

German standard methods for the examination of water, waste water and sludge; general measures of effects and substances (group H); determination of adsorbable organic halogens (AOX) (H 14)

Méthodes normalisées allemandes pour l'analyse des eaux, des eaux résiduaires et des boues; détermination générale des effets et dosage des substances (groupe H); dosage des organohalogènes adsorbables (AOX) (H 14)

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 Anwendungsbereich

Das Verfahren eignet sich grundsätzlich zur direkten Bestimmung der an Aktivkohle adsorbierbaren organischen Halogenverbindungen (AOX) von Wässern, die mehr als 10 µg/l der organisch gebundenen Halogene Cl, Br, I (bestimmt als Chlorid) enthalten und deren Gehalt an gelöstem organisch gebundenem Kohlenstoff (DOC) unter 10 mg/l liegt. Wasser mit höheren DOC-Werten müssen verdünnt oder einer mehrstufigen Adsorption unterzogen werden (siehe Abschnitt 8.2). Liegt der Gehalt der Probe an organisch gebundenen Halogenen unter 10 µg/l und ist der DOC-Wert entsprechend klein, so kann ein größeres Probenvolumen als das in der Verfahrensvorschrift genannte gewählt werden.

Bei Proben, die Feststoffe enthalten, werden die darin enthaltenen Halogenverbindungen mitefaßt [1].

2 Begriffe und Kurzzeichen

Es bedeuten:

AOX die nach diesem Verfahren bestimmbaren adsorbierbaren organischen Halogene Cl, Br, I (als Chlorid)

DOC gelöster, organisch gebundener Kohlenstoff

3 Grundlage des Verfahrens

Die organischen Wasserinhaltsstoffe werden aus der mit Salpetersäure angesäuerten Wasserprobe an Aktivkohle adsorbiert. Durch Zusatz von Natriumnitrat zur Wasserprobe und durch eine auf den Adsorptionsschritt folgende Behandlung der Aktivkohle mit einer halogenidfreien Natriumnitrat-Lösung werden die anorganischen Halogenverbindungen von der Kohle verdrängt. Anschließend wird die beladene Aktivkohle im Sauerstoffstrom verbrannt, wobei die organisch gebundenen Halogene zu Halogenwasserstoffen umgesetzt werden; deren Masse wird bestimmt.

Fortsetzung Seite 2 bis 11

4 Störungen

Störungen der Filtration, die durch kolloidal gelöste Stoffe bei der Abtrennung der Aktivkohle von der wäßrigen Phase verursacht werden, können z. B. durch den Zusatz von Filterhilfsmitteln wie Kieselgur beseitigt oder durch eine Flockung der beladenen Kohle umgangen werden.

Cl_2 , ClO^- , ClO_2^- , ClO_3^- , ClO_2 und Chloramin führen zu Mehrbefunden bei der AOX-Bestimmung. Die Reaktion der genannten Oxidationsmittel mit organischen Inhaltsstoffen der Probe und mit der Aktivkohle kann durch Zusatz von Reduktionsmitteln, z. B. Natriumsulfit, direkt nach der Probenahme verhindert werden. Schwerlösliche anorganische Halogenide können zu Überbefunden führen. Lebendzellen (z. B. Mikroorganismen, Algen) können durch ihren Chloridgehalt zu Mehrbefunden führen. In diesem Fall darf die Probe frühestens 8 Stunden nach dem Ansäuern analysiert werden.

5 Bezeichnung

Bezeichnung des Verfahrens zur Bestimmung der adsorbierbaren organischen Halogene Cl, Br, I (H 14):

Verfahren DIN 38 409 – H 14

6 Geräte

- Verbrennungsapparatur
- Mikrocoulometer
- Filtrationseinrichtung, z. B. mit Filtertrichter, Fassungsvermögen $V = 0,15 \text{ l}$, Durchmesser mit Filterfläche 25 mm, z. B. Filtertrichter DIN 12 905 – 25
- Polycarbonat-Membranfilter, chloridreduziert¹⁾, Durchmesser 25 mm, Porendurchmesser 0,4 μm
- Gas-Waschflasche, Nennvolumen 250 ml, z. B. Waschflasche DIN 12 596 – B 250
- Waschflaschen-Einsatz, z. B. Waschflaschen-Einsatz DIN 12 596 – 2
- Erlenmeyerkolben mit Kegelhülse, Nennvolumen 250 ml, z. B. Kolben DIN 12 387 – E 250 ANS 29, mit Stopfen DIN 12 252 – C 29/32
- Vollpipetten, Nennvolumen 1, 5, 10, 20 und 25 ml, z. B. Pipette DIN 12 691 – VPAS 5
- Meßkolben, Nennvolumen 100 und 1000 ml, z. B. Meßkolben DIN 12 664 – MSA 100
- Schüttelmaschine, z. B. mit Tableau
- pH-Meßgerät, z. B. nach DIN 19 265
- Gaszuführung für den Ausblasvorgang, aus Glas, Metall oder Polytetrafluorethen (PTFE)
- Adsorptionseinheit, z. B. bestehend aus Kolbenpumpe mit PTFE-Schlauch und Adsorptionsröhrchen, Innendurchmesser 2 bis 3 mm, Länge 40 bis 50 mm, gefüllt mit etwa 50 mg Aktivkohle zwischen Keramikwolle.

¹⁾ Hersteller können beim Normenausschuß Wasserwesen (NAW) im DIN erfragt werden.

7 Chemikalien

Als Chemikalien werden, soweit möglich, solche des Reinheitsgrades „zur Analyse“ verwendet. Das Wasser, die Chemikalien und die verwendeten Betriebsgase sind auf ihre Reinheit zu prüfen, um sicherzustellen, daß der Gehalt an AOX vernachlässigbar klein ist im Vergleich zum niedrigsten zu bestimmenden AOX-Gehalt. Das gereinigte Wasser wird in einer Glasflasche über gekörnter Aktivkohle (nach Abschnitt 7.1) aufbewahrt.

7.1 Aktivkohle

Hinweise auf die Adsorptionskapazität der zu verwendenden Aktivkohle gibt die Iodzahl. Sie soll entsprechend AWWA Standard B 604 nicht unter 1050 liegen. Die Korngrößenverteilung soll den Ansprüchen nach DIN 19 603 genügen. Der Blindwert der ausgewaschenen Aktivkohle sollte kleiner als 15 µg Chlorid je Gramm Aktivkohle sein¹⁾.

7.2 Salpetersäure, $c(\text{HNO}_3) = 10 \text{ mol/l}$

7.3 Salzsäure, $c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol/l}$

7.4 Schwefelsäure, $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,84 \text{ g/ml}$

7.5 Natronlauge, $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/l}$

7.6 Sauerstoff, O_2

7.7 Nitrat-Stammlösung

- 17 g NaNO_3 in Wasser lösen, 1,4 ml Salpetersäure (nach Abschnitt 7.2) zufügen und mit Wasser auf 1000 ml auffüllen.

7.8 Nitrat-Waschlösung

- 50 ml der Nitrat-Stammlösung (nach Abschnitt 7.7) mit Wasser (nach Abschnitt 7) auf 1000 ml auffüllen.

7.9 Natriumsulfit, Na_2SO_3

7.10 p-Chlorphenol-Stammlösung

- 725 mg p-Chlorphenol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{ClO}$, in 1000 ml Wasser lösen.
- 5 ml dieser Lösung in einen Meßkolben, Nennvolumen 1000 ml, pipettieren und mit Wasser bis zur Marke auffüllen.

Diese Lösung enthält 1 mg/l organisch gebundenes Chlor.

7.11 p-Chlorphenol-Standardlösungen

- 1, 5, 10, 20 und 25 ml der Stammlösung (nach Abschnitt 7.10) in Meßkolben, Nennvolumen 100 ml, pipettieren und mit Wasser bis zur Marke auffüllen.

¹⁾ Siehe Seite 2

8 Durchführung

8.1 Probenahme und Probenvorbehandlung

- Zur Probenahme, zum Transport und zur Lagerung ausschließlich Glasgefäße verwenden.
- Die Probe mit Salpetersäure (nach Abschnitt 7.2) auf pH 2 einstellen, gegebenenfalls 8 Stunden stehenlassen (siehe Abschnitt 4).
- Proben, die Oxidationsmittel enthalten (siehe Abschnitt 4) sofort zusätzlich mit Natriumsulfit (nach Abschnitt 7.9) versetzen, größere Überschüsse vermeiden.
- Die Glasgefäße blasenfrei und randvoll füllen.
- Die Wasserprobe so schnell wie möglich nach der Probenahme untersuchen. Ist dies nicht möglich, die Probe bis zur Durchführung bei 4 °C lagern.
- Vor Beginn der Analyse die Wasserprobe auf Raumtemperatur bringen.

8.2 Abtrennschritte

8.2.1 Ausblasen und Adsorption an der Aktivkohle in der Wasserprobe

Um Verluste an flüchtigen Anteilen organischer Halogenverbindungen zu vermeiden, werden diese, nach Möglichkeit direkt, aus dem Probengefäß ausgeblasen und separat erfaßt.

- Ein Probevolumen von z. B. 100 ml in eine Gaswaschflasche geben.
- Einen Waschflaschen-Einsatz mit Schlauchverbindung zu einer Sauerstoffflasche einerseits und zum Verbrennungsrohr andererseits möglichst tief in die Probe eintauchen lassen.
- Den Sauerstoffstrom auf 150 ml/min einregulieren; auf gleichmäßige Blasenverteilung achten.
- Das Gasgemisch in der Verbrennungsapparatur bei 950 °C mineralisieren.
- Die entstandenen Halogenide nach Abschnitt 8.3 coulometrisch bestimmen.

Der Ausblasvorgang soll 10 Minuten betragen.

- Die in der Probenlösung verbliebenen organischen Halogenverbindungen möglichst in demselben Gefäß an Aktivkohle adsorbieren.
- Ist Überspülen in ein anderes Gefäß erforderlich, das Probengefäß mit wenig Wasser (nach Abschnitt 7) ausspülen.

Je nach Probenzusammensetzung kann die getrennte Erfassung der ausblasbaren Halogenverbindungen unterbleiben, wenn sie durch die anschließende Adsorption an Aktivkohle ebenso erfaßt werden.

- Wird auf das Ausblasen verzichtet, in einen Erlenmeyerkolben, Nennvolumen z. B. 250 ml, 100 ml des zu untersuchenden Wassers bzw. der zuvor verdünnten Wasserprobe geben.

Diese Probe soll folgenden Bedingungen genügen:

Der in diesem Volumen vorliegende Gehalt an AOX sollte 25 µg (entsprechend 250 µg/l Chlorid), der Gehalt an Kohlenstoff 1 mg (entsprechend 10 mg/l DOC) und der Gehalt an Chlorid 100 mg (entsprechend 1 g/l Chlorid) nicht überschreiten.