

## Originalarbeiten

## Charakterisierung von Cyaniden in Böden und industriellen Abfällen mit der Fourier-Transformations-Infrarot-Spektrometrie

Birgit Jannusch<sup>1</sup>, Tim Mansfeldt<sup>1</sup> und Jürgen Specovius<sup>2</sup><sup>1</sup> Arbeitsgruppe Bodenkunde und Bodenökologie, Fakultät für Geowissenschaften, Ruhr-Universität Bochum, D-44780 Bochum<sup>2</sup> Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, Wallneyer Str. 6, D-45133 EssenKorrespondenzautor: PD Dr. Tim Mansfeldt; e-mail: [tim.mansfeldt@ruhr-uni-bochum.de](mailto:tim.mansfeldt@ruhr-uni-bochum.de)DOI: <http://dx.doi.org/10.1065/uwsf2002.01.001>

**Zusammenfassung.** Böden ehemaliger Kokereien, Stadtgasproduktionsstätten und Hochofenstandorte sind häufig mit Cyaniden (CN) belastet. Zur Prüfung einer möglichen Gefährdung, die von solchen Altlasten ausgeht, sind oft eine beträchtliche Anzahl von Proben schnell und kostengünstig zu untersuchen. Die Fourier-Transformations-Infrarot-(FTIR)-Spektrometrie hat den Vorteil, ohne den Aufwand konventioneller nasschemischer Analyseverfahren auszukommen. Um die FTIR-Spektrometrie für den genannten Einsatzbereich zu testen, wurden reine Cyanidverbindungen, Gasreinigungsmassen, Hochofengasschlämme und mit bekannten Cyanidmengen aufgestockte Böden sowohl mit der Reflexions- als auch mit der Transmissionstechnik untersucht. Die abgeschwächte Totalreflexion (ATR) war für die Untersuchung von Cyanidverbindungen nur bedingt geeignet, da sich Eigenabsorptionen des eingesetzten ATR-Kristalls (Diamant) mit den Spektralbereichen überschneiden, in denen Cyanidverbindungen charakteristische Absorptionen aufwiesen. Mit der Transmissionsmethode (KBr-Pressling) ließen sich trotz der ungünstigen optischen Eigenschaften der belasteten Substrate im Vergleich zur ATR-Technik bessere Ergebnisse erzielen. Cyanidverbindungen in reiner Form konnten unterschieden werden, da sowohl Lage als auch Form und Intensität ihrer Absorptionsspektren voneinander abwichen. Versuche, bei denen unbelastete Bodenproben mit Cyaniden versetzt wurden, haben gezeigt, dass sich die Bodenmatrix weder auf die Intensität noch auf die Lage und Form der Absorptionsmaxima auswirkt. Mit der Transmissionsmethode konnten Cyanidkonzentration über  $500 \text{ mg kg}^{-1}$  CN nachgewiesen werden, wobei unter  $1000 \text{ mg kg}^{-1}$  CN jedoch nur sehr schwache Signale erhalten wurden. Mit der FTIR-Spektrometrie ist es möglich, Cyanidverbindungen in Böden und industriellen Abfällen nachzuweisen. Neben Aussagen über Cyanidbindungsverhältnisse, dies ist für eine toxikologische Bewertung wichtig, sind bei hohen Cyanidbelastungen quantitative Bestimmungen möglich. Die FTIR-Spektrometrie kann daher zur ersten Erfassung und Gefährdungsabschätzung von cyanidbelasteten Altlastverdachtsflächen eingesetzt werden.

**Schlagwörter:** Abfälle, Cyanide; Altlastlagerungen, Cyanide; Altlasten, Cyanide; Analysemethoden; Böden, Cyanide; Cyanide Fourier-Transformations-Infrarot-Spektrometrie (FTIR-Spektrometrie); FTIR-Spektrometrie; Gefährdungsabschätzungen

**Abstract. Characterization of Cyanides in Soils and Industrial Wastes by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Methods)**

Soils on sites of former coking and manufactured gas plants as well as on those of blast furnaces are frequently contaminated with cyanides (CN). For assessing the possible risk arising from these hazardous compounds, it is necessary to analyze a considerable number of samples quickly as well as at low costs. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy has the advantage of being much easier in handling compared to conventional wet-chemical methods for analyzing cyanides. For testing FTIR spectroscopy in the application mentioned above, pure cyanide compounds as well as contaminated purifier waste, blast furnace sludge, and spiked soils were investigated by the reflection and the transmission techniques. Applicability of the attenuated total reflection (ATR) technique was limited, since the absorption bands of the crystal used (diamond) overlapped in the range of the cyanide-specific absorption. Although the environmental samples investigated have unfavorable optical properties, results obtained by the transmission technique (KBr pressed pellets) were much better than those obtained by the reflection technique. Pure cyanide compounds could be distinguished by their IR spectra because their absorption bands of the cyanide-valence vibration differed in position, shape and intensity. The soil matrix did not interfere with either the intensity or the shape and position of the absorption maxima, as concluded from the IR spectra of spiked soil samples. Applying the transmission technique, cyanides are detected at concentrations larger than  $500 \text{ mg kg}^{-1}$  CN. However, the signal was low when the cyanide concentration was below  $1,000 \text{ mg kg}^{-1}$  CN. The FTIR spectroscopy is capable of detecting cyanide compounds in soils and industrial wastes. Additionally, the method provides information about the cyanide species, which is important in toxicological assessments. FTIR spectroscopy is a suitable method for a first survey and environmental assessment of cyanide contaminated areas.

**Keywords:** Analytical methods; contaminated sites, cyanides; cyanides; fourier transform infrared spectroscopy (FTIR-spectroscopy); FTIR-spectroscopy; risk assessment, cyanides; soils, cyanides; waste, cyanides

## Einleitung

In der Vergangenheit hat der Betrieb von Kokereien, Reinigungsanlagen in der Stadtgaserzeugung und Hochöfen zur Belastung der Umwelt mit Cyaniden geführt (Mansfeldt und Dohrmann 2001, Mansfeldt et al. 1998, Shifrin et al. 1996). Außerdem können Straßenrandböden durch Eisencyanokomplexe, die Auftausalzen zur Verbesserung ihrer Rieselbarkeit zugesetzt werden, belastet sein (Paschka et al. 1999, Ohno 1990). Abfallschlämme aus der Altpapieraufbereitung können Cyanide enthalten und, wenn sie zur Bodenverbesserung eingesetzt werden, Bodenbelastungen hervorrufen (Mansfeldt 2001). Die Cyanidlaugerei zur Goldgewinnung ist zur Zeit der wichtigste Industrie-Prozess, der zu einer Umweltbelastung mit Cyaniden führen kann. Das Ausmaß einer Umweltbelastung wurde zu Beginn des Jahres 2000 deutlich, als in Rumänien das Rückhaltebecken einer Goldmine brach und große Mengen cyanidhaltige Abwässer in die angrenzenden Gewässer gelangten (Korte et al. 2000).

Metallcyanokomplexe setzten in Abhängigkeit ihrer thermodynamischen und kinetischen Stabilität in unterschiedlichem Ausmaß Cyanid-Ionen frei. Gemessen an der letalen Dosis ist das Cyanid-Ion eines der stärksten Gifte innerhalb der anorganischen Chemie. Beim Auftreten von Cyaniden in den Schutzgütern Boden und Wasser muss untersucht werden, ob Prüf- und Grenzwerte überschritten werden (BBodSchV 1999, TrinkwV 1990). In der Bundes-Bodenschutzverordnung von 1999 wird für den Wirkungspfad Boden-Mensch die Bestimmung des Gesamtcyanidgehaltes und für den Wirkungspfad Boden-Grundwasser darüber hinaus die Bestimmung der leicht freisetzbaren Cyanide nach E DIN ISO 11262 und DIN 38405, Teil 13, vorgeschrieben. Der nasschemische Aufschluss (Destillation) ist zeitaufwändig und deshalb für die schnelle Prüfung einer möglichen Belastung nur bedingt einsetzbar.

Die Fourier-Transformations-Infrarot-Spektrometrie (FTIR-Spektrometrie) kann neben der Bestimmung von organischen Verbindungen auch für die Identifizierung von anorganischen Verbindungen eingesetzt werden (Günzler und Heise 1996). Ziel dieser Arbeit war es, zu belegen, dass die FTIR-Spektrometrie eine geeignete Nachweismethode für Cyanide in belasteten Böden und Abfällen ist. Um dies zu prüfen, wurden Cyanidverbindungen, verschiedene industrielle Abfälle und Böden untersucht.

## 1 Material und Methoden

### 1.1 Material

#### 1.1.1 Chemikalien

Alle Chemikalien (Acros Organics, Belgien; Merck, Darmstadt; Riedel-de Haën, Seelze) sind von p.a. Qualität. Auf den Umgang mit Gefahrstoffen und die Toxizität von cyanidhaltigen Chemikalien und Proben sei hingewiesen.

#### Cyanidverbindungen

- a) Zinkcyanid,  $\text{Zn}(\text{CN})_2$ .
- b) Kalium-hexacyanoferrat(III),  $\text{K}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ .

- c) Kalium-hexacyanoferrat(II)-3-hydrat,  $\text{K}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .
- d) Eisen(III)-hexacyanoferrat(II),  $\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $x$  ca. 14). Die Verbindung wird auch als 'unlösliches' Berliner Blau bezeichnet.
- e) Kalium-Eisen(III)-hexacyanoferrat(II),  $\text{KFe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ , hergestellt nach Wiberg (1985). Die Verbindung wird auch als 'lösliches' Berliner Blau bezeichnet.
- f) Di-Kalium-Tri-Zink-hexacyanoferrat(II)-nonahydrat,  $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , hergestellt nach Vlasselaer et al. (1976).

#### Kaliumbromid (KBr)

Zur Präparation der Proben in Presslingen für die Transmissionsmethode in der IR-Spektrometrie wurde speziell hergestelltes KBr (Spectralanal) verwendet.

### 1.1.2 Aufgestockte Böden

Es wurden Proben eines unbelasteten Lösslehms und eines Pseudogleys mit unterschiedlichen Konzentrationen von Berliner Blau, 'löslichem' Berliner Blau und Di-Kalium-Tri-Zink-Hexacyanoferrat(II)-nonahydrat versetzt. Dazu wurden die Böden zunächst mit Cyanidkonzentrationen von  $10.000 \text{ mg kg}^{-1} \text{ CN}$  mit den jeweiligen Verbindungen versetzt und eine Stunde im Horizontalschüttler geschüttelt. Die Mischungen wurden anschließend im Achatmörser zerkleinert. Von diesen Stamm-Mischungen wurden weitere Verdünnungen angesetzt, indem entsprechend unbelastetes Probenmaterial zugefügt wurde.

### 1.1.3 Industrielle Abfälle

Untersucht wurden eine belastete Gasreinigungsmasse vom Standort der ehemaligen Kokerei in Lübeck-Herrenwyk mit einem Gesamtcyanidgehalt von  $38.300 \text{ mg kg}^{-1} \text{ CN}$  sowie ein belasteter Hochofengasschlamm aus der ehemaligen Hochofenanlage Lübeck-Herrenwyk mit einem Cyanidgehalt von  $19.550 \text{ mg kg}^{-1} \text{ CN}$ . Die Proben wurden homogenisiert, luftgetrocknet und mit einem 2 mm Metallsieb gesiebt. Für die IR-Messungen wurden die Feinbodenproben durch Trocknung bei  $60^\circ\text{C}$  im Trockenschrank und Vermahlen in einer Achatkugelmühle vorbereitet.

## 1.2 Methoden

Die Messungen wurden mit einem FT-IR-Spektrometer (Vektor 22 der Firma Bruker Analytik GmbH) durchgeführt und mit dem Analyse-Softwarepaket OPUS/IR Version 3.0.3D ausgewertet. Die ATR-Messungen erfolgten mit einer in die Probenkammer eingesetzten Golden Gate Single Reflection Diamond ATR-Einheit der Firma Graseby Specac (Kent, UK). Der Wellenzahlbereich wurde auf  $4000 \text{ cm}^{-1}$  bis  $600 \text{ cm}^{-1}$  festgelegt. Für die Spektrenberechnung wurden 32 akkumulierende Einzelmessungen vorgenommen. Für die Reflexionsmethode war keine weitere Probenvorbereitung notwendig. Die Proben wurden so auf den Diamanten aufgebracht, dass dessen Auflagefläche von  $2 \cdot 2 \text{ mm}^2$  bedeckt war, und dann

durch Herunterdrehen des flachen Saphir-Anpressstempels mit einem maximalen Anpressdruck von  $3 \cdot 10^8$  Pa auf den Diamanten gepresst.

Zur Messung der Transmission wurden Presslinge aus jeweils einer Mischung von 1 mg Probe und 500 mg KBr hergestellt, die in einem Achatmörser gründlich verrieben und homogenisiert wurden. Diese Mischung wurde in ein 13 mm Presswerkzeug (Perkin Elmer) überführt und drei Minuten einem Druck von mindestens  $8 \cdot 10^8$  Pa ausgesetzt.

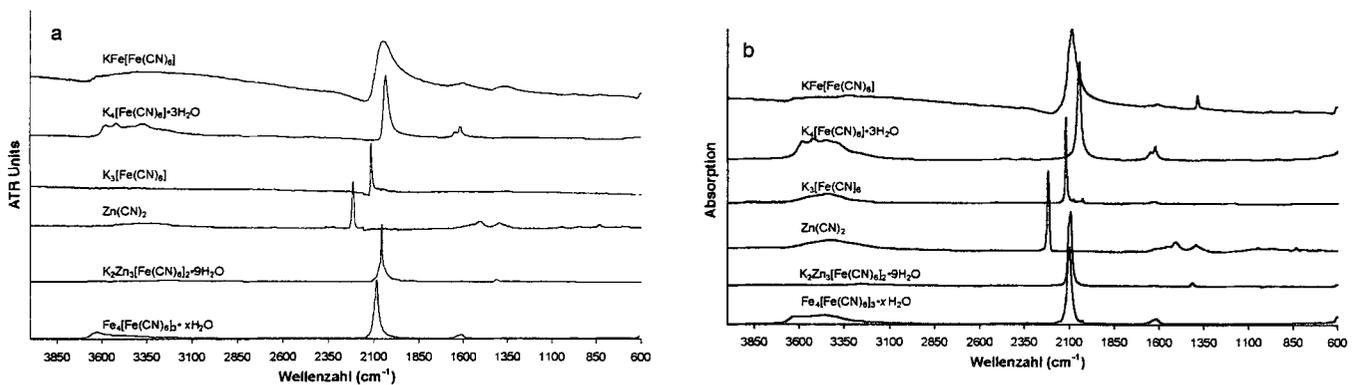
## 2 Ergebnisse und Diskussion

### 2.1 Differenzierung reiner Cyanidverbindungen

Zunächst wurde überprüft, ob sich verschiedene Cyanidverbindungen mittels FTIR-Spektrometrie unter Verwendung der ATR-Methode nachweisen und unterscheiden lassen. Die sechs Cyanidverbindungen wiesen bei der ATR-Methode charakteristische Absorptionsmaxima auf, die eine Differenzierung der Substanzen anhand von IR-Spektren möglich machen (Abb. 1, oben). Alle Verbindungen zeigten starke Absorptionen im Bereich von Wellenzahlen zwischen 2220 bis  $2000 \text{ cm}^{-1}$ . Die Absorptionsmaxima der Verbindungen lagen mit Ausnahme von  $\text{Zn}(\text{CN})_2$  mit einem Absorptionsmaximum bei  $2217 \text{ cm}^{-1}$  und  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  mit  $2038 \text{ cm}^{-1}$  nah zusammen (Tab. 1).

Wie bei der ATR-Methode konnte auch für die Transmissionsmethode gezeigt werden, dass sich die Cyanidverbindungen anhand ihrer IR-Spektren nachweisen und unterscheiden lassen (Abb. 1, unten). Es treten jedoch verglichen mit der ATR-Methode zum Teil größere Unterschiede in der Lage der Peakmaxima auf (Tab. 1). Diese Differenzen können zum einen auf Wechselwirkungen der Probe mit dem für die Presslinge verwendeten KBr zurückgeführt werden. Zum anderen ist aber auch eine Umlagerung der eingesetzten Komplexe während des Pressvorgangs denkbar, da bei dieser Methode ein deutlich höherer Druck auf die Proben einwirkt als bei der ATR-Methode. Da aber alle Proben für diese Messungen gleich behandelt wurden, bleibt eine Vergleichbarkeit der Messergebnisse gewährleistet.

Zinkcyanid setzt nach Auflösung das extrem toxische Cyanid-Ion,  $\text{CN}^-$ , frei, welches nasschemisch als leicht freisetzbare Cyanid erfasst werden kann (E DIN ISO 11262). Im Gegensatz dazu lösen sich die anderen Verbindungen unter Bildung der im Dunklen nicht toxischen Eisencyanokomplexe auf,  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$  und  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ . Unter den nasschemischen Aufschlussbedingungen werden sie nicht als leicht freisetzbare Cyanide erfasst. Wie aus den Spektrenvergleich hervorgeht, ist es mit der FTIR-Spektrometrie möglich, zwischen unterschiedlich toxischen Cyanidspezies zu unterscheiden. Das sehr toxische  $\text{Zn}(\text{CN})_2$  hat eine anderes Absorp-



**Abb. 1:** FTIR-Spektren von Zinkcyanid,  $\text{Zn}(\text{CN})_2$ , Kaliumhexacyanoferrat(II)-3-hydrat,  $\text{K}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , Kaliumhexacyanoferrat(III),  $\text{K}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ , Kalium-Eisen(III)-hexacyanoferrat(II) ('lösliches' Berliner Blau),  $\text{KFe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ , Eisen(III)-hexacyanoferrat(II) ('unlösliches' Berliner Blau),  $\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , und Di-Kalium-Tri-Zink-hexacyanoferrat(II)-nonahydrat,  $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

a) Reflexionsmethode (ATR),

b) Transmissionsmethode (Probenpräparation im KBr-Pressling)

**Tabelle 1:** Lage der Absorptionsmaxima verschiedener Cyanidverbindungen in FTIR-Spektren aufgenommen mit der Reflexions- (ATR) und der Transmissions-Methode (Probenpräparation im KBr-Pressling)

Cyanidverbindung	Absorptionsmaxima mit ATR-Methode [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Absorptionsmaxima mit KBr-Methode [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Wellenzahlunterschied [ $\text{cm}^{-1}$ ]
$\text{Zn}(\text{CN})_2$	2217	2218	1
$\text{K}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$	2116	2118	2
$\text{K}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	2038	2045	7
$\text{KFe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$	2052	2087	35
$\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	2059	2093	34
$\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	2086	2099	13

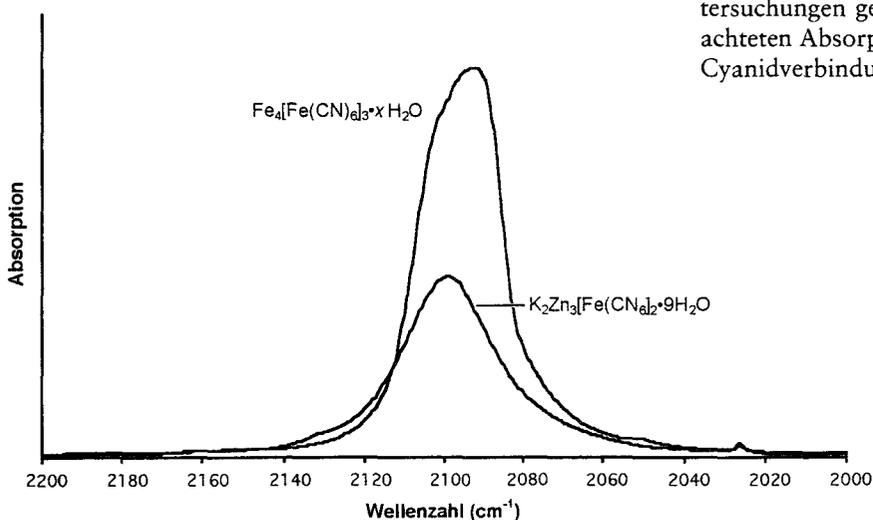
tionsmaximum als die untersuchten komplexisch gebundenen und damit weniger toxischen Cyanidverbindungen (Abb. 1 und Tab. 1).

Vergleicht man die mit der Transmissionstechnik aufgenommenen IR-Spektren der Standards, so kann man feststellen, dass die Absorptionsmaxima vom 'unlöslichem' Berliner Blau ( $2093\text{ cm}^{-1}$ ) und Di-Kalium-Tri-Zink-hexacyanoferrat(II)-nonahydrat ( $2099\text{ cm}^{-1}$ ) sich nur durch eine Wellenzahl-differenz von 6 unterscheiden. Bei gleichzeitigem Vorkommen in Böden lassen sich die beiden Cyanidverbindungen nur schwer differenzieren. Betrachtet man die Peakform der beiden Standards, so sind hier im Gegensatz zur Lage der Peaks jedoch deutliche Unterschiede festzustellen (Abb. 2). Während Di-Kalium-Tri-Zink-hexacyanoferrat(II)-nonahydrat einen symmetrischen Peak aufweist, zeigt Berliner Blau einen asymmetrischen Peak, der zu höheren Wellenzahlen eine Schulter aufweist. Eine solche Schulter weist auch das IR-Spektrum von 'löslichem' Berliner Blau auf (nicht dargestellt). Dies bedeutet, dass für die Unterscheidung von Cyanidverbindungen nicht nur die Lage der Absorptionsmaxima, sondern auch die Peakformen von Bedeutung sein können.

## 2.2 Interferenzen der Bodenmatrix

Um zu untersuchen, in wie weit sich die Bodenmatrix auf die IR-Spektren auswirkt, wurden zu unbelasteten Bodenproben verschiedene Cyanidverbindungen in Stufen bis zu  $10.000\text{ mg kg}^{-1}\text{ CN}$  gegeben. Exemplarisch dargestellt sind hier die Spektren des C-Horizontes eines Bodens aus Lösslehms, der mit 'unlöslichem' Berliner Blau aufgestockt wurde (Abb. 3).

Die mit der ATR-Methode aufgenommenen Spektren zeigen ein Absorptionsmaximum von  $2085\text{ cm}^{-1}$ , das deutlich von dem für die Reinsubstanz ermittelten Wert von  $2059\text{ cm}^{-1}$  abweicht. Weiterhin konnten bei Proben mit relativ geringen Cyanidkonzentrationen im Bereich von  $2400$  bis  $1900\text{ cm}^{-1}$  Absorptionsschwankungen festgestellt werden, die sowohl Lage als auch Form der Cyanidpeaks beeinflussen (Abb.



**Abb. 2** FTIR-Spektren (ATR) von Di-Kalium-Tri-Zink-hexacyanoferrat(II)-nonahydrat,  $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , und Eisen(III)-hexacyanoferrat(II) ('unlösliches' Berliner Blau),  $\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (Probenpräparation im KBr-Pressling)

3). Neben Matrixeffekten kann dies auch auf Eigenabsorptionen des ATR-Diamanten zurückgeführt werden, die im relevanten Wellenzahlbereich liegen wie sich im Leerkanalspektrum belegen ließ (Daten nicht gezeigt). Besonders bei geringen Cyanidkonzentrationen ( $<1.000\text{ mg kg}^{-1}\text{ CN}$ ) führt die geringe Signalintensität zu undeutlichen Peaks mit starkem Rauschen, das eine Auswertung dieser Spektren unmöglich macht.

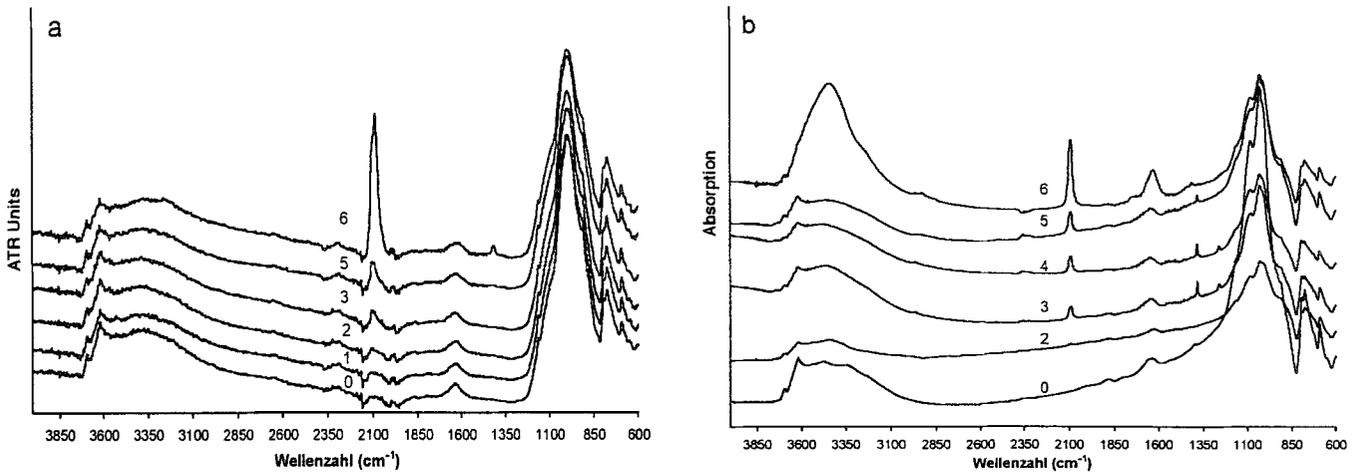
Für die Transmissionsmethode konnte an IR-Spektren von Böden, die mit 'unlöslichem' Berliner Blau (nur diese Daten sind gezeigt), 'löslichem' Berliner Blau oder mit Di-Kalium-Tri-Zink-hexacyanoferrat(II)-nonahydrat versetzt worden waren, gezeigt werden, dass die Bodenmatrix keinen Einfluss auf Lage, Form und Intensität der Absorptionsmaxima hat (Abb. 3). Darüber hinaus kann ein direkter Zusammenhang zwischen Peakfläche und Cyanidkonzentration festgestellt werden, der für quantitative Abschätzungen verwendet werden kann. Für quantitative Abschätzungen wurden die Flächen der Peaks mit Hilfe der in der Software implementierten Integrationsoption berechnet und gegen die Cyanidkonzentration aufgetragen. Für Berliner Blau zeigt sich bei Cyanidkonzentrationen von  $500$  bis  $5000\text{ mg kg}^{-1}\text{ CN}$  ein linearer Zusammenhang, der sich durch die folgende Geradengleichung annähern lässt mit  $n = 4$  und  $r^2 = 0,997$ :

$y = 178 + 4237x$ , wobei  $y$  die Cyanid-Konzentration [ $\text{mg kg}^{-1}\text{ CN}$ ] und  $x$  die Peakfläche [ $\text{cm}^2$ ] ist.

Für Di-Kalium-Tri-Zink-hexacyanoferrat(II)-nonahydrat konnte der lineare Bereich auf  $10.000\text{ mg kg}^{-1}\text{ CN}$  ausgeweitet werden. Hier ergab sich eine Geradengleichung mit  $n = 5$  und  $r^2 = 0,999$ :

$y = 478 + 3145x$ , wobei  $y$  die Cyanid-Konzentration [ $\text{mg kg}^{-1}\text{ CN}$ ] und  $x$  die Peakfläche [ $\text{cm}^2$ ] ist.

Die unterschiedliche Steigung der beiden Geraden verdeutlicht die Abhängigkeit der Quantifizierung von der vorhandenen Cyanidverbindung, was eine Anwendung des Verfahrens auf Proben mit unbekannter Cyanidzusammensetzung erschwert. Eine quantitative Abschätzung von Cyanidkonzentrationen in Böden kann nicht von qualitativen Untersuchungen getrennt werden, da die Intensität der beobachteten Absorptionsmaxima stark zwischen den einzelnen Cyanidverbindungen variiert.

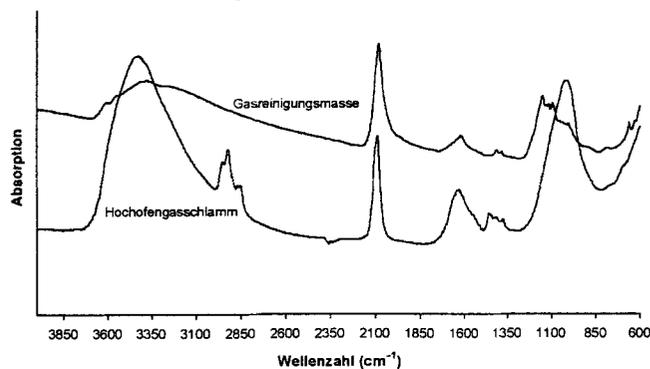


**Abb. 3:** FTIR-Spektren eines Lösslehms, der mit Cyanidkonzentrationen bis  $10.000 \text{ mg kg}^{-1} \text{ CN}$  in Form von 'unlöslichem' Berliner Blau,  $\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , aufgestockt wurde. a) Reflexionsmethode (ATR), b) Transmissionsmethode (Probenpräparation im KBr-Pressling; Cyanid-Konzentrationsstufen: 0 =  $0 \text{ mg kg}^{-1} \text{ CN}$ ; 1 =  $100 \text{ mg kg}^{-1} \text{ CN}$ ; 2 =  $250 \text{ mg kg}^{-1} \text{ CN}$ ; 3 =  $500 \text{ mg kg}^{-1} \text{ CN}$ ; 4 =  $750 \text{ mg kg}^{-1} \text{ CN}$ ; 5 =  $1.000 \text{ mg kg}^{-1} \text{ CN}$ ; 6 =  $10.000 \text{ mg kg}^{-1} \text{ CN}$ )

### 2.3 Belastete industrielle Abfälle

Untersucht wurden ein Hochofengasschlamm und die Gasreinigungsmasse einer Kokerei. Die Proben haben sehr hohe Cyanidgehalte und wiesen bei der ATR-Methode Peaks im Bereich von  $2200$  bis  $2000 \text{ cm}^{-1}$  auf (Abb. 4). Hierbei stimmte das Absorptionsmaximum des Hochofengasschlammes mit dem der Verbindung Di-Kalium-Tri-Zink-hexacyanoferrat(II)-nonahydrat überein. Sowohl Lage als auch Form der Absorption weisen auf diese Cyanidverbindung hin, wodurch röntgendiffraktometrische Untersuchungen von Mansfeldt und Dohrmann (2001) bestätigt werden. Sie stellten fest, dass das Di-Kalium-Tri-Zink-hexacyanoferrat(II)-nonahydrat die dominierende Cyanidverbindung in deponierten Hochofengasschlamm ist.

Im IR-Spektrum der Gasreinigungsmasse ergab sich in der Wellenzahl eine Abweichung des Absorptionsmaximums von  $26$  gegenüber den vom 'unlöslichen' Berliner Blau. Diese Verbindung ist normalerweise Hauptbestandteil von gebrauchten Gasreinigungsmassen ehemaliger Gaswerke oder Kokereistandorte (Mansfeldt et al. 1998, Shifrin et al. 1996). Es stellt sich die Frage, ob diese Abweichung durch Wech-



**Abb. 4:** FTIR-Spektren (ATR) eines Hochofengasschlammes mit  $19.550 \text{ mg kg}^{-1} \text{ CN}$  und einer Gasreinigungsmasse mit  $38.300 \text{ mg kg}^{-1} \text{ CN}$  (Probenpräparation im KBr-Pressling)

selwirkungen des 'unlöslichen' Berliner Blaus mit den restlichen Probenbestandteilen zu erklären ist. Die hier gesammelten IR-Daten weisen eher auf eine dem 'löslichen' Berliner Blau ähnliche Verbindung hin, wobei das Vorhandensein von 'löslichem' Berliner Blau wegen seiner relativ guten Löslichkeit aber unwahrscheinlich ist. Auch eine Mischform verschiedener Cyanidverbindungen (wobei neben 'unlöslichem' Berliner Blau auch 'lösliches' Berliner Blau enthalten sein kann) kann nicht ausgeschlossen werden.

### 3 Schlussfolgerungen

Trotz der in der Arbeit aufgezeigten Schwierigkeiten bei der Identifizierung sowie der Quantifizierung von Cyanidverbindungen kann die FTIR-Spektrometrie gerade bei Reihenuntersuchungen zur Gefährdungsabschätzung von Altlasten und Altablagerungen eingesetzt werden. Vorteile sind die einfache und schnelle Handhabung, die Eignung auch für sehr hohe Cyanidkonzentrationen ohne Verdünnung der Proben, ein sehr geringer Chemikalieneinsatz (nur KBr) und die Identifizierung unterschiedlicher Cyanidverbindungen. Darüber hinaus wird bei der FTIR-Analyse im Gegensatz zu dem nasschemischen Verfahren keine Blausäure, die extrem toxisch ist und entsprechende Sicherheitsmassnahmen im Labor erfordert, freigesetzt.

Es ist möglich, mit der FTIR-Spektrometrie sehr schnell einen Überblick über Größenordnung von Cyanidgehalten in belasteten Substraten zu gewinnen. Damit kann die Erfassung und Eingrenzung von kontaminierten Flächen beschleunigt und rasch eine weitere Untersuchung eingeleitet werden. Nachteil der Methode ist ihre geringe Empfindlichkeit. Höhere Einwaagen als die in dieser Studie benutzten könnten die Bestimmungsgrenze herabsetzen. Die FTIR-Spektrometrie kann die nasschemischen Standardverfahren im Bereich niedriger Cyanid-Konzentrationen jedoch nicht ersetzen.

**Danksagung.** Wir danken Heidi Biernath (Ruhr-Universität Bochum) und Rosemarie Blömeke-Naujok (Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen) für Mitarbeit im Labor.

### Literatur

- BBodSchV (1999): Verordnung zur Durchführung des Bundesbodenschutzgesetzes (Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung BBodSchV) vom 16.7.1999, BGBl. I, 1554-1582
- DIN 38405 (1988): DEV Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, Anionen (Gruppe D). Bestimmung von Cyaniden DIN 38405, Teil 13 und 14, VCH, Weinheim
- E DIN ISO 11262 – International Organization for Standardization (1999). Soil quality - Determination of cyanide (draft).
- Günzler H, Heise HM (1996): IR-Spektroskopie. 3. Auflage, VCH, Weinheim
- Korte F, Spitteller M, Coulsten F (2000): Commentary: The cyanide leaching gold recovery process is a nonsustainable technology with unacceptable impacts on ecosystems and humans: The disaster in Romania. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 46, 241-245
- Mansfeldt T (2001): Cyanide in paper de-inking sludge used as a soil amendment. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 164, 637-641
- Mansfeldt T, Dohrmann R (2001): Identification of a crystalline cyanide-containing compound in deposited blast furnace sludge. *J. Environ. Qual.* 30, 1927-1932

- Mansfeldt T, Gehrt SB, Friedl J (1998): Cyanides in a soil of a former coking plant site. *Z. Pflanzenernähr. Bodenkd.* 161, 229-234
- Ohno T (1990): Levels of total cyanide and NaCl in surface waters adjacent to road salt storage facilities. *Environ. Pollut.* 67, 123-132
- Paschka MG, Ghosh RS, Dzombak DA (1999): Potential water-quality effects from iron-cyanide anticaking agents in road salts. *Water Environ. Res.* 71, 1235-1239
- Shifrin NS, Beck BD, Gauthier TD, Chapnick SD, Goodman G (1996): Chemistry, toxicology, and human health risk of cyanide compounds in soils at former manufactured gas plant sites. *Regul. Toxicol. Pharmacol.* 23, 106-116
- TrinkwV (1990): Verordnung über Trinkwasser und über Wasser für Lebensmittelbetriebe (Trinkwasserverordnung TrinkwV) vom 5.12.1990, BGBl. I, 2613-2629
- Vlasselaer S, D'Olieslager W, D'Hont M (1976): Caesium ion exchange equilibrium on potassium zinc hexacyanoferrate(II)  $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ . *J. Inorg. Nucl. Chem.* 38, 327-330
- Wiberg N (1985): Holleman-Wiberg – Lehrbuch der anorganischen Chemie. 91.-100. Auflage, de Gruyter, Berlin

Eingegangen: 14. 11. 2001  
Akzeptiert: 11. 01. 2002  
OnlineFirst: 21. 01. 2002

## Zu den Autoren



**Tim Mansfeldt** studierte Agrarwissenschaften an der Christian-Albrechts-Universität Kiel und promovierte dort im Fach Bodenkunde über die Schwefeldynamik von schleswig-holsteinischen Böden. Er wechselte dann als wissenschaftlicher Assistent an die Fakultät für Geowissenschaften, Arbeitsgruppe Bodenkunde und Bodenökologie, der Ruhr-Universität Bochum. Seit seiner Habilitation ist er dort als Hochschuldozent tätig und bildet Studierende der Geographie (Diplom) und Nebenfächler in der Vertiefungsrichtung Bodenkunde und Bodenökologie aus. Eines seiner Forschungsschwerpunkte sind Untersuchungen zur Identifikation von Cyaniden in belasteten Böden und Abfällen sowie Arbeiten zu deren Mobilitätsverhalten.



**Birgit Jannusch** studierte Geographie (Diplom) mit der Vertiefungsrichtung Bodenkunde an der Ruhr-Universität Bochum. Im Rahmen ihrer Diplomarbeit, die in Zusammenarbeit mit dem Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen erstellt wurde, beschäftigte sie sich mit der Charakterisierung von Cyaniden in Böden und Hochofengasschlamm mit der FTIR-Spektrometrie.



**Jürgen Specovius** studierte Chemie (Diplom) an der Ruhr-Universität Bochum und promovierte 1978 über die Adsorption verdichteter Gase an homogenen Festkörperoberflächen. Experimentelle Mischphasenthermodynamik waren sein Arbeitsgebiet in den folgenden Jahren; während eines eineinhalbjährigen Forschungsaufenthaltes als post doc an der UCLA (University of California at Los Angeles) widmete er sich trikritischen Phänomenen in quasibinären fluiden Mischungen. Seit 1982 leitete er unterschiedliche Laborbereiche am Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen.