

DIN 38405-27



ICS 13.060.50

Ersatz für
DIN 38405-27:1992-07 und
DIN 38405-26:1989-04

**Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und
Schlammuntersuchung –
Anionen (Gruppe D) –
Teil 27: Bestimmung von Sulfid durch Gasextraktion (D 27)**

German standard methods for the examination of water, waste water and sludge –
Anions (group D) –
Part 27: Determination of sulfide by gas extraction method (D 27)

Méthodes normalisées allemandes pour l'analyse des eaux, des eaux résiduelles et des
boues –
Anions (groupe D) –
Partie 27: Dosage des sulfides avec méthode du extraction de gaz (D 27)

Gesamtumfang 28 Seiten

DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW)

Inhalt

Seite

Vorwort	4
Einleitung	6
1 Anwendungsbereich	7
2 Normative Verweisungen	7
3 Grundlagen des Verfahrens	8
4 Störungen	8
4.1 Allgemeines	8
4.2 Photometrische Bestimmung	8
4.3 Elektrochemische Bestimmung	9
5 Bestimmung von leicht freisetzbarem Sulfid	10
5.1 Bezeichnung	10
5.2 Geräte	10
5.3 Reagenzien	13
5.4 Probenahme und Probenkonservierung am Entnahmeort; Probenlagerung	15
5.5 Durchführung	15
5.5.1 Elektrochemische Bestimmung	15
5.5.2 Photometrische Bestimmung	16
5.6 Kalibrierung	17
5.6.1 Kalibrierung der elektrochemischen Bestimmung	17
5.6.2 Kalibrierung der photometrischen Bestimmung	17
5.7 Qualitätssicherung	18
5.8 Auswertung	18
5.8.1 Auswertung der elektrochemischen Bestimmung	18
5.8.2 Auswertung der photometrischen Bestimmung	19
5.9 Angabe des Ergebnisses	19
5.10 Analysenbericht	19
6 Bestimmung von mit Säure freisetzbarem Sulfid	20
6.1 Bezeichnung	20
6.2 Geräte	20
6.3 Reagenzien	20
6.4 Probenahme und Probenkonservierung am Entnahmeort; Probenlagerung	20
6.5 Durchführung	20
6.5.1 Elektrochemische Bestimmung	20
6.5.2 Photometrische Bestimmungsmethode	20
6.6 Kalibrierung	20
6.7 Qualitätssicherung	20
6.8 Auswertung	21
6.8.1 Auswertung der elektrochemischen Bestimmung	21
6.8.2 Auswertung der photometrischen Bestimmung	21
6.9 Angabe des Ergebnisses	21
6.10 Analysenbericht	22
7 Verfahrenskennndaten	22

Anhang A (informativ) Verfahrenskenndaten.....	23
Anhang B (informativ) Bestimmung von gelöstem Sulfid	25
B.1 Anwendung.....	25
B.2 Störungen	25
B.3 Geräte.....	25
B.3.1 Allgemeines	25
B.3.2 Filtrationsgerät, z. B. Dreiringkolbenspritze, Nennvolumen 50 ml, mit Einweg- Filtrationsvorsatz, Porenweite 0,45 µm.	25
B.3.3 Druckfiltrationsgerät, mit Membranfilter, Porenweite 0,45 µm, für schwer zu filtrierende Wässer.....	25
B.4 Reagenzien.....	25
B.4.1 Allgemeines	25
B.4.2 Ascorbat-Lösung, pH-Wert $10 \pm 0,1$.	25
B.5 Probenahme und Probenkonservierung am Entnahmeort; Probenlagerung	25
B.5.1 Allgemeines	25
B.5.2 Probenahme bei leicht filtrierbaren Wässern.....	26
B.5.3 Probenahme bei schwer filtrierbaren Wässern.....	26
B.6 Durchführung	26
B.7 Kalibrierung.....	26
B.8 Qualitätssicherung.....	26
B.9 Auswertung.....	26
B.9.1 Auswertung der elektrochemischen Bestimmung.....	26
B.9.2 Auswertung der photometrischen Bestimmung.....	27
B.10 Angabe des Ergebnisses.....	27
B.11 Analysenbericht.....	27
Literaturhinweise.....	28

Vorwort

Dieses Dokument wurde vom Arbeitskreis NA 119-01-03-01-26 AK „Leicht freisetzbare Sulfid“ des Arbeitsausschusses NA 119-01-03 AA „Wasseruntersuchung“ im DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW) erarbeitet.

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Elemente dieses Dokuments Patentrechte berühren können. DIN ist nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren.

Es ist erforderlich, bei den Untersuchungen nach dieser Norm Fachleute oder Facheinrichtungen einzuschalten und bestehende Sicherheitsvorschriften zu beachten.

Bei Anwendung der Norm ist im Einzelfall je nach Aufgabenstellung zu prüfen, ob und inwieweit die Festlegung von zusätzlichen Randbedingungen erforderlich ist.

Das vorliegende Dokument enthält das vom DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW) und von der Wasserchemischen Gesellschaft – Fachgruppe in der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh) – gemeinsam erarbeitete Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung:

Bestimmung von Sulfid durch Gasextraktion (D 27).

Die als DIN-Normen veröffentlichten Deutschen Einheitsverfahren sind bei der Beuth Verlag GmbH einzeln oder zusammengefasst erhältlich. Außerdem werden die genormten Deutschen Einheitsverfahren in der Loseblattsammlung „Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung“ gemeinsam von der Beuth Verlag GmbH und der Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA publiziert.

Normen oder Norm-Entwürfe mit dem Gruppentitel „*Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung*“ sind in folgende Gebiete (Haupttitel) aufgeteilt:

- Allgemeine Angaben (Gruppe A)
- Sensorische Verfahren (Gruppe B)
- Physikalische und physikalisch-chemische Kenngrößen (Gruppe C)
- Anionen (Gruppe D)
- Kationen (Gruppe E)
- Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F)
- Gasförmige Bestandteile (Gruppe G)
- Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H)
- Mikrobiologische Verfahren (Gruppe K)
- Testverfahren mit Wasserorganismen (Gruppe L)
- Biologisch-ökologische Gewässeruntersuchung (Gruppe M)
- Einzelkomponenten (Gruppe P)
- Schlamm und Sedimente (Gruppe S)
- Suborganismische Testverfahren (Gruppe T)

Über die bisher erschienenen Teile dieser Normen gibt die Geschäftsstelle des Normenausschusses Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Telefon 030 2601-2448, oder die Beuth Verlag GmbH, 10772 Berlin (Hausanschrift: Am DIN-Platz, Burggrafenstr. 6, 10787 Berlin), Auskunft.

Änderungen

Gegenüber DIN 38405-26:1989-04 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Das Verfahren DIN 38405 — D 26 Photometrische Bestimmung des gelösten Sulfids wurde fachlich unverändert als Anhang B übernommen. Zusätzlich zur photometrischen Bestimmung wurde die elektrochemische Bestimmung in die Norm aufgenommen. Die DIN 38405-26 entfällt als eigenständige Norm.

Gegenüber DIN 38405-27:1992-07 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) der Titel wurde in „Bestimmung von Sulfid durch Gasextraktion“ geändert;
- b) das Verfahren der DIN 38405 — D 27:1992-07 wurde beibehalten, redaktionell überarbeitet und entspricht jetzt dem Verfahren DIN 38405 — D 27-1. Zusätzlich zur photometrischen Bestimmung wurde die elektrochemische Bestimmung in die Norm aufgenommen.
- c) neben Natriumsulfid wurde Thioacetamid zur Herstellung der Sulfid-Standardlösung bzw. der Sulfid-Stammlösung für die Bezugslösungen in der Kalibrierung beschrieben;
- d) die Konzentrationen der Natronlauge und der Zinkacetat-Lösung zur Probenkonservierung am Entnahmeort wurden so angepasst, dass eine Volumenkorrektur bei der Ergebnisberechnung entfällt;
- e) die „Bestimmung der mit Säure freisetzbaren Sulfide“ (Acid-Volatile Sulfides) wurde als Verfahren DIN 38405 — D 27-2 aufgenommen;
- f) zur Validierung der Verfahren DIN 38405 — D 27-1 und DIN 38405 — D 27-2 wurde ein neuer Ringversuch für die Probenarten Trinkwasser, kommunales Abwasser und industrielles Abwasser durchgeführt.

Frühere Ausgaben

DIN 38405-26:1989-04

DIN 38405-27:1992-07

Einleitung

Sulfide gelangen durch Indirekteinleiter ins Abwasser oder können aus Schwefelverbindungen im Abwasser bei anaeroben Verhältnissen, ausreichender Wassertemperatur und mikrobiologischen Prozessen entstehen. Das Gefährdungspotential der Sulfide im Abwasser besteht in der Bildung von lebensgefährlichen Schwefelwasserstoffkonzentrationen im Kanalnetz, Schwierigkeiten bei der Abwasserreinigung, Geruchsbelästigung durch freigesetzten Schwefelwasserstoff und der Korrosion von Bau- und Werkstoffen. Die Überwachung der Konzentration der Sulfide im Abwasser ist daher von zentraler Bedeutung.

WARNUNG — Anwender dieser Norm sollten mit der üblichen Laborpraxis vertraut sein. Diese Norm gibt nicht vor, alle unter Umständen mit der Anwendung des Verfahrens verbundenen Sicherheitsaspekte anzusprechen. Es liegt in der Verantwortung des Arbeitgebers, angemessene Sicherheits- und Schutzmaßnahmen zu treffen und sicherzustellen, dass diese mit nationalen Festlegungen übereinstimmen.

1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument legt drei Verfahren zur Bestimmung des Sulfid-Schwefels in Wasser und Abwasser ab Massenkonzentrationen von 0,04 mg/l fest.

Bei Anwendung des photometrischen Verfahrens bei Sulfidgehalten von $> 1,5$ mg/l erfolgt eine Verdünnung der Probe.

Mit dem elektrochemischen Verfahren können weitaus höhere Konzentrationen ohne Verdünnung gemessen werden.

Durch Verringerung des eingesetzten Wasserprobenvolumens können mit beiden Bestimmungsmethoden höhere Massenkonzentrationen bestimmt werden.

Je nach Art des Wassers und der erforderlichen Aussagen kann eines der nachfolgenden Verfahren verwendet werden.

Das Verfahren DIN 38405 — D 27-1 (Abschnitt 5) legt die Bestimmung der bei pH-Wert 4 leicht freisetzbaren Sulfide in Wasser und Abwasser fest. Gelöstes Sulfid wird vollständig, ungelöste Sulfide werden je nach Löslichkeit und Alterungszustand ganz oder teilweise erfasst, wie z. B. die Sulfide des Zinks, Eisens, Mangans. Manche Sulfide werden praktisch nicht erfasst, wie z. B. Kupfer- und Quecksilbersulfid. Unter den Bedingungen des Verfahrens können schwefelorganische Verbindungen mehr oder weniger unter Bildung von Dihydrogensulfid zersetzt und so miterfasst werden. Leichtflüchtige Mercaptane werden in vernachlässigbarem Anteil ($< 1\%$), höhersiedende Mercaptane werden nicht erfasst.

Das Verfahren DIN 38405 — D 27-2 (Abschnitt 6) legt die Bestimmung der mit starken Säuren freisetzbaren Sulfide in Wasser und Abwasser fest. Dieses Verfahren erfasst ungelöste Sulfide in höherem Maße als Verfahren 1, es ist deshalb für die Analyse schwermetallhaltiger Proben anzuwenden, wenn partikelgebundene Sulfide möglichst miterfasst werden sollen. Manche Sulfide werden praktisch nicht erfasst, wie z. B. Quecksilbersulfid, andere abhängig vom Metall und Alterungszustand des Niederschlags.

Sofern partikelgebundene Sulfide nicht miterfasst werden sollen, muss die Probe entsprechend der Hinweise im Anhang B filtriert werden.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden Dokumente werden im Text in solcher Weise in Bezug genommen, dass einige Teile davon oder ihr gesamter Inhalt Anforderungen des vorliegenden Dokuments darstellen. 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).

DIN 12242-1, *Laborgeräte aus Glas — Kegelschliffe für austauschbare Verbindungen, Maße, Toleranzen*

DIN 12392, *Laborgeräte aus Glas — Reaktionskolben*

DIN 12541-1, *Laborgeräte aus Glas — Einweg-Kegelhähne*

DIN 38402-51, *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung — Allgemeine Angaben (Gruppe A) — Teil 51: Kalibrierung von Analysenverfahren — Lineare Kalibrierfunktion (A 51)*

DIN 58963-2, *Küvetten für photometrische Messungen — Präzisions-Rechteckküvetten — Maße, Anforderungen*

DIN EN ISO 648, *Laborgeräte aus Glas — Vollpipetten*

DIN EN ISO 1042, *Laborgeräte aus Glas — Messkolben*

DIN EN ISO 4788, *Laborgeräte aus Glas — Messzylinder und Mischzylinder*

DIN EN ISO 8655-2, *Volumenmessgeräte mit Hubkolben — Teil 2: Kolbenhubpipetten*

DIN EN ISO 8655-5, *Volumenmessgeräte mit Hubkolben — Teil 5: Dispenser*

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

3 Grundlagen des Verfahrens

In der Wasserprobe enthaltenes S^{2-} , HS^- und H_2S werden während der Probenahme stabilisiert.

Zur Analyse werden die sulfidischen Komponenten durch Ausblasen aus der Wasserprobe nach Ansäuern und Konvertierung in H_2S abgetrennt. Das H_2S -haltige Gas kann mit zwei Detektionsverfahren erfasst werden. Dazu wird es entweder direkt in einen amperometrischen Detektor überführt, in welchem es elektrochemisch detektiert wird, oder in einer zinkhaltigen Vorlage absorbiert, in die durch Zufügen einer sauren Dimethyl-*p*-phenylendiamin-Lösung Leukomethylenblau gebildet wird, das durch Zugabe von Eisen(III)-Ionen zu Methylenblau oxidiert und bei 665 nm photometrisch bestimmt wird.

4 Störungen

4.1 Allgemeines

Die möglichen Störungen hängen vom gewählten Detektionsprinzip ab.

4.2 Photometrische Bestimmung

Folgende Ionen stören das Verfahren ab folgenden Massenkonzentrationen.

Nitrit	> 0,01 mg/l
Ethylmercaptan	> 1 mg/l
Cyanid	> 2 mg/l
Kohlenstoffdisulfid	> 10 mg/l
Iodid	> 20 mg/l
Sulfit	> 700 mg/l
Thiosulfat	> 900 mg/l
Thiocyanat	> 900 mg/l

Der Sulfidanteil von Polysulfiden wird nach diesem Verfahren teilweise erfasst. Organische Schwefelverbindungen können hydrolysieren.

Hohe Carbonatgehalte können zu Trübungen im Absorptionsgefäß führen und bei der photometrischen Bestimmung stören.

4.3 Elektrochemische Bestimmung

Folgende Ionen stören das Verfahren ab folgenden Massenkonzentrationen:

Ethylmercaptan	> 1 mg/l
Kohlenstoffdisulfid	> 10 mg/l
Sulfit	> 10 mg/l
Freies Chlor	> 100 mg/l
Stickoxide	> 100 mg/l
Methanol	> 1 000 mg/l

Der Sulfidanteil von Polysulfiden wird nach diesem Verfahren teilweise erfasst. Organische Schwefelverbindungen können hydrolysieren.