

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung

Anionen (Gruppe D)

Bestimmung der Chlorid-Ionen (D 1)

DIN
38 405
Teil 1

German standard methods for the examination of water, waste water and sludge;
anions (group D); determination of chloride ions (D 1)

Méthodes normalisées allemandes pour l'analyse des eaux, des eaux résiduaires
et des boues; anions (groupe D); dosage d'ions chlorure (D 1)

Diese Norm wurde gemeinsam mit der Fachgruppe Wasserchemie in der
Gesellschaft Deutscher Chemiker aufgestellt (siehe Erläuterungen).

Es ist erforderlich, bei den Untersuchungen nach dieser Norm Fachleute oder
Facheinrichtungen einzuschalten.

1 Allgemeine Angaben

Chlorid-Ionen sind in fast allen natürlichen Wässern, auch in Regenwasser sowie in
vielen Abwässern, enthalten. Ihre Konzentration bewegt sich je nach den örtlichen
Verhältnissen innerhalb sehr weiter Grenzen (wenige mg/l bis über 100 g/l). Eine
Norm zur Bestimmung von Chlorid mittels ionenselektiver Elektrode ist in Vor-
bereitung.

2 Maßanalytische Bestimmung nach Mohr

2.1 Anwendungsbereich

Das Verfahren ist geeignet zur direkten Bestimmung von Chlorid-Ionen im Massen-
konzentrationsbereich von 10 mg/l bis 150 mg/l. Durch geeignete Verdünnung oder
Verwendung einer Silbernitrat-Lösung höherer Konzentration kann der Meßbereich
zu höheren Konzentrationen erweitert werden.

Wegen der vielfältigen Störungen ist die Anwendung dieses Verfahrens auf relativ
saubere Wässer beschränkt.

2.2 Grundlage des Verfahrens

Chlorid-Ionen reagieren mit Silber-Ionen zu schwer löslichem Silberchlorid. Nach
Erreichen eines geringen Überschusses bilden weitere Silber-Ionen mit Chromat-
ionen rotbraunes Silberchromat.

2.3 Störungen (siehe auch Tabelle 3)

Die Bestimmung wird gestört durch Stoffe, die:

- a) schwerlösliche Silbersalze bilden. Hierzu zählen unter anderem Bromid-, Iodid-,
Sulfid-, Cyanid-, Hexacyanoferrat(II)- und Hexacyanoferrat(III)-Ionen.

Bromid- und Iodid-Ionen müssen gegebenenfalls gesondert bestimmt und bei
der Auswertung berücksichtigt werden¹⁾.

¹⁾ Normen in Vorbereitung

Fortsetzung Seite 2 bis 15

Normenausschuß Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V.

Jede Art der Vervielfältigung, auch auszugsweise, nur mit Genehmigung des DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Berlin, gestattet.

b) mit Silber-Ionen Komplexe bilden; z. B. Ammonium- und Thiosulfat-Ionen.

Weitere störende Verbindungen siehe Tabelle 3.

c) auf Chromat-Ionen reduzierend wirken.

Hierzu zählen unter anderem Eisen(II)- und Sulfit-Ionen.

d) durch Eigenfärbung die Endpunktserkennung erschweren.

Hierzu zählt unter anderem Eisenoxidhydrat.

Starke organische Belastung kann ebenfalls stören. In diesem Fall ist ein anderes Bestimmungsverfahren zu verwenden.

Alle unter den Aufzählungen a) bis c) genannten Stoffe täuschen höhere Chlorid-Konzentrationen vor.

2.4 Bezeichnung

Bezeichnung des Verfahrens zur maßanalytischen Bestimmung von Chlorid-Ionen (D 1) nach Mohr (1):

Verfahren DIN 38 405 – D 1 – 1

2.5 Geräte

- Bürette, Nennvolumen 25 ml, z. B. Bürette DIN 12 700 – SGA 25-005
- Erlenmeyerkolben, Nennvolumen 250 ml, z. B. Kolben DIN 12 380 – EE 250
- Vollpipetten, Nennvolumen 1; 2; 5; 10; 20; 50; 100 ml, z. B. Pipette DIN 12 691 – VPAS 1
- Meßkolben, Nennvolumen 100 ml und 1000 ml, z. B. Meßkolben DIN 12 664 – MSA 100

2.6 Chemikalien

Es werden nur Chemikalien des Reinheitsgrades „zur Analyse“; als Wasser wird destilliertes oder Wasser gleichen Reinheitsgrades verwendet.

2.6.1 Kaliumchromat-Lösung:

- 10 g Kaliumchromat (K_2CrO_4) in Wasser lösen, mit Wasser auf 100 ml auffüllen.

2.6.2 Silbernitrat-Lösung, $c(AgNO_3) = 0,02 \text{ mol/l}$:

- 3,3974 g Silbernitrat ($AgNO_3$), zuvor bei $150^\circ C$ bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, in Wasser lösen und mit Wasser auf 1 l auffüllen.
- Die Lösung in einer dunklen Glasflasche aufbewahren.

2.6.3 Natriumchlorid-Lösung:

- 1 g Natriumchlorid ($NaCl$) in 1 l Wasser lösen.

2.7 Durchführung

- Das Volumen der zu untersuchenden Probe, maximal 100 ml, so bemessen, daß mindestens 1,5 ml und nicht über 25 ml der Silbernitrat-Lösung (nach Abschnitt 2.6.2) verbraucht werden.

- Werden weniger als 100 ml Probe eingesetzt, mit Wasser auf 100 ml auffüllen.
- Ist der pH-Wert nicht im Bereich 6,5 bis 9,5, z. B. mit Salpetersäure oder Natronlauge auf diesen Bereich einstellen.
- Enthält die Probe Ammonium-Ionen, den pH-Wert auf den Bereich 6,5 bis 7,0 einstellen.

Anmerkung: Wird der pH-Wert elektrometrisch bestimmt, so ist, beispielsweise durch Verwendung eines mit Kaliumnitrat-Lösung gefüllten Stromschlüssels, dafür zu sorgen, daß die Probe nicht mit Chlorid-Ionen aus der Bezugsselektrode verunreinigt wird.

- Darauf die Probe mit 1 ml Kaliumchromat-Lösung (nach Abschnitt 2.6.1) versetzen und auf einer weißen Unterlage mit Silbernitrat-Lösung (nach Abschnitt 2.6.2) bis zum Farbumschlag von grüngelb nach schwach rotbraun titrieren.

Die anschließende Zugabe eines Tropfens Natriumchlorid-Lösung (nach Abschnitt 2.6.3) muß den Farbumschlag wieder rückgängig machen.

Wegen des erforderlichen Überschusses an Silber-Ionen zur Ausfällung des Silberchromates ist die Ermittlung eines Blindwertes erforderlich.

- Hierzu statt der Probelösung 100 ml Wasser in der oben angegebenen Weise titrieren.

2.8 Auswertung

Die Massenkonzentration der Wasserprobe an Chlorid-Ionen ergibt sich nach Gleichung (1).

$$\beta = \frac{(V_{Ag} - V_B) \cdot c_{Ag} \cdot f}{V_P} \quad (1)$$

Hierin bedeuten:

β Massenkonzentration der Wasserprobe an Chlorid-Ionen, in mg/l

V_{Ag} Volumen der bei der Titration verbrauchten Silbernitrat-Lösung, in ml

V_B Volumen der bei der Titration der Blindlösung verbrauchten Silbernitrat-Lösung, in ml

c_{Ag} Stoffmengenkonzentration der Silbernitrat-Lösung, in mol/l

f Äquivalenzfaktor: $f = 35453 \text{ mg/mol}$

V_P Volumen der angewendeten Wasserprobe, in ml

2.9 Angabe des Ergebnisses

Es werden auf 1 mg/l gerundete Werte mit maximal 3 signifikanten Stellen angegeben.

Beispiel:

Chlorid-Ionen (Cl^-) 17 mg/l

2.10 Analysenbericht

Der Bericht soll sich auf dieses Verfahren beziehen und folgende Einzelheiten enthalten:

- a) genaue Identität der Wasserprobe
- b) Angabe des Ergebnisses nach Abschnitt 2.9
- c) Probenvorbehandlung, falls eine solche durchgeführt wurde
- d) jede Abweichung von dieser Vorschrift und Angabe aller Umstände, die gegebenenfalls das Ergebnis beeinflußt haben.

3 Potentiometrische Bestimmung

3.1 Anwendungsbereich

Das Verfahren ist geeignet zur direkten Bestimmung von Chlorid-Ionen im Massenkonzentrationsbereich von 7 mg/l bis 140 mg/l. Durch geeignete Verdünnung oder Verwendung einer Silbernitrat-Lösung höherer Konzentration kann der Meßbereich zu höheren Konzentrationen erweitert werden. Das Verfahren ist auch auf gefärbte und getrübte Wässer anwendbar.

3.2 Grundlage des Verfahrens

Die Chlorid-Ionen werden mit Silber-Ionen titriert.

Zur Endpunktserkennung verfolgt man die Spannung zwischen einer Bezugselektrode einerseits und einer Silberelektrode oder einer Chlorid-Ionen-selektiven Elektrode andererseits. Diese Spannung hängt vom Logarithmus der Chlorid-Ionen-Aktivität ab. Trägt man diese Spannung in mV auf der Ordinate, die Silbernitrat-Lösung in ml auf der Abszisse auf, so entspricht der Wendepunkt der so erhaltenen Kurve dem Äquivalenzpunkt. Gleichwertige Auswerteverfahren sind zulässig.

3.3 Störungen

Eisen(III)-Ionen und Chromat-Ionen stören die Silberelektrode. Liegen mehr als 2,5 mg/l Eisen(II)- oder liegen Chromat-Ionen vor, so ist daher die Chlorid-Ionen-selektive Elektrode zu verwenden.

Bromid-Ionen ergeben einen Wendepunkt, der vor dem von den Chlorid-Ionen verursachten Wendepunkt auftritt. Die in Tabelle 1 aufgeführten Störsubstanzen werden bis zu der angegebenen Konzentration durch die Probenvorbehandlung nach Abschnitt 3.7 so weit unterdrückt, daß sich bei der Bestimmung von 70 mg/l Chlorid weniger als 2% Abweichung ergeben.

Die in Tabelle 2 zusammengestellten Substanzen ergeben auch ohne Probenvorbehandlung bei der angegebenen Konzentration weniger als 2% Abweichung bei der Bestimmung von 70 mg/l Chlorid.

3.4 Bezeichnung

Bezeichnung des Verfahrens zur Bestimmung von Chlorid-Ionen (D 1) mittels Potentiometrie (2):

Verfahren DIN 38 405 – D 1 – 2

Tabelle 1. **Durch Probenvorbehandlung zu beseitigende Störungen**

Substanz	CN^-	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	I^-	S^{2-}	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
maximale Konzentration in mg/l	500	20*)	20*)	500	50	1000
*) Höhere Konzentrationen dieser Ionen ergeben in manchen Wässern bei Anwendung der Probenvorbehandlung stark erniedrigte Chlorid-Werte.						

Tabelle 2. **Wenig störende Substanzen**

Substanz	Al^{3+}	Citronensäure	EDTA	Fe^{2+}	Gluconsäure	NH_4^+
maximale Konzentration in g/l	10	10	15	10	10	10

Substanz	NTA	PO_4^{3-}	SO_3^{2-}	SO_4^{2-}	Glucose	Mn^{2+}	Weinsäure
maximale Konzentration in g/l	2	10	10	10	10	10	10

3.5 Geräte

- Meßkolben, Nennvolumen 100 ml und 1000 ml, z. B. Meßkolben DIN 12 664 – MSA 100
- Vollpipetten, Nennvolumen 1; 2; 5; 10; 20; 50; 100 ml, z. B. Pipette DIN 12 691 – VPAS 1
- Millivoltmeter und Bürette, Nennvolumen 10 ml, z. B. Bürette DIN 12 700 – SGA 10-005
- oder: Millivoltschreiber mit zur Reagenzzugabe proportionalem Papiervorschub
- Silberelektrode oder Chlorid-Ionen-selektive Elektrode
- Referenzelektrode mit chloridfreiem Stromschlüssel
- Wasserbad, auf 80 °C einstellbar
- Magnetrührer und Magnetührstab