnis 1 + 3 verdünnte Salpetersäure (3.2.3) sind zuzugeben, bis zur Marke mit Wasser aufzufüllen und gut zu mischen. Diese Lösung ist am Gebrauchstag herzustellen.

4.4 Geräte**4.4.1 Übliche Laboratoriumsgeräte**

Alle Glas- oder Kunststoffgeräte sind vor der Bestimmung von Spurenelementen z. B. durch Eintauchen über eine Zeitspanne von mindestens sechs Stunden in warme 5 %ige (V/V) wässrige Salpetersäurelösung zu reinigen, danach vor Gebrauch mit Wasser zu spülen. Die Salpetersäure ist wöchentlich zu erneuern.

ANMERKUNG Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, gesonderte Laborgerätesätze aus Glas oder Kunststoff für die Bestimmungen nach dieser Internationalen Norm zur Verfügung zu haben, um die Möglichkeit einer Verunreinigung im Laboratorium zu verringern. Außerdem kann es zweckmäßig sein, die Reinigung mit Säure über Nacht durchzuführen. Einige Kunststoffe werden durch Salpetersäure angegriffen, deshalb sollte die Wahl des Kunststoffs sorgfältig erfolgen. Wegen der hohen Empfindlichkeit der elektrothermischen Atomabsorptionsspektrometrie sollten zwingend Vorkehrungen getroffen werden, alle Glas- und Kunststoffgeräte zu reinigen und eine Verunreinigung der Probe, der Standard- und Kalibrierlösungen durch Fremdstoffe und Staub aus der Laboratoriumsatmosphäre zu verhindern.

4.4.2 Atomabsorptionsspektrometer

Das Atomabsorptionsspektrometer ist mit einem elektrothermischen Atomisierer, einer Hohlkatodenlampe oder einer elektrodenfreien Entladungslampe, die für das zu bestimmende Element geeignet und bei einem vom Lampen- und Gerätehersteller empfohlenen Strom zu betreiben ist, einer automatischen

Untergrundkompensation und einer rechnergesteuerten Ausgabe oder einem Hochgeschwindigkeitsregistrierschreiber auszustatten. Bei der elektrothermischen Atomabsorptionsspektrometrie ist eine Untergrundkompensation zu verwenden, wobei als mindestens erforderliche technische Spezifikation (unterhalb von 350 nm Wellenlänge) die Untergrundkompensation mit Deuterium gilt.

ANMERKUNG Deuteriumuntergrundkompensation ist für Cadmium, Zink und Blei geeignet, wenn die eingeschränkte Anwendungsmöglichkeit der Deuteriumuntergrundkompensation für einige Geräte bis zu einer Extinktion von 0,6 bis 0,8 nicht überschritten wird. Smith-Hieftje-Systeme oder Zeemann-Untergrundkompensation ist erforderlich, wenn hohe Untergrundsignale auftreten. Um das Analyt-Untergrund-Signalverhältnis zu erhöhen, wird die Anwendung eines Graphitrohrs mit einer pyrolytischen Plattform oder die Verwendung von pyrolytischen Graphitküvetten zusammen mit Matrixmodifizierern, wie z. B. Diammoniumhydrogenphosphat ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, reduziertem Palladium oder anderen, einschließlich Peakintegrationsmessung, empfohlen, falls Proben mit hoher Säure- und Matrixbelastung vorliegen. Pyrolytisches Graphit hat den zusätzlichen Vorteil, dass ein Carry-Over von Probe zu Probe voraussichtlich für die meisten Elemente im Vergleich zu nichtpyrolytischem Graphit stark verringert ist. Anwender dieser Internationalen Norm sollten nicht voraussetzen, dass die von den Herstellern empfohlenen Einstellungen der Geräte unbedingt zu den besten Ergebnissen mit komplexen Matrices führen, wie sie z. B. in dieser Internationalen Norm behandelt werden. Die sorgfältige Durchführung des Temperaturprogramms ist wichtig.

4.4.3 Automatisches Probenaufgabesystem für die Aufgabe festgelegter Volumen bis 70 µl

4.5 Durchführung

4.5.1 Prüfmenge

Die Bodenproben sind mit Königswasser nach ISO 11466 zu extrahieren. Zur Abdeckung des Kalibrierungsbereichs der sehr empfindlichen elektrothermischen Atomabsorptionsspektrometrie sowie zum Schutz der Graphitrohre vor hohen Säurekonzentrationen sollten die Probelösungen im Verhältnis 1 Teil Probenlösung + 4 Teile Wasser wie folgt verdünnt werden. 20,00 ml jeder Probenlösung sind in einem 100-ml-Messkolben zu pipettieren und mit Wasser bis zur Marke aufzufüllen.

4.5.2 Blindversuch

Gleichzeitig mit der Bestimmung wird ein Blindversuch nach demselben Arbeitsablauf mit denselben Mengen aller Reagenzien wie für die Bestimmung durchgeführt, jedoch unter Verwendung von gereinigtem Quarzsand anstatt der Bodenprobe.

Zur Herstellung der Blindversuchslösung sind 20,00 ml der oben beschriebenen Lösung in einen 100-ml-Messkolben zu pipettieren und mit Wasser bis zur Marke aufzufüllen.

4.5.3 Herstellung der Kalibrierlösungen

Vor jeder Reihe von Bestimmungen sind aus den Elementstandardlösungen (4.3) mindestens vier Kalibrierlösungen für den Bereich der zu bestimmenden Konzentrationen wie im Folgenden beschrieben herzustellen. Kalibrierlösungen sind am Gebrauchstag herzustellen.

4.5.3.1 Nullwertlösung zur Kalibrierung

210 ml Salzsäure (3.2.1) und 70 ml Salpetersäure (3.2.2) sind in 500 ml Wasser in einen 1 000-ml-Messkolben zu verdünnen und mit Wasser bis zur Marke aufzufüllen.

4.5.3.2 Nullwertlösung zur Kalibrierung, 1 Teil Nullwertlösung + 4 Teile Wasser

20,00 ml der Nullwertlösung (4.5.3.1) sind mit Wasser in einem 100-ml-Messkolben zu verdünnen und mit Wasser bis zur Marke aufzufüllen.

4.5.3.3 Cadmium-Kalibrierlösungen

2,00 ml, 5,00 ml, 10,00 ml, 20,00 ml und 30,00 ml der Cadmium-Standardlösung (4.3.1.2) sind in eine Reihe von 100-ml-Messkolben zu pipettieren. 20,00 ml der Nullwertlösung (4.5.3.1) sind zuzugeben und mit Wasser ist bis zur Marke aufzufüllen und gut zu mischen.

Diese Lösungen entsprechen Cadmiumkonzentrationen von 0,000 4 mg/l, 0,001 mg/l, 0,002 mg/l, 0,004 mg/l bzw. 0,006 mg/l.

4.5.3.4 Chrom-Kalibrierlösungen

5,00 ml, 10,00 ml, 15,00 ml und 20,00 ml der Chrom-Standardlösung (4.3.2.1) sind in eine Reihe von 100-ml-Messkolben zu pipettieren. 20,00 ml der Nullwertlösung (4.5.3.1) sind zuzugeben und mit Wasser ist bis zur Marke aufzufüllen und gut zu mischen.

Diese Lösungen entsprechen Chromkonzentrationen von 0,02 mg/l, 0,04 mg/l, 0,06 mg/l bzw. 0,08 mg/l.

4.5.3.5 Cobalt-Kalibrierlösungen

5,00 ml, 10,00 ml, 20,00 ml und 30,00 ml der Cobalt-Standardlösung (4.3.3.1) sind in eine Reihe von 100-ml-Messkolben zu pipettieren. 20,00 ml der Nullwertlösung (4.5.3.1) sind zuzugeben und mit Wasser ist bis zur Marke aufzufüllen und gut zu mischen.

Diese Lösungen entsprechen Cobaltkonzentrationen von 0,02 mg/l, 0,04 mg/l, 0,08 mg/l bzw. 0,12 mg/l.

4.5.3.6 Kupfer-Kalibrierlösungen

5,00 ml, 10,00 ml, 15,00 ml und 20,00 ml der Kupfer-Standardlösung (4.3.4.1) sind in eine Reihe von 100-ml-Messkolben zu pipettieren. 20,00 ml der Nullwertlösung (4.5.3.1) sind zuzugeben und mit Wasser ist bis zur Marke aufzufüllen und gut zu mischen.

Diese Lösungen entsprechen Kupferkonzentrationen von 0,02 mg/l, 0,04 mg/l, 0,06 mg/l bzw. 0,08 mg/l.

4.5.3.7 Blei-Kalibrierlösungen

5,00 ml, 10,00 ml, 15,00 ml und 20,00 ml der Blei-Standardlösung (4.3.5.1) sind in eine Reihe von 100-ml-Messkolben zu pipettieren. 20,00 ml der Nullwertlösung (4.5.3.1) sind zuzugeben und mit Wasser ist bis zur Marke aufzufüllen und gut zu mischen.

Diese Lösungen entsprechen Bleikonzentrationen von 0,02 mg/l, 0,04 mg/l, 0,06 mg/l bzw. 0,08 mg/l.

4.5.3.8 Mangan-Kalibrierlösungen

1,00 ml, 2,00 ml, 5,00 ml und 7,50 ml der Mangan-Standardlösung (4.3.6.1) sind in eine Reihe von 100-ml-Messkolben zu pipettieren. 20,00 ml der Nullwertlösung (4.5.3.1) sind zuzugeben und mit Wasser ist bis zur Marke aufzufüllen und gut zu mischen.

Diese Lösungen entsprechen Mangankonzentrationen von 0,004 mg/l, 0,008 mg/l, 0,02 mg/l bzw. 0,03 mg/l.

4.5.3.9 Nickel-Kalibrierlösungen

5,00 ml, 10,00 ml, 15,00 ml und 20,00 ml der Nickel-Standardlösung (4.3.7.1) sind in eine Reihe von 100-ml-Messkolben zu pipettieren. 20,00 ml der Nullwertlösung (4.5.3.1) sind zuzugeben und mit Wasser ist bis zur Marke aufzufüllen und gut zu mischen.

Diese Lösungen entsprechen Nickelkonzentrationen von 0,02 mg/l, 0,04 mg/l, 0,06 mg/l bzw. 0,08 mg/l.

4.5.3.10 Zink-Kalibrierlösungen

5,00 ml, 10,00 ml, 20,00 ml und 30,00 ml der Zink-Standardlösung (4.3.8.2) sind in eine Reihe von 100-ml-Messkolben zu pipettieren. 20,00 ml der Nullwertlösung (4.5.3.1) sind zuzugeben und mit Wasser ist bis zur Marke aufzufüllen und gut zu mischen.

Diese Lösungen entsprechen Zinkkonzentrationen von 0,001 mg/l, 0,002 mg/l, 0,004 mg/l bzw. 0,006 mg/l.

4.6 Kalibrierung und Bestimmung

4.6.1 Die Geräteparameter und der elektrothermische Atomisierer sind nach den Anweisungen des Herstellers einzustellen, um die Vorzüge der Untergrundkompensation auszunutzen. In gleicher Weise ist der automatische Probegeber einzustellen. Die optimalen elektrothermischen Atomisiererparameter für den speziellen Atomisierertyp und das Probenvolumen (bis 70 µl) sind nach den Empfehlungen des Geräteherstellers oder nach der üblichen Laborpraxis einzustellen. Der Nullpunkt des Gerätes und die Bezugslinie sind einzustellen. Bei laufendem voreingestelltem Aufheizprogramm für die Blinderwärmung des Graphitatomisierers ist die Nullpunktstabilität innerhalb des Atomisierungssystems zu prüfen. Das Fehlen spektraler Störungen ist durch Untersuchung realer Probenlösungen mit Standardadditionen zu überprüfen. Die Blinderwärmung ist zu wiederholen, um die Bezugslinienstabilität sicherzustellen.

4.6.2 Mit einem automatischen Probegeber ist das vorbestimmte Volumen (bis 70 µl) jeder der Prüflösungen in den Atomisierer einzusprühen. Ein festgelegtes Volumen eines Modifiers ist einzugeben, zu atomisieren und die Instrumentenanzeige abzulesen. Die Prüflösungen sind nach Möglichkeit in Gruppen von drei oder vier mit ähnlichen Konzentrationen des Analyts einzuteilen und mit der geringsten ist zu beginnen. Alle durch spezielle Proben besonders bei hohen Analytwerten hervorgerufenen Memoryeffekte sind sorgfältig aufzuzeichnen.

4.6.3 Mit einem automatischen Probegeber ist ein festgelegtes Volumen der Lösung einzuleiten. Ein festgelegtes Volumen einer Modifierlösung ist zuzugeben und die verdünnte Nullwertlösung (4.5.3.2), die Kalibrierlösung (4.5.3), die verdünnte Blindversuchsprobe (4.5.2) und die verdünnte Prüflösung (4.5.1) in der Reihenfolge zunehmender Instrumentenanzeige einzuleiten. Übersteigt die Peakhöhe (oder Peakfläche) der Prüfmenge den Wert der höchsten Kalibrierlösung, ist ein kleineres Volumen der Prüfmenge zu verwenden.

Jede Lösung wird mindestens zweimal atomisiert, und wenn die Vergleichpräzision nach dem Qualitätskontrollsystem des Laboratoriums annehmbar ist (siehe Anmerkung 2 in (3.5.4)), wird der Mittelwert der Anzeigen gebildet. Das Instrument ist besonders bei hohen Analytwerten auf Memoryeffekte zu überprüfen, indem das Blinderwärmungsprogramm nach hohen Anzeigen durchgeführt wird. Bei Bedarf ist die Bezugslinie wieder auf null einzustellen.

Ist eine unbekannte Probe zu untersuchen, ist jede Elementkonzentration nach dem Standard-Additionsverfahren zu ermitteln. Sind die Analysenwerte nach dem Standard-Additionsverfahren und dem Kalibrierkurvenverfahren gleich, kann das Kalibrierkurvenverfahren angewendet werden.

ANMERKUNG Die Vergleichpräzision der als Absolutdifferenz, als Variationskoeffizient oder als Standardabweichung ausgedrückten Instrumentenanzeige wird in Abhängigkeit des Teils der Kalibrierkurve, aus dem die Anzeigen entnommen werden, schwanken.

4.7 Erstellen der Kurve

Es ist eine Kurve zu erstellen, als deren Abszisse die Elementkonzentrationen der Kalibrierlösungen (von denen der Wert der Nullwertversuchslösung subtrahiert wurde), in Milligramm je Liter, und als deren Ordinate die Peakhöhe (oder -fläche) aufzutragen ist.

4.8 Berechnung aus einer Kalibrierkurve

Aus der erstellten Kalibrierkurve ist die Konzentration des Elements entsprechend den Extinktionen der Prüfmenge (4.5.1) und der verdünnten Nullwertversuchslösung (4.5.2) zu bestimmen.

Der Gehalt (w) des Elements (M) in der Probe ist nach der folgenden Gleichung zu berechnen:

$$w_{(M)} = \frac{(\rho_1 - \rho_0)}{m} \cdot f \cdot V$$

Dabei ist

- $w_{(M)}$ der Massenanteil des Elements M in der Probe in Milligramm je Kilogramm;
- ρ_1 die Elementkonzentration in Milligramm je Liter entsprechend der Extinktion der verdünnten Probenlösung (4.5.1);
- ρ_0 die Elementkonzentration in Milligramm je Liter entsprechend der Extinktion der verdünnten Blindversuchslösung (4.5.2);
- f der Verdünnungsfaktor (= 5) der verdünnten Probenlösung (4.5.1);
- V das Volumen der für die Analyse verwendeten Prüfmenge in Liter, z. B. 0,1 l nach ISO 11466;
- m die Masse der Probe, in Kilogramm, korrigiert für den nach ISO 11465 ermittelten Wassergehalt und behandelt nach ISO 11466.

4.9 Angabe der Ergebnisse

Die für die Ergebnisse angegebene Messunsicherheit sollte auf die Ergebnisse der Qualitätskontrollverfahren abgestimmt sein und die Abweichungen zwischen den Einzelablesungen der zu untersuchenden Probe berücksichtigen. Im Allgemeinen brauchen Werte nicht mit einer größeren Messunsicherheit als zwei signifikante Stellen angegeben werden. Das Runden von Werten hängt von der Statistik der oben erwähnten Qualitätskontrollverfahren und den Anforderungen an die Analyse ab. Bei Ergebnissen unterhalb von 1 mg/kg ist die Angabe der Messunsicherheit auf mehr als eine signifikante Stelle selten erforderlich.

Beispiele: $w_{(Co)} = 2,5 \text{ mg/kg}$

$w_{(Co)} = 0,3 \text{ mg/kg}$

4.10 Präzision des Verfahrens

Die Ergebnisse einer Laboratoriumsvergleichsuntersuchung enthält Anhang A, Tabelle A.2. Die Wiederhol- und die Vergleichsgrenze wurden nach ISO 5725-1 berechnet.

4.11 Prüfbericht

Der Prüfbericht muss folgende Informationen enthalten:

- a) einen Hinweis auf diese Internationale Norm;
- b) einen Hinweis auf das verwendete Verfahren;
- c) die vollständige Identifizierung der Probe;
- d) die Ergebnisse der Bestimmung;
- e) alle Einzelheiten, die nicht in dieser Internationalen Norm festgelegt oder die frei wählbar sind, sowie alle Faktoren, die die Ergebnisse beeinflusst haben können.

Anhang A (informativ)

Ergebnisse von Laboratoriumsvergleichuntersuchungen

**Tabelle A.1 — Wiederholpräzision und Vergleichpräzision der Analysen für Verfahren A:
Flammen-Atomabsorptionsspektrometrie**

Element	Probe	Anzahl der beteiligten Labors <i>n</i>	Mittelwert mg/kg	Standard-abweichung im Labor S_T	Standard-abweichung zwischen Labors S_R	Wiederhol-grenze <i>r</i>	Vergleich-grenze <i>R</i>
Cadmium	Boden 2	24	6,1	0,28	0,84	0,8	2,4
Chrom	Boden 1	21	28,7	1,3	6,8	3,7	19,2
Chrom	Boden 2	16	51,3	1,1	11,3	3,1	32,0
Cobalt	Boden 1	21	6,6	0,4	1,7	1,1	4,8
Cobalt	Boden 2	23	13,4	0,7	2,9	2,0	8,2
Kupfer	Boden 1	21	9,2	0,6	1,2	1,7	3,4
Kupfer	Boden 2	23	30,5	0,6	3,2	1,7	9,1
Blei	Boden 1	22	40,4	1,4	4,8	4,0	13,6
Blei	Boden 2	20	339,3	5,5	30,6	15,6	85,6
Mangan	Boden 1	20	438,0	8,0	37,0	22,6	104,7
Mangan	Boden 2	22	801,0	16,0	62,6	45,3	177,2
Nickel	Boden 1	20	17,6	0,6	3,0	1,7	8,5
Nickel	Boden 2	21	30,8	0,8	3,0	2,3	8,5
Zink	Boden 1	21	84,6	1,7	7,3	4,8	20,7
Zink	Boden 2	21	1137	20,1	66,8	56,9	189

**Tabelle A.2 — Wiederholpräzision und Vergleichpräzision der Analysen für Methode B:
Elektrothermische Atomabsorptionsspektrometrie**

Element	Probe	Anzahl der beteiligten Labors	Mittelwert	Standardabweichung im Labor	Standardabweichung zwischen Labors	Wiederholgrenze	Vergleichgrenze
		<i>n</i>	mg/kg	S_F	S_R	<i>r</i>	<i>R</i>
Cadmium	Boden 1	15	1,85	0,10	0,14	0,28	0,40
Cadmium	Boden 2	16	2,36	0,11	0,23	0,31	0,65
Cadmium	Boden 3	12	0,048	0,003	0,012	0,01	0,03
Chrom	Boden 1	13	51,19	1,55	8,15	4,39	23,06
Chrom	Boden 2	11	88,46	2,05	9,86	5,80	27,90
Chrom	Boden 3	11	61,03	0,98	10,09	2,77	28,55
Cobalt	Boden 1	14	6,19	0,34	1,00	0,96	2,83
Cobalt	Boden 2	11	14,16	0,22	1,42	0,62	4,02
Cobalt	Boden 3	12	13,69	0,17	1,39	0,48	3,93
Kupfer	Boden 1	15	19,13	0,50	1,75	1,42	4,95
Kupfer	Boden 2	14	85,42	1,61	12,82	4,56	36,28
Kupfer	Boden 3	16	22,24	0,38	3,83	1,08	10,84
Blei	Boden 1	14	38,87	1,34	5,04	3,79	14,26
Blei	Boden 2	13	161,33	2,89	25,28	8,18	71,54
Blei	Boden 3	15	7,37	0,31	1,69	0,88	4,78
Mangan	Boden 1	11	311,64	5,30	14,25	15,0	40,33
Mangan	Boden 2	9	1179,24	16,67	43,13	47,18	122,6
Mangan	Boden 3	12	428,26	10,76	22,77	30,45	64,44
Nickel	Boden 1	15	13,62	0,36	2,13	1,02	6,03
Nickel	Boden 2	13	40,54	0,77	2,81	2,18	7,95
Nickel	Boden 3	12	33,56	0,41	3,48	1,16	9,85
Zink	Boden 1	5	138,98	1,29	10,01	3,65	28,33
Zink	Boden 2	6	515,30	5,70	30,58	16,13	86,54
Zink	Boden 3	6	55,98	0,73	3,60	2,07	10,19

DIN ISO 11262**DIN**

ICS 13.080.10

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

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

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

Gesamtumfang 21 Seiten

Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN

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

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

Nationales Vorwort

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

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

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

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

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

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

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

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

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

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

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

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

Bodenbeschaffenheit — Bestimmung von Gesamtcyanid

Einleitung

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

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

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

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

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

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

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

1 Anwendungsbereich

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

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

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

Das Verfahren ist auf alle Bodenarten anwendbar.

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

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

2 Normative Verweisungen

Die folgenden zitierten Dokumente sind für die Anwendung dieses Dokuments erforderlich. Bei datierten Verweisungen gilt nur die in Bezug genommene Ausgabe. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen Dokuments (einschließlich aller Änderungen).

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

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

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

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

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

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe.

3.1

Gesamtcyanid

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

3.2

Wiederfindungsfaktor

Wiederfindungskoeffizient

F_{rc}

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

4 Kurzbeschreibung

4.1 Direkte Freisetzung von Cyanwasserstoff unter Verwendung von Orthophosphorsäure

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

4.2 Bestimmung des Gehaltes an Gesamtcyanid

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

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

5 Reagenzien

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

5.1 Reagenzien für die Freisetzung und Absorption von Cyanid

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

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

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

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

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

5.1.4 Zinn(II)-chlorid-Lösung

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

5.1.5 Kupfer(II)-sulfat-Lösung

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

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

5.2 Reagenzien für die photometrische Bestimmung von Cyanid

5.2.1 Natriumhydroxid-Lösung, $c(\text{NaOH}) = 0,8 \text{ mol/l}$.

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

5.2.2 Essigsäure, 20 % Volumenanteil.

100 ml Eisessig ($\rho = 1,049 \text{ g/ml}$) sind in einem Messzylinder mit Wasser auf 500 ml aufzufüllen.

ANMERKUNG Sowohl 100-%-iger Eisessig ($\rho = 1,049 \text{ g/ml}$) als auch 96-%-iger Eisessig ($\rho = 1,06 \text{ g/ml}$) ist im Handel erhältlich.

5.2.3 Lösung des Natriumsalzes von *N*-Chlor-4-methylbenzolsulfonamid (Chloramin-T-Lösung)

0,5 g Chloramin-T-Trihydrat ($\text{C}_7\text{H}_7\text{ClNNaO}_2\text{S} \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$) sind in Wasser in einem 50-ml-Messkolben zu lösen und dieser ist bis zur Marke aufzufüllen. Die Lösung ist täglich frisch herzustellen.

5.2.4 Farbstoffreagens

7,0 g Natriumhydroxid, NaOH, sind in 500 ml Wasser zu lösen. 16,8 g 1,3-Dimethylbarbitursäure, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_2$, und 13,6 g Pyridin-4-carbonsäure (Isonicotinsäure), $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, sind hinzuzugeben und mit Wasser auf 1 000 ml aufzufüllen. Die Lösung ist eine Stunde bei 30 °C intensiv zu mischen und dann über ein Faltenfilter (Porenweite etwa 8 μm) zu filtrieren. Diese Lösung ist mindestens eine Woche haltbar, vorausgesetzt, sie wird bei einer Temperatur von weniger als 10 °C im Dunkeln aufbewahrt und vor dem Gebrauch durch ein neues Faltenfilter (Porenweite etwa 8 μm) filtriert.

5.2.5 Kaliumcyanid-Stammlösung mit 100 mg/l Cyanidionen

250 mg Kaliumcyanid (KCN) sind in 0,8-mol/l-Natriumhydroxid-Lösung (5.2.1) zu lösen und mit derselben Natriumhydroxid-Lösung ist in einem Messkolben auf 1 000 ml aufzufüllen. Diese Lösung ist einmal an jedem Tag, an dem Bestimmungen durchgeführt werden, durch Titration mit der 0,01-mol/l-Silbernitrat-Lösung (5.3.1) einzustellen (siehe Abschnitt 9). Es dürfen auch handelsübliche Stammlösungen verwendet werden. Die Lösung ist im Dunkeln bei einer Temperatur von weniger als 10 °C aufzubewahren.

5.2.6 Kaliumcyanid-Standardlösung mit 10 mg/l Cyanidionen

10 ml Lösung (5.2.5) sind in einem Messkolben mit 0,8-mol/l-Natriumhydroxid-Lösung (5.2.1) auf 100 ml zu verdünnen. Die Lösung ist täglich herzustellen.

5.2.7 Para-Nitrophenol, 0,1 % *m/V* in Ethanol

0,1 g para-Nitrophenol ist in 100 ml Ethanol zu lösen.

5.3 Reagenzien für die titrimetrische Bestimmung von Cyanid

5.3.1 Silbernitrat-Lösung, $c(\text{AgNO}_3) = 0,01 \text{ mol/l}$.

1,699 g Silbernitrat sind in etwa 400 ml Wasser zu lösen und in einem Messkolben mit Wasser auf 1 000 ml aufzufüllen. Die tatsächliche Konzentration der 0,01-mol/l-Silbernitrat-Lösung ist durch Titration mit Natriumchlorid nach ISO 9297 alle zwei Wochen zu prüfen. Diese Lösung ist im Dunkeln aufzubewahren.

5.3.2 Silbernitrat-Lösung, $c(\text{AgNO}_3) = 0,001 \text{ mol/l}$.

Diese Lösung ist täglich aus der 0,01-mol/l-Silbernitrat-Lösung (5.3.1) herzustellen. 25,00 ml der 0,01-mol/l-Silbernitrat-Lösung sind in einen 250-ml-Messkolben zu geben und dieser ist mit Wasser auf 250 ml aufzufüllen. Zum Schutz vor Licht ist der Kolben mit Aluminiumfolie zu umwickeln.

5.3.3 Indikator-Lösung

0,02 g 5-(4-Dimethylaminobenzyliden)-rhodanin sind in Aceton zu lösen und mit Aceton auf 100 ml aufzufüllen. Diese Lösung ist bis zu einer Woche stabil, wenn sie im Dunkeln bei Umgebungstemperatur aufbewahrt wird.

6 Geräte

Übliche Laborausrüstung und insbesondere Folgendes:

6.1 Apparatur für die Freisetzung und Absorption von Cyanwasserstoff

Es ist die in Bild 1 dargestellte Apparatur anzuwenden. Der Rundkolben (9) muss dreihalsig sein, ein Fassungsvermögen von mindestens 500 ml aufweisen und über Norm-Kegelschliffe (zum Beispiel 29/32 für den zentralen Hals, 19/24 für die seitlichen Hälse) verfügen. Angebracht werden ein wassergekühlter Liebigkühler (3), zum Beispiel mit einer Länge von 16 cm und einem Außendurchmesser von 30 mm, ein 50-ml-Tropftrichter (5) und ein Röhrchen zur Lufteinleitung (7). Das Absorptionsgefäß (2), zum Beispiel mit einer Länge von 20 cm und einem Innendurchmesser von 2,5 cm, ist über einen Destillieraufsatz (Destillierrohr) (1) anzubringen. Dieses Rohr ist mit Normschliffverbindungen versehen, um den Anschluss von Liebigkühler und Absorptionsgefäß (2) zu ermöglichen. Ein Glasrohr, zum Beispiel mit einer Länge von 15 cm und einem Außendurchmesser von 1,3 cm, reicht in das Absorptionsgefäß hinein und ist mit einer Sinterglasfritte Nr 2 (4) ausgestattet, um ein wirksames Hindurchperlen des freigesetzten HCN durch die Absorptionsflüssigkeit sicherzustellen (z. B. ISO 4793 P 160, Porositätsklasse 1 oder 2).

Der Wiederfindungsfaktor (F_{cr}) des Destillationsapparates sollte für Gesamtcyanid mit Kaliumhexacyanoferrat(III)-Lösung bestimmt werden. Dafür sollte ein Kalibrierstandard mittlerer Konzentration verwendet werden (siehe 9.3).

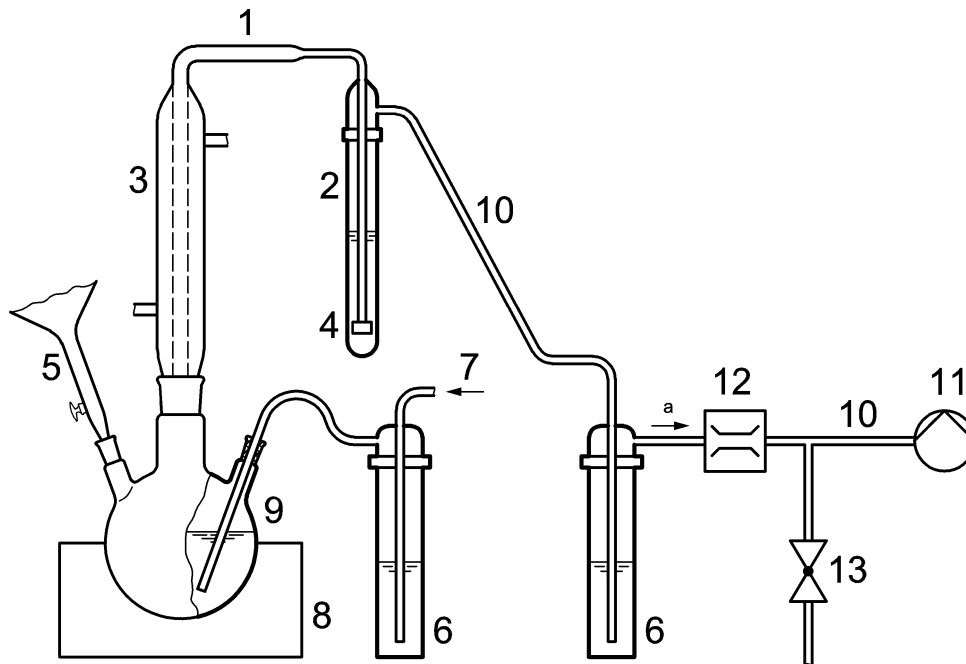
6.2 Saugvorrichtung

Es ist eine Pumpe erforderlich, die in der Lage ist, bis zu 30 l/h Luft durch die in Bild 1 dargestellte Apparatur zu saugen. Es wird eine Kolbenpumpe mit geringer Leistung empfohlen. Diese muss mit einem Feinregulierventil (siehe 13 in Bild 1) zwischen der Pumpe und der Gaswaschflasche nach Drechsel (siehe 6 in Bild 1) ausgestattet sein. Die Gaswaschflasche nach Drechsel wird verwendet um sicherzustellen, dass, wenn in einer Probe ein sehr hoher Gehalt an Cyanid vorliegt, kein HCN in die Atmosphäre freigesetzt wird.

Ein einzelnes Durchflussmessgerät (siehe 12 in Bild 1) kann verwendet werden, um eine Durchflussrate von 10 l/h bis 20 l/h visuell abzuschätzen. Der Gasfluss durch die Gaswaschflaschen nach Drechsel kann anschließend visuell ohne Durchflussmessgeräte eingestellt werden. Die Durchflussrate muss in Abhängigkeit vom Volumen der Vorrichtung festgelegt werden und sollte durch die Bestimmung der Wiederfindungsraten geprüft werden.

6.3 Photometer, eingestellt auf eine Wellenlänge von 606 nm, mit Küvetten mit einer optischen Weglänge von 10 mm (nur für das photometrische Verfahren, siehe Abschnitt 9)

6.4 Magnetrührer (nur für das titrimetrische Verfahren, siehe Abschnitt 10).



Legende

- | | |
|---------------------------------|--|
| 1 Überführungrohr | 8 Heizvorrichtung |
| 2 Absorptionsgefäß | 9 500-ml-Dreihals-Rundkolben mit schrägen Seitenhälsen |
| 3 Liebigkühler | 10 Kunststoffschlauch |
| 4 Glasfritte | 11 Pumpe |
| 5 Tropftrichter | 12 Durchflussmessgerät |
| 6 Gaswaschflasche nach Drechsel | 13 Feinregulierventil |
| 7 Röhrchen zur Lufteinleitung | a Fließrichtung |

Bild 1 — Apparatur für die direkte Freisetzung von Cyanid aus Böden

7 Probenkonservierung und -vorbereitung

7.1 Probenkonservierung

Die Probe muss in Glas- oder Polyethylenbehälter entnommen werden, die die Analyse nicht beeinflussen. Die Probe ist bis zur Analyse bei einer Temperatur von weniger als 10 °C und im Dunkeln aufzubewahren. Die Analyse sollte innerhalb von 48 h nach der Entnahme erfolgen.

ANMERKUNG In einer Stabilitätsuntersuchung wurde nachgewiesen, dass gekühlte Bodenproben mindestens vier Tage stabil sind [4].

7.2 Probenvorbereitung

7.2.1 Allgemeines

Die Probenflasche mit der feldfeuchten Probe darf nicht vor der Analyse geöffnet werden und das Wägen zur Entnahme der Prüfmenge(n) muss schnell erfolgen. Wenn die Bodenprobe nicht homogenisiert werden kann, sind in Abhängigkeit von den Präzisionsanforderungen mindestens zwei parallele Bestimmungen von Cyanid durchzuführen.

7.2.2 Anforderungen an die Prüfmenge

Da Cyanid instabil ist, ist die Zeitspanne zwischen der Entnahme der Proben aus dem Kühlschrank und der Entnahme einer Prüfmenge möglichst klein zu halten. Die Probe ist im Behälter oder in einem anderen Gefäß zu mischen. Teile, die nicht repräsentativ für den Boden sind, z. B. sichtbare Metallteile oder Steine, sind zu entfernen. Generell ist die in ISO 14507 angeführte Verfahrensweise für flüchtige Verbindungen einzuhalten.

7.2.3 Korngrößenfraktion

Eine umfassendere Vorbehandlung der Proben, wie z. B. Brechen, Mahlen und Sieben, ist aufgrund der Instabilität einiger Cyanide nicht ratsam. Deshalb ist der Analytiker gezwungen Entscheidungen zu treffen, die sich insbesondere darauf beziehen, ob Korngrößenfraktionen kombiniert oder einzeln aufbereitet werden. Das hängt von der Art des Bodens und den Zielen des Analysenprogramms ab. Dementsprechend muss der Anwender entscheiden, auf welche Art und Weise die Ergebnisse im Prüfbericht dargestellt werden müssen und anschließend muss er die Prüfungen auswählen, die dafür durchgeführt werden müssen. Eine Orientierungshilfe zu diesen Aspekten wird in ISO 11464 und ISO 14507 gegeben.

7.2.4 Bestimmung des Wassergehalts

Die Bestimmung des Wassergehalts ist an einer weiteren Prüfmenge der Probe nach ISO 11465 durchzuführen.

8 Direkte Freisetzung unter der Verwendung von Orthophosphorsäure

8.1 Durchführung

Ein Absorptionsgefäß (siehe 2 in Bild 1) mit 40 ml Natriumhydroxid-Lösung (5.1.2) ist mit der Freisetzungseinheit zu verbinden. Eine Menge der feldfeuchten Probe (7.2), die annähernd 10 g Trockenmasse entspricht, ist auf 0,1 g in den Dreihals-Rundkolben mit schrägen Seitenhälsen (siehe 9 in Bild 1) einzuwägen und 160 ml Wasser sind hinzuzufügen.

Die Pumpe ist einzuschalten und der Gasstrom einzustellen. 2 ml Zinn(II)-chlorid-Lösung (5.1.4), gefolgt von 10 ml Kupfer(II)-sulfat-Lösung (5.1.5) sind über den Tropftrichter zu der Probe zu geben. Mit einer kleinen Menge Wasser ist verbliebene Lösung in den Kolben zu waschen. Es ist sicherzustellen, dass eine kleine Menge Wasser im Tropftrichter verbleibt, um die Luftdichtheit aufrechtzuerhalten. Die Saugleistung der Pumpe ist durch entsprechende Einstellung des Feinreguliertventils (siehe 13 in Bild 1) so zu regeln, dass ein Gasstrom erhalten wird, der sicherstellt, dass der gesamte freigesetzte HCN in das Absorptionsgefäß (siehe 2 in Bild 1) übergeführt wird. Zum Beispiel werden 15 l/h (siehe Anmerkung in 6.2) verwendet.

Es ist wichtig, dass die Zinn(II)-chlorid-Lösung (5.1.4) vor der Kupfer(II)-sulfat-Lösung (5.1.5) hinzugefügt wird, andernfalls werden möglicherweise zu niedrige Ergebnisse erhalten.

Über den Tropftrichter sind 20 ml Orthophosphorsäure (5.1.1) hinzuzufügen und der Trichter ist mit bis zu 6 ml Wasser zu spülen. Es ist sicherzustellen, dass 2 ml bis 3 ml Flüssigkeit im Tropftrichter verbleiben, um die Luftdichtheit aufrechtzuerhalten.

Der Kolben ist langsam zu erwärmen und der Rückfluss (120 ± 10) min aufrecht zu erhalten. Es ist sicherzustellen, dass das Volumen der Lösung im Absorptionsgefäß nicht wesentlich ansteigt (zum Beispiel um mehr als 5 ml), was die Folge eines zu schnellen Erhitzens unter Rückfluss sein kann. Nach einem mäßigen Erhitzen unter Rückfluss für die Dauer von zwei Stunden ist das partielle Vakuum im Reaktionskolben (siehe 9 in Bild 1) durch langsames Öffnen des Hahns am Tropftrichter (siehe 5 in Bild 1) zu entlasten. Wird dieser Schritt nicht durchgeführt, führt das zu einem Rücksaugen des Natriumhydroxids aus den Absorptionsgefäßen (siehe 2 und 6 in Bild 1) in den Reaktionskolben (siehe 9 in Bild 1).

Wenn das partielle Vakuum entlastet ist, ist das Gasröhrchen des Absorptionsgefäßes aus der Natriumhydroxid-Lösung (die jetzt die Cyanidionen vom Gesamtcyanid enthält) zu entnehmen und das Röhrchen ist mit bis zu 5 ml Wasser zu spülen. Das Absorptionsgefäß ist zu entnehmen, der Inhalt ist quantitativ in einen 50-ml-Messkolben zu überführen und dieser ist bis zur Marke mit Wasser aufzufüllen. Die Lösung ist bis zur Bestimmung der Cyanidkonzentration im Dunkeln bei einer Temperatur von weniger als 10 °C aufzubewahren.

8.2 Blindversuch

Parallel zur entsprechenden Bestimmung ist ein Blindversuch durchzuführen, wobei wie in 8.1 festgelegt vorgegangen wird, die Probe jedoch durch 10 ml cyanidfreies Wasser ersetzt wird.

9 Bestimmung von Cyanid – Photometrisches Verfahren

9.1 Anwendbarkeit

Dieses Verfahren ist anwendbar auf zu prüfende Aliquote der NaOH-Absorptionslösungen von 20 ml, die 0,002 mg bis 0,020 mg Cyanid (oder angegeben als Konzentration 0,1 mg/l bis 1,0 mg/l) enthalten, was innerhalb des Kalibrierbereichs (9.3) liegt. NaOH-Absorptionslösungen mit einem höheren Cyanidgehalt müssen analysiert werden, indem kleinere zu prüfende Aliquote verwendet werden, die mit 0,8-mol/l-NaOH-Lösung (5.2.1) auf 20 ml aufgefüllt werden. Wenn zum Beispiel ein Aliquot von 10 ml verwendet wird, sollte er mit 10 ml 0,8-mol/l-NaOH-Lösung (5.2.1) auf 20 ml aufgefüllt werden.

Wenn eine feuchte Probe von 10 g Masse verwendet wird und ein Aliquot von 20 ml der Absorptionslösung (von der angenommen wird, dass sie auf 50 ml aufgefüllt wird) entnommen wird und der Konzentrationsbereich der NaOH-Absorptionslösung von 0,1 mg/l bis 1,0 mg/l reicht, entspricht das 0,5 mg/kg bis 5 mg/kg bezogen auf die feuchte Probe.

9.2 Durchführung

Die folgende Verfahrensweise ist an Absorptionslösungen durchzuführen, die nach 8.1 oder 8.2 hergestellt wurden.

Mit einer Pipette sind 20 ml der Absorptionslösungen in eine Reihe von 50-ml-Messkolben zu überführen, 2 Tropfen para-Nitrophenol (5.2.7) sind hinzuzufügen. Anschließend ist unter Rühren vorsichtig und tropfenweise Essigsäure mit einem Volumenanteil von 20 % (5.2.2) hinzuzufügen, bis die gelbe Farbe von para-Nitrophenol zu farblos umschlägt. Anschließend sind 2 ml Chloramin-T-Lösung (5.2.3) hinzuzufügen. Der Kolben ist mit einem Stopfen zu verschließen und für 5 min \pm 1 min stehen zu lassen. 6 ml Farbreagens (5.2.4) sind hinzuzufügen. Der Kolben ist bis zur Marke mit Wasser aufzufüllen und der Inhalt zu mischen. Die Extinktion ist bei 606 nm in einer Küvette mit einer optischen Weglänge von 10 mm gegen Wasser als Vergleichsprobe zu messen. Ist eine weitere Verdünnung erforderlich, ist ein kleineres Aliquot der Absorptionslösung in einen 50-ml-Kolben zu geben und auf etwa 20 ml mit 0,8-mol/l-NaOH-Lösung (5.2.1) aufzufüllen. Anschließend ist wie vorstehend beschrieben vorzugehen.

Die Messung ist 20 min \pm 5 min nach der Zugabe des Farbstoffreagens durchzuführen (siehe Anmerkung).

Die Extinktion der Absorptionslösung des Blindversuchs (8.2) ist auf dieselbe Weise zu messen.

Es sollte eine Prüfung der Zeit erfolgen, die erforderlich ist, um einen stabilen Ablesewert für die Extinktion zu erhalten.

9.3 Erstellen der Kalibrierkurve

Mit einer Pipette sind 0 ml, 2,5 ml, 5 ml, 10 ml, 20 ml und 25 ml der 10-mg/l-Kaliumcyanid-Cyanid-Lösung (5.2.6) in eine Reihe von sechs 250-ml-Messkolben zu überführen. Diese sind mit 0,8-mol/l-Natriumhydroxid-Lösung (5.2.1) bis zur Marke aufzufüllen und der Inhalt ist zu mischen. Es ist wie in (9.2) festgelegt fortzufahren. Die Abhängigkeit der Extinktion von der Menge an Cyanid in den Lösungen, in Milligramm, ist grafisch darzustellen.

ANMERKUNG Es ist hilfreich, die Masse an Cyanid bezogen auf 20 ml auf der X-Achse zu verwenden, um die Berechnung nach Gleichung (1) zu vereinfachen.

BEISPIEL Bei Verwendung von 25 ml der 10-mg/l-Cyanidlösung (5.2.6) resultiert eine Konzentration von 1,0 mg/l, was 0,02 mg/20 ml entspricht.

Der Zusammenhang zwischen Extinktion und Konzentration muss linear sein. Eine Prüfung auf Linearität ist in regelmäßigen Abständen durchzuführen, besonders dann, wenn neue Chargen von Chemikalien verwendet werden.

9.4 Berechnung

Der Analytiker muss insbesondere Entscheidungen treffen, auf welche Art und Weise die Ergebnisse im Prüfbericht in Bezug auf die Probe darzustellen sind (siehe 7.2). Bei der folgenden Berechnung wird davon ausgegangen, dass die Prüfmenge für die Probe im Anlieferungszustand repräsentativ ist und vor der Entnahme der Prüfmenge keine Steine entfernt wurden.

Der Gehalt an Cyanid, angegeben als Massenanteil in Milligramm je kg, ist nach Gleichung (1) zu berechnen:

$$w_{\text{CN}} = \frac{(m_a - m_b) \cdot V_1 \cdot 1000}{V_2 \cdot m \cdot C} \cdot f_1 \cdot \frac{1}{F_{\text{rc}}} \quad (1)$$

Dabei ist

w_{CN}	der Massenanteil von Cyanid in der Bodenprobe, bezogen auf die Trockenmasse, in Milligramm je Kilogramm (mg/kg);
m_a	die Masse von Cyanid im analysierten Aliquot der Absorptionslösung von 20 ml, entnommen aus der Kalibrierkurve, in Milligramm (mg);
m_b	die Masse von Cyanid im analysierten Aliquot der Absorptionslösung des Blindversuchs von 20 ml, in Milligramm (mg);
V_1	das Volumen der Absorptionslösung (Nennwert 50 ml), in Milliliter (ml);
V_2	das Volumen des analysierten Aliquot der Absorptionslösung (Nennwert 20 ml), in Milliliter (ml);
m	die Masse der analysierten feldfeuchten Prüfmenge (Nennwert 10 g), in Gramm (g);
C	der Korrekturfaktor für die Umrechnung der feldfeuchten in die trockene Bodenprobe, $C = 100/(100 + w_{\text{H}_2\text{O}})$;
$w_{\text{H}_2\text{O}}$	der Wassergehalt des Bodens, angegeben als Massenanteil in Prozent (%) (nach ISO 11465);
F_{rc}	der Wiederfindungsfaktor der Destillationsapparatur;
f_1	der Faktor zur Berücksichtigung einer Verdünnung der Absorptionslösung (falls erforderlich), um die Cyanidkonzentration der verdünnten Lösung im Messbereich zu erhalten; wenn keine Verdünnung erfolgte, ist $f_1 = 1$.

10 Bestimmung von Cyanid – Titrimetrisches Verfahren unter Verwendung eines Indikators

10.1 Anwendbarkeit

Dieses Verfahren ist auf NaOH-Absorptionslösungen anwendbar, die 0,05 mg bis 5 mg Cyanidionen im titrierten aliquoten Anteil enthalten, und ist nicht anwendbar, wenn die Absorptionslösung signifikant gefärbt oder trüb ist.

Wenn als Titrationsmittel Silbernitrat mit einer Konzentration von 0,001 mol/l verwendet wird, umfasst der Arbeitsbereich 0,05 mg bis 0,5 mg Cyanid im titrierten Aliquot der NaOH-Absorptionslösung.

Wenn als Titrationsmittel Silbernitrat mit einer Konzentration von 0,01 mol/l verwendet wird, umfasst der Arbeitsbereich 0,5 mg bis 5 mg Cyanid im titrierten Aliquot der NaOH-Absorptionslösung.

NaOH-Absorptionslösungen mit einem höheren Cyanidgehalt müssen analysiert werden, indem kleinere zu prüfende Aliquote verwendet werden, die mit 0,8-mol/l-NaOH-Lösung (5.2.1) auf 20 ml aufgefüllt werden. Wenn zum Beispiel ein Aliquot von 10 ml verwendet wird, sollte es mit 10 ml 0,8-mol/l-NaOH-Lösung auf 20 ml aufgefüllt werden.

Wenn eine feldfeuchte Probe von 10 g Masse verwendet wird, ein Aliquot von 20 ml der Absorptionslösung (von der angenommen wird, dass sie auf 50 ml aufgefüllt wird) entnommen wird und das Titrationsmittel Silbernitrat mit einer Konzentration von 0,001 mol/l verwendet wird, reicht der Arbeitsbereich von 0,05 mg bis 0,5 mg Cyanid in der NaOH-Absorptionslösung. Das entspricht 12,5 mg/kg bis 125 mg/kg Cyanid bezogen auf die feldfeuchte Probe. Es wird von einem maximalen Titrationsvolumen von 10 ml Silbernitrat ausgegangen.

Wird das Titrationsmittel Silbernitrat mit einer Konzentration von 0,01 mol/l verwendet, reicht der Arbeitsbereich von 0,5 mg bis 5 mg Cyanid in der NaOH-Absorptionslösung, das entspricht 125 mg/kg bis 1 250 mg/kg in der ursprünglichen feldfeuchten Probe.

Das Titrationsverfahren ist anwendbar bei Cyanidgehalten in der feldfeuchten Probe von mehr als 50 mg/kg.

10.2 Durchführung

Die folgende Verfahrensweise ist an Absorptionslösungen durchzuführen, die nach 8.1 oder 8.2 hergestellt wurden.

Ein Aliquot von 20 ml (V_2) ist in ein 50-ml-Becherglas zu pipettieren, 0,1 ml Indikatorlösung (5.3.3) ist hinzuzufügen, der Magnetrührer ist einzuschalten und es ist mit Silbernitrat (5.3.2) bis zum Farbumschlag von gelb nach rot zu titrieren. Die Färbung ist nur für einen kurzen Zeitraum stabil. Wenn mehr als 10 ml der 0,001-mol/l-Silbernitrat-Lösung (5.3.2) benötigt werden, ist die Titration an einem neuen Aliquot mit der 0,01-mol/l-Silbernitrat-Lösung (5.3.1) durchzuführen. Wenn mehr als 10 ml dieser Silbernitrat-Lösung benötigt werden, ist die Titration mit einem geringeren Volumen des Aliquots zu wiederholen.

20 ml der Absorptionslösung des Blindversuchs (8.2) sind in ein neues Becherglas zu pipettieren und auf dieselbe Weise zu titrieren. Das in diesem Blindversuch verwendete Volumen der 0,001-mol/l-Silbernitrat-Lösung (5.3.2) beträgt etwa 0,16 ml, es darf 0,4 ml jedoch nicht überschreiten. Das entspricht 2 mg/kg bzw. 5 mg/kg Cyanid für ein Aliquot des feldfeuchten Bodens von 10 g.

10.3 Berechnung

Der Analytiker muss insbesondere Entscheidungen treffen, auf welche Art und Weise die Ergebnisse im Prüfbericht in Bezug auf die Probe darzustellen sind (siehe 7.2). Bei der folgenden Berechnung wird davon ausgegangen, dass die Prüfmenge für die Probe im Anlieferungszustand repräsentativ ist und vor der Entnahme der Prüfmenge keine Steine entfernt wurden.

Der Gehalt an Cyanid, in Milligramm je kg, ist nach Gleichung (2) zu berechnen:

$$w_{\text{CN}} = \frac{(a-b) \cdot f \cdot V_1}{V_2 \cdot m \cdot C} \cdot \frac{1}{F_{\text{TC}}} \quad (2)$$

Dabei ist

- w_{CN} der Massenanteil von Cyanid in der Bodenprobe, bezogen auf die Trockenmasse, in Milligramm je Kilogramm (mg/kg);
- a das Volumen der für die Titration benötigten 0,001-mol/l-Silbernitrat-Lösung (5.3.2) oder das 10-Fache des Volumens der für die Titration benötigten 0,01-mol/l-Silbernitrat-Lösung (5.3.1), in Milliliter (ml);
- b das Volumen der für die Titration der Blindprobe benötigten 0,001-mol/l-Silbernitrat-Lösung (5.3.2), in Milliliter (ml);
- f = 52, d. h. die Masse von Cyanidionen, in Mikrogramm (μg), die 1 ml 0,001-mol/l-Silbernitrat-Lösung entspricht,;
- V_1 das Volumen der Absorptionslösung (Nennwert 50 ml), in Milliliter (ml);
- V_2 das Volumen des analysierten Aliquots der Absorptionslösung (Nennwert 20 ml), in Milliliter (ml);
- m die Masse der analysierten feldfeuchten Prüfmenge (Nennwert 10 g), in Gramm (g);

- C der Korrekturfaktor für die Überwachung der feldfeuchten in die trockene Bodenprobe, $C = 100/(100 + w_{\text{H}_2\text{O}})$;
- $w_{\text{H}_2\text{O}}$ der Wassergehalt des Bodens, angegeben als Massenanteil in Prozent (%) (nach ISO 11465);
- F_{rc} der Wiederfindungsfaktor der Destillationsapparatur.

11 Angabe der Ergebnisse

Die Ergebnisse sind als Massenanteil in Milligramm je Kilogramm Trockenmasse des Bodens unter Anwendung der in Tabelle 1 angegebenen Stellenanzahl anzugeben.

Wenn Steine und andere bodenfremde Partikel aus der Laborprobe entfernt wurden, muss deren Massenanteil oder absolute Masse im Prüfbericht angegeben werden, um bei Bedarf Berechnungen bezüglich der gesamten Probe durchführen zu können.

Tabelle 1 — Angabe der Ergebnisse

Cyanidkonzentration w_{CN} mg/kg	Angabe der Ergebnisse auf w_{CN} mg/kg
0,5 bis 10	0,5
10 bis 100	1,0
100 bis 1 000	10
1 000 bis 10 000	100

12 Verfahrenskenndaten

Verfahrenskenndaten sind in Anhang A enthalten.

13 Prüfbericht

Der Prüfbericht muss die folgenden Angaben enthalten:

- eine Verweisung auf diese Internationale Norm (ISO 11262:2011);
- die vollständige Identifizierung der Probe;
- eine Verweisung auf das für die Bestimmung angewendete Verfahren;
- die Ergebnisse der Bestimmungen;
- Massenanteil oder absolute Masse von Steinen oder anderen bodenfremden Partikeln, die aus der Probe entfernt wurden (wenn das der Fall ist);
- alle Einzelheiten, die nicht in dieser Internationalen Norm festgelegt sind oder als frei wählbar angesehen werden, sowie alle Faktoren, die möglicherweise die Ergebnisse beeinflusst haben.

Anhang A (informativ)

Präzisionsdaten

Zur Prüfung der in dieser Internationalen Norm festgelegten Verfahren wurde ein Ringversuch durchgeführt. In diesem Ringversuch wurde die Menge an Gesamtcyanid von einer Reihe von Laboratorien an verschiedenen Proben bestimmt.

Die Wiederholgrenze (r) und die Vergleichgrenze (R) der Ergebnisse dieser Analysen sind in Tabelle A.1 angegeben. Proben 1 bis 3: kontaminierte Böden von ehemaligen Gaswerkstandorten in Berlin (Deutschland)

Die Werte wurden nach ISO 5725-2:1994 berechnet.

Tabelle A.1 — Validierungsdaten vom 15. BAM-Ringversuch „Altlasten“, September 2009

Probe	N_L	N_A	N	\bar{X} mg/kg	s_r mg/kg	V_r %	s_R mg/kg	V_R %	r mg/kg	R mg/kg
Boden 1	26	25	50	107,0	5,0	4,7	19,5	18,3	13,8	54,1
Boden 2	19	18	36	76,2	2,4	3,2	11,8	15,5	6,7	32,7
Boden 3	21	20	40	48,2	1,3	2,6	6,6	13,6	3,5	18,2
N_L Anzahl der Laboratorien; N_A Anzahl der akzeptierten Laboratorien; N Anzahl der akzeptierten Einzelwerte; \bar{X} Mittelwert; s_r Wiederholstandardabweichung; V_r relative Wiederholstandardabweichung; s_R Vergleichstandardabweichung; V_R relative Vergleichstandardabweichung; r Wiederholgrenze; R Vergleichgrenze.										

Anhang B (informativ)

Extraktion mit Natriumhydroxid-Lösung und anschließender Freisetzung unter Verwendung von Orthophosphorsäure

B.1 Einleitung

Die Natriumhydroxid-Extraktion kann chargenweise durchgeführt werden und ermöglicht die Verwendung einer viel größeren und möglicherweise repräsentativeren Prüfmenge der feldfeuchten Bodenprobe (bis zu 40 g) als das Verfahren der direkten Freisetzung (besonders bei kontaminierten Proben). Dieses Verfahren ist nur informativ, da keine Validierungsdaten zur Verfügung stehen.

ANMERKUNG Anhang C enthält Daten, die die Gleichwertigkeit der Verfahren der direkten Freisetzung und der NaOH-Extraktion/Freisetzung für Gesamtcyanid in Böden zeigen.

Die in diesem Anhang dargestellte Verfahrensweise für ein alternatives Verfahren enthält alle zusätzlichen Angaben, die für die Durchführung dieses Verfahrens notwendig sind. Der Anwender muss auch die im Hauptteil dieser Internationalen Norm beschriebenen zutreffenden Abschnitte 1 bis 11 beachten, die für beide Verfahren gelten.

B.2 Kurzbeschreibung

Die feldfeuchte Probe wird nach ISO 14507 homogenisiert und vorbehandelt, wobei sichtbare grobe Bestandteile entfernt werden. Anschließend wird sie 16 h durch Schütteln mit 2,5-mol/l-Natriumhydroxid-Lösung extrahiert. Ein geeigneter Aliquot dieses Extrakts wird anschließend mit einem Überschuss an Orthophosphorsäure zersetzt und das freigesetzte Cyanid wird photometrisch oder titrimetrisch bestimmt. Zinn(II)- und Kupfer(II)salze werden hinzugefügt, um die Störungen durch Schwefelverbindungen zu unterdrücken und die Zersetzung von komplexgebundenen Cyaniden während des Destillationsprozesses zu katalysieren.

B.3 Zusätzliche Reagenzien und Geräte

B.3.1 Zusätzliche Reagenzien für die Freisetzung und Absorption von Cyanid

B.3.1.1 Natriumhydroxid-Lösung, $c(\text{NaOH}) = 2,5 \text{ mol/l}$.

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

B.3.2 Zusätzliche Geräte

B.3.2.1 Schüttelmaschine mit einer Schüttelbewegung, die einen optimalen Kontakt zwischen der Probe und der Extraktionsflüssigkeit ermöglicht.

ANMERKUNG Gute Ergebnisse werden mit einem Gerät erhalten, das eine horizontale Bewegung mit einer Schüttelfrequenz von 180 Schüttelbewegungen je Minute bei einer seitlichen Bewegungslänge von 5 cm ausführt, wobei sich die 500-ml-Extraktionsgefäße aus Polyethylen in horizontaler Lage befinden.

B.4 Durchführung

B.4.1 Probenvorbereitung

Da Cyanid instabil ist, ist die Zeitspanne zwischen der Entnahme der Proben aus dem Kühlschrank und der Entnahme einer Prüfmenge möglichst klein zu halten. Die Probe ist im Behälter oder in einem anderen Gefäß zu mischen. Teile, die nicht repräsentativ für den Boden sind, z. B. sichtbare Metallteile oder Steine, sind zu entfernen. Generell ist die in ISO 14507 angeführte Verfahrensweise für flüchtige Verbindungen einzuhalten.

B.4.2 Extraktion mit 2,5-mol/l-Natriumhydroxid

In einer 500-ml-Polyethylenflasche ist eine Probenmenge, die etwa 40 g Trockenmasse entspricht, auf 0,1 g in 200 ml Natriumhydroxid-Lösung mit 2,5 mol/l (B.3.1.1) zu suspendieren. Die Suspension ist 16 h unter Anwendung der in B.3.2.1 festgelegten Schüttelmaschine zu schütteln.

Danach ist die Suspension durch ein Analysenfilter-Papier zu filtrieren. Mit der Freisetzung von Cyanwasserstoff (B.4.3) ist so bald wie möglich, aber mindestens innerhalb von vier Tagen fortzufahren. Beim Umgang mit Natriumhydroxid-Lösungen ist Vorsicht geboten (siehe Warnhinweis).

WARNUNG — 2,5-mol/l-Natriumhydroxid-Lösung wirkt stark ätzend auf menschliches Gewebe. Beim Umgang mit Natriumhydroxid-Lösungen muss angemessener Augenschutz getragen werden.

Bei Konzentrationen von Gesamtcyanid von mehr als 100 mg/kg ist eine weitere Verdünnung des Bodenextrakts notwendig, um dem Kalibrierbereich des photometrischen Verfahrens zu entsprechen.

Eine Extraktion durch Schütteln für 1 h mit 1-mol/l-Natriumhydroxid-Lösung hat sich für viele Proben als angemessen erwiesen. Vor der Anwendung dieser Modifikation sollte der Anwender diese Extraktion mit einem breiten Spektrum typischer Proben validieren.

B.4.3 Freisetzung unter Verwendung von Orthophosphorsäure

Nach dem Verbinden eines Absorptionsgefäßes (siehe 2 in Bild 1) mit 40 ml Natriumhydroxid-Lösung (5.1.2) mit der Destilliereinheit sind 20 ml Extrakt (nach B.4.2) in den Dreihals-Rundkolben (siehe 9 in Bild 1) zu geben und 140 ml Wasser hinzuzufügen.

Weiter ist nach dem in 8.1 beschriebenen Verfahren vorzugehen, beginnend mit Absatz 2.

B.5 Anwendbarkeit von Verfahren zur Cyanidbestimmung

B.5.1 Photometrisches Verfahren

Dieses Verfahren ist anwendbar auf zu prüfende aliquote Anteile der NaOH-Absorptionslösungen von 20 ml, die 0,002 mg bis 0,020 mg Cyanid (oder angegeben als Konzentration 0,1 mg/l bis 1,0 mg/l) enthalten, was innerhalb des Kalibrierbereichs (9.3) liegt. NaOH-Absorptionslösungen mit einem höheren Cyanidgehalt müssen analysiert werden, indem kleinere zu prüfende Aliquote verwendet werden, die mit 0,8-mol/l-NaOH-Lösung (5.2.1) auf 20 ml aufgefüllt werden. Wenn zum Beispiel ein Aliquot von 10 ml verwendet wird, sollte es mit 10 ml 0,8-mol/l-NaOH-Lösung (5.2.1) auf 20 ml aufgefüllt werden.

Wenn eine feldfeuchte Probe mit einer Masse von 40 g verwendet wird und ein Aliquot von 20 ml aus dem Extraktionsschritt mit Natriumhydroxid (insgesamt 200 ml) sowie ein Aliquot von 20 ml der Absorptionslösung (von der angenommen wird, dass sie auf 50 ml aufgefüllt wird) verwendet werden und der Konzentrationsbereich der Absorptionslösung von 0,1 mg/l bis 1,0 mg/l Cyanid reicht, entspricht das 1,25 mg/kg bis 12,5 mg/kg Cyanid in der feldfeuchten Probe.

B.5.2 Titrimetrisches Verfahren unter Anwendung eines Indikators

Dieses Verfahren ist auf NaOH-Absorptionslösungen anwendbar, die 0,05 mg bis 5 mg Cyanidionen im titrierten aliquoten Anteil enthalten, und ist nicht anwendbar, wenn die Absorptionslösung signifikant gefärbt oder trüb ist.

- Wenn als Titrationsmittel Silbernitrat mit einer Konzentration von 0,001 mol/l verwendet wird, umfasst der Arbeitsbereich 0,05 mg bis 0,5 mg Cyanid im titrierten Aliquot der NaOH-Absorptionslösung.
- Wenn als Titrationsmittel Silbernitrat mit einer Konzentration von 0,01 mol/l verwendet wird, umfasst der Arbeitsbereich 0,5 mg bis 5 mg Cyanid im titrierten Aliquot der NaOH-Absorptionslösung.

NaOH-Absorptionslösungen mit einem höheren Cyanidgehalt müssen analysiert werden, indem kleinere zu prüfende Aliquote verwendet werden, die mit 0,8-mol/l-NaOH-Lösung (5.2.1) auf 20 ml aufgefüllt werden. Wenn zum Beispiel ein Aliquot von 10 ml verwendet wird, sollte es mit 10 ml 0,8-mol/l-NaOH-Lösung auf 20 ml aufgefüllt werden.

Wenn eine feldfeuchte Probe mit einer Masse von 40 g verwendet wird und ein Aliquot von 20 ml aus dem Extraktionsschritt mit Natriumhydroxid (insgesamt 200 ml) sowie ein Aliquot von 20 ml der Absorptionslösung (von der angenommen wird, dass sie auf 50 ml aufgefüllt wird) verwendet werden und das Titrationsmittel Silbernitrat mit einer Konzentration von 0,001 mol/l verwendet wird, reicht der Arbeitsbereich von 0,05 mg bis 0,5 mg Cyanid in der NaOH-Absorptionslösung. Das entspricht 31,3 mg/kg bis 313 mg/kg Cyanid in der feldfeuchten Probe. Es wird von einem maximalen Titrationsvolumen von 10 ml Silbernitrat ausgegangen.

Anhang C (informativ)

Vergleich der direkten Freisetzung von Gesamtcyanid und der Natriumhydroxid-Extraktion mit anschließender Freisetzung

Tabelle C.1 — Vergleich Probe 1

Probe	Konzentration mg/kg	
	Direkte Freisetzung ISO 11262:2003	NaOH-Extraktion und anschließende Freisetzung ISO 17380
Probe 1, Bezugswert: (54 ± 5) mg/kg		
Mittelwert	50,9	50,6
Standardabweichung	1,41	2,67
Relative Standard- abweichung, %	2,77	5,29
Anzahl der Bestimmungen	8	8

Tabelle C.2 — Vergleich Probe 2

Probe	Konzentration mg/kg	
	Direkte Freisetzung ISO 11262:2003	NaOH-Extraktion und anschließende Freisetzung ISO 17380
Probe 2, Bezugswert: (119 ± 18) mg/kg		
Mittelwert	127,2	124,1
Standardabweichung	4,93	1,48
Relative Standard- abweichung, %	3,88	1,19
Anzahl der Bestimmungen	8	8

Literaturhinweise

- [1] ISO 4793, *Laboratory sintered (fritted) filters — Porosity grading, classification and designation*
- [2] ISO 5725-2:1994, *Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results — Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method*
- [3] ISO 17380, *Soil quality — Determination of total cyanide and easily released cyanide — Continuous-flow analysis method*
- [4] Validation report NEN 6655, Determination of total and free cyanide, Deventer, May 1995, Tauw Milieu Bv. R3355527.LO1/MAO