

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung

Gasförmige Bestandteile (Gruppe G)

Bestimmung von Ozon (G 3)

DIN
38 408
Teil 3

German standard methods for the examination of water, waste water and sludge; gaseous components (group G); determination of ozone (G 3)

Méthodes normalisées allemandes pour l'analyse des eaux, des eaux résiduaires et des boues; composants gazeux (groupe G); dosage de l'ozone (G 3)

Diese Norm wurde gemeinsam mit der Fachgruppe Wasserchemie in der Gesellschaft Deutscher Chemiker und dem DVGW Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e.V. aufgestellt (siehe Erläuterungen).

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

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

1 Allgemeine Angaben

Ozon wird vornehmlich bei der Aufbereitung von Wasser zu Trink- und Schwimmbeckenwasser eingesetzt. Dabei ist eine genaue Kenntnis der Ozonkonzentration im Wasser erforderlich.

Die iodometrische Ozonbestimmung (siehe Abschnitt 2) ist zur Bestimmung von höheren Ozon-Konzentrationen einsetzbar. Für die Bestimmung von Ozon in niedrigen Konzentrationsbereichen stehen zwei photometrische Verfahren zur Verfügung.

Die Bestimmung mittels N,N-Diethyl-p-phenylendiamin (DPD) (siehe Abschnitt 3) beruht auf einer Farbbildungsreaktion, die durch im Wasser vorliegende oder bei der Ozonung entstehende Oxidationsmittel gestört werden kann. Diese Störungen sind bei der Bestimmung mit Hilfe von Indigotrisulfonat (siehe Abschnitt 4) leichter zu eliminieren, so daß dieses Verfahren besonders für organisch höher belastete Wässer geeignet ist.

Durch Umsetzung mit oxidierbaren Stoffen und durch autokatalytischen Zerfall nimmt die Ozon-Konzentration im Wasser mit der Zeit ab. Um die Konzentration an Ozon zur Zeit der Probenahme zu bestimmen, muß deshalb die Wasserprobe unmittelbar nach der Probenahme untersucht werden.

Zur Vergleichbarkeit der Verfahren siehe [1].

Fortsetzung Seite 2 bis 18

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

2 Bestimmung durch iodometrische Titration

2.1 Anwendungsbereich

Das Verfahren ist anwendbar auf die Bestimmung von Ozon im Konzentrationsbereich von 0,1 bis 25 mg/l. Bei höheren Ozon-Konzentrationen muß eine entsprechend höher konzentrierte Kaliumiodid-Lösung eingesetzt werden.

2.2 Grundlage des Verfahrens

Iodid wird durch Ozon zu Iod oxidiert, das mit Stärke eine blaue Einlagerungsverbindung bildet, die durch Titration mit Natriumthiosulfat-Lösung entfärbt wird. Aus dem Verbrauch an Natriumthiosulfat-Lösung wird die Konzentration an Ozon in der Wasserprobe ermittelt.

2.3 Störungen

Die Bestimmung wird durch alle im Wasser vorliegenden Oxidationsmittel gestört, die Iodid zu Iod oxidieren, z. B. Chlor, Brom, höherwertige Manganverbindungen, Wasserstoffperoxid und organische Peroxide.

Bei Wässern mit hohen Anteilen an organischen Verbindungen können bei der Ozonung organische Peroxide und Wasserstoffperoxid entstehen. Bei Wässern, die für die Trinkwassergewinnung herangezogen werden, ist dieser Effekt üblicherweise vernachlässigbar.

Es ist möglich, die Störungen durch oxidierende Manganverbindungen durch eine Differenzmessung zu eliminieren (siehe Abschnitte 2.8 und 2.9).

2.4 Bezeichnung

Bezeichnung des Verfahrens zur Bestimmung von Ozon (G 3) mittels Iodometrie (1):

Verfahren DIN 38 408 — G 3-1

2.5 Geräte

Die Glasgeräte müssen ozonzehrfrei sein. Hierzu werden die Geräte mit Wasser gefüllt; ozonhaltiges Gas wird 20 min hindurchgeleitet; die Geräte werden anschließend im Trockenschrank getrocknet.

- Meßkolben, Nennvolumen 500 ml und 1000 ml,
z. B. Meßkolben DIN 12 664 — MSA 500
- Meßzylinder, Nennvolumen 100 ml,
z. B. Meßzylinder DIN 12 680 — ME 100
- Vollpipetten, Nennvolumen 1, 25, und 100 ml,
z. B. Pipette DIN 12 691 — VPAS 1
- Erlenmeyerkolben, Nennvolumen 1000 ml,
z. B. Kolben DIN 12 380 — EE 1000
- Magnetrührer mit Rührstab, PTFE-ummantelt (PTFE Polytetrafluorethylen)
- Bürette, z. B. Bürette DIN 12 700 — SGA 25 — 005

2.6 Chemikalien

Als Chemikalien werden ausschließlich solche des Reinheitsgrades „zur Analyse“, als Wasser wird destilliertes oder Wasser gleichen Reinheitsgrades verwendet.

2.6.1 Neutrale Kaliumiodid-Lösung

- 200 g Kaliumiodid, KI; 7,3 g Dinatriumhydrogenphosphatdihydrat, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, und 3,5 g Kaliumdihydrogenphosphat, KH_2PO_4 , in einem 1000-ml-Meßkolben in Wasser lösen.
- Die Lösung mit Wasser bis zur Marke auffüllen.

2.6.2 Natriumthiosulfat-Lösung, $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,01 \text{ mol/l}$

2.6.3 Schwefelsäure, verdünnt

- 25 ml Schwefelsäure, $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,84 \text{ g/ml}$, unter Kühlung vorsichtig zu 75 ml Wasser geben und gut mischen.

2.6.4 Stärkelösung

- 3 g Stärke in 600 ml Wasser geben und unter Erhitzen lösen.

2.6.5 Glycin-Lösung (zur Messung in Gegenwart oxidierender Manganverbindungen)

- 7 g Glycin, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$, in einem 100-ml-Meßkolben in Wasser lösen.
- Mit Wasser bis zur Marke auffüllen.

2.7 Probenahme

- Bei der Probenahme Ozonverluste durch Ausgasung vermeiden. Daher das zu untersuchende Wasser unmittelbar zu einer vorgelegten Kaliumiodid-Lösung (nach Abschnitt 2.6.1) geben.

ANMERKUNG: Insbesondere bei gasübersättigten Wässern und Probenahme aus offenen Behältern sollte eine Apparatur, z.B. nach Bild 1, verwendet werden, deren Konstruktion Ozonverluste durch Ausgasen zuverlässig ausschließt.

- Bei einer zu erwartenden Massenkonzentration an Ozon zwischen 0,1 und 1 mg/l 100 ml Kaliumiodid-Lösung (nach Abschnitt 2.6.1) in einem 1000-ml-Meßkolben vorlegen und mit der zu untersuchenden Wasserprobe bis zur Marke auffüllen.
- Bei einer erwarteten Massenkonzentration an Ozon von $> 1 \text{ mg/l}$ ebenso verfahren, jedoch einen 500-ml-Meßkolben verwenden.

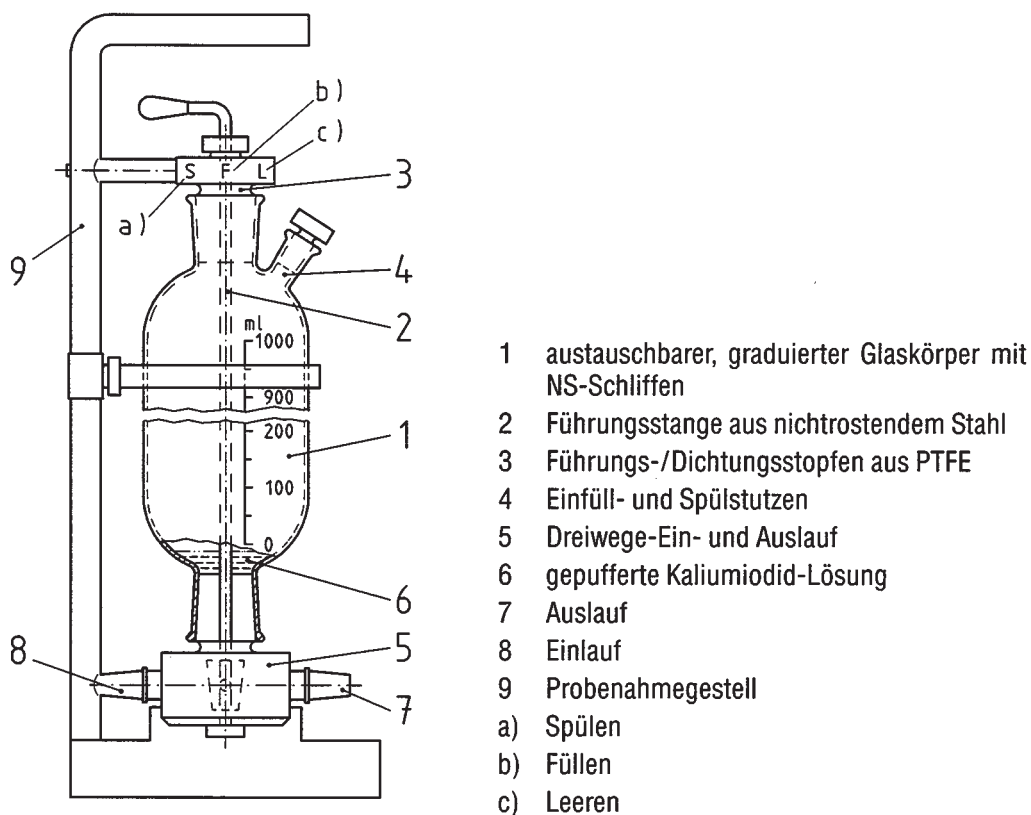


Bild 1: Probenahmegefäß [2]

2.8 Durchführung bei Abwesenheit von Manganverbindungen

— Die nach Abschnitt 2.7 vorbereiteten Analysenlösungen in einen 1000-ml-Erlenmeyerkolben überführen, das Probenahmegefäß mit Wasser (nach Abschnitt 2.6) nachspülen und mit 25 ml Schwefelsäure (nach Abschnitt 2.6.3) versetzen.

— Die Lösung unter Rühren mit dem Magnetrührer mit der Natriumthiosulfat-Lösung (nach Abschnitt 2.6.2) bis zur hellgelben Färbung titrieren.

— 1 ml Stärkelösung (nach Abschnitt 2.6.4) zufügen und die nun blauviolett gefärbte Lösung bis zu ihrer Entfärbung austitrieren (V_1).

2.9 Durchführung in Gegenwart von Manganverbindungen

— Eine nach Abschnitt 2.7 vorbereitete Wasserprobe nach Abschnitt 2.8 behandeln und titrieren.

— Eine weitere nach Abschnitt 2.7 vorbereitete Wasserprobe nach Abschnitt 2.8, erster Absatz, behandeln, mit 1 ml Glycin-Lösung (nach Abschnitt 2.6.5) versetzen und wie in Abschnitt 2.8 beschrieben weiter verfahren (V_2).

ANMERKUNG: Ohne entsprechende Korrektur täuschen 0,1 mg/l Mangverbindungen etwa 0,08 mg/l Ozon vor.

2.10 Auswertung

Die Massenkonzentration an Ozon wird nach Gleichung (1) ermittelt:

$$\beta = \frac{(V_1 - V_2) \cdot f \cdot F}{V_P} \quad (1)$$

Hierin bedeuten:

- β Massenkonzentration an Ozon in der Wasserprobe, in mg/l
- V_1 Volumen der nach Abschnitt 2.8 zugegebenen Natriumthiosulfat-Lösung, in ml
- V_2 Volumen der nach Abschnitt 2.9 zugegebenen Natriumthiosulfat-Lösung, in ml
- f Äquivalenzfaktor der Natriumthiosulfat-Lösung: $f = 0,24 \text{ mg/l}$
- F Umrechnungsfaktor, hier $F = 1000$
- V_P Volumen der Wasserprobe, in ml

2.11 Angabe des Ergebnisses

Die Massenkonzentrationen an Ozon werden auf 0,1 mg/l gerundet angegeben.

BEISPIEL: Ozon (O_3) 2,5 mg/l

2.12 Analysenbericht

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

- a) Identität der Wasserprobe;
- b) Angabe des Ergebnisses nach Abschnitt 2.11;
- c) Jede Abweichung von diesem Verfahren (z. B. Verwendung von Natriumthiosulfat-Lösung, $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,1 \text{ mol/l}$) und Angabe aller Umstände, die gegebenenfalls das Ergebnis beeinflusst haben.

3 Photometrische Bestimmung mittels N,N-Diethyl-p-phenylendiamin (DPD)

3.1 Anwendungsbereich

Das Verfahren ist anwendbar auf die Bestimmung von Ozon im Konzentrationsbereich von 0,02 bis 2,5 mg/l. Das Verfahren eignet sich besonders für Rohwässer in Wasserwerken, Trinkwässer und andere Wässer mit niedriger organischer Belastung.

ANMERKUNG: Es ist darauf zu achten, daß nach Zugabe aller Reagenzien ein pH-Wert von 6 eingehalten wird.

3.2 Grundlage des Verfahrens

Ozon oxidiert Iodid zu Iod, das mit N,N-Diethyl-p-phenylendiamin (DPD) unter Bildung eines roten Farbstoffes reagiert. Die Extinktion wird bei einem pH-Wert von 6 und einer Wellenlänge von 510 nm gemessen.

3.3 Störungen

Siehe Abschnitt 2.3

3.4 Bezeichnung

Bezeichnung des Verfahrens zur photometrischen Bestimmung von Ozon (G 3) mittels N,N-Diethyl-p-phenylendiamin (2):

Verfahren DIN 38 408 — G 3-2

3.5 Geräte

Die Glasgeräte sollen ozonzehrfrei sein (siehe Abschnitt 2.5).

- Filter- oder Spektralphotometer
- Küvetten, Schichtdicken 1 cm bzw. 5 cm, z. B. nach DIN 58 963 Teil 2
- Meßkolben, Nennvolumen 25, 100 und 1000 ml, z. B. Kolben DIN 12 664 — MSA 25
- Vollpipetten, Nennvolumen 0,2 und 5 ml, z. B. Pipette DIN 12 691 — VPAS 5
- Meßpipette, Nennvolumen 0,1 ml (für die Bestimmung in Gegenwart von Manganverbindungen)

3.6 Chemikalien

Als Chemikalien werden ausschließlich solche des Reinheitsgrades „zur Analyse“, als Wasser wird destilliertes oder Wasser gleichen Reinheitsgrades verwendet.

3.6.1 Kaliumiodid-Pufferlösung

- 20 g Kaliumiodid, KI; 7,3 g Dinatriumhydrogenphosphatdihydrat, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, und 3,5 g Kaliumdihydrogenphosphat, KH_2PO_4 , in einem 1000-ml-Meßkolben in Wasser lösen.
- Die Lösung bis zur Marke mit Wasser auffüllen.

3.6.2 Glycin-Lösung

Nach Abschnitt 2.6.5