

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung
Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen
 (Gruppe H)
 Bestimmung des Phenol-Index (H 16)

DIN
38 409
 Teil 16

German standard methods for the examination of water, waste water and sludge; general measures of effects and substances (group H); determination of the phenol index (H 16)

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 de l'indice phenole (H 16)

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.

Zusammenhang mit dem von der International Organization for Standardization (ISO) herausgegebenen Internationalen Norm-Entwurf ISO/DIS 6439 siehe Erläuterungen.

1 Allgemeine Angaben

Mit den hier beschriebenen Verfahren kann der „Phenol-Index“ im Wasser bestimmt werden. Je nach Art des Wassers kann eines der nachfolgenden Verfahren benutzt werden.

Das Verfahren DIN 38 409 – H16 – 1 ist besonders geeignet für mäßig belastete Wässer, wenn mit Wasserdampf flüchtige und nichtflüchtige, oxidativ kupplungsfähige Substanzen erfaßt werden sollen. Oxidativ kupplungsfähige Substanzen sind außer einigen Phenolen z. B. auch aromatische Amine. Das Verfahren ist nicht geeignet für cyanidhaltige Wasserproben.

Mit dem Verfahren DIN 38 409 – H16 – 2 werden nur unter den Reaktionsbedingungen mit Wasserdampf flüchtige, oxidativ kupplungsfähige Substanzen erfaßt. Die gleichzeitige Bestimmung aromatischer Amine kann, falls erforderlich, weitgehend ausgeschlossen werden (siehe Abschnitt 5.2).

Sind höhere Konzentrationen an mit Wasserdampf flüchtigen, oxidativ kupplungsfähigen Substanzen im Wasser zu erwarten, kann der „Phenol-Index“ am besten nach Verfahren DIN 38 409 – H16 – 3 bestimmt werden.

2 Anwendungsbereich

2.1 Das Verfahren DIN 38 409 – H16 – 1 ist direkt anwendbar auf Trinkwasser und mäßig belastete Oberflächenwässer mit einem „Phenol-Index ohne Destillation mit Farbstoffextraktion“ von 10 bis 150 µg/l, bezogen auf Phenol (C₆H₅OH).

Bei positiven Befunden sollte das Ergebnis nach Verfahren DIN 38 409 – H16 – 2 überprüft werden.

Fortsetzung Seite 2 bis 17

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

2.2 Das Verfahren DIN 38 409 – H16 – 2 ist direkt anwendbar auf Wässer mit einem „Phenol-Index nach Destillation und Farbstoffextraktion“ von 10 bis 150 µg/l, bezogen auf Phenol (C₆H₅OH).

2.3 Das Verfahren DIN 38 409 – H16 – 3 ist direkt anwendbar auf Wässer mit einem „Phenol-Index nach Destillation ohne Farbstoffextraktion“ von 0,1 bis 10 mg/l, bezogen auf Phenol (C₆H₅OH).

2.4 Überschreitet der Phenol-Index die unter Abschnitt 2.1 bis Abschnitt 2.3 angegebene Konzentration, so wird die Wasserprobe mit Wasser (siehe Abschnitt 7.3) auf das doppelte Volumen verdünnt. Erforderlichenfalls wird der Verdünnungsschritt so oft wiederholt, bis der Phenol-Index erstmals in dem angegebenen Konzentrationsbereich liegt.

3 Zweck

Phenolische Verbindungen können den Geschmack und den Geruch des Wassers beeinträchtigen; sie können in höheren Konzentrationen toxisch wirken. Mit den hier beschriebenen Verfahren soll eine Summenbestimmung vorgenommen werden.

4 Begriffe

4.1 Als „Phenol-Index ohne Destillation nach Farbstoffextraktion“ bezeichnet man die Massenkonzentration der Summe solcher Stoffe in Wasser, die unter den Reaktionsbedingungen des Verfahrens mit 4-Aminoantipyrin Verbindungen bilden, die mit Chloroform *) extrahierbar sind und darin bei einer Wellenlänge von 460 nm absorbieren. Die übliche Einheit ist µg/l, bezogen auf Phenol (C₆H₅OH).

4.2 Unter dem „Phenol-Index nach Destillation und Farbstoffextraktion“ versteht man die Massenkonzentration der Summe solcher Stoffe in Wasser, die unter den Reaktionsbedingungen des Verfahrens destillierbar sind und mit 4-Aminoantipyrin Verbindungen bilden, die mit Chloroform extrahierbar sind und darin bei einer Wellenlänge von 460 nm absorbieren. Die übliche Einheit ist µg/l, bezogen auf Phenol (C₆H₅OH).

4.3 Als „Phenol-Index nach Destillation ohne Farbstoffextraktion“ bezeichnet man die Massenkonzentration der Summe solcher Stoffe in Wasser, die unter den Reaktionsbedingungen dieses Verfahrens destillierbar sind und mit 4-Aminoantipyrin Verbindungen bilden, die in Wasser bei einer Wellenlänge von 510 nm absorbieren. Die übliche Einheit ist mg/l, bezogen auf Phenol (C₆H₅OH).

5 Grundlage der Verfahren

5.1 Phenole und andere oxidativ-kupplungsfähige Verbindungen bilden in alkalischer Lösung mit 4-Aminoantipyrin in Anwesenheit von Kaliumperoxodisulfat Antipyrinfarbstoffe, die mit Chloroform ausgeschüttelt werden können. Die Farbintensität dieser Farbstoffe wird photometrisch bestimmt.

*) Der Ersatz von Chloroform durch ein anderes organisches Lösungsmittel wird gegenwärtig überprüft.

5.2 Wasserdampf­flüchtige Phenole und andere oxidativ kupplungsfähige Verbindungen werden bei einem pH-Wert 4 durch Destillation von anderen Wasserinhaltsstoffen abgetrennt. Unter den wasserdampf­flüchtigen Verbindungen können sich auch aromatische Amine befinden. Wenn diese nicht mitbestimmt werden sollen, muß die Wasserprobe aus stark schwefelsaurer Lösung (pH-Wert 0,5) destilliert werden.

Im Destillat enthaltene Phenole und andere oxidativ kupplungsfähige Verbindungen bilden in alkalischer Lösung in Anwesenheit von Kaliumhexacyanoferrat(III) Antipyrinfarbstoffe, die mit Chloroform ausgeschüttelt und photometrisch bestimmt werden können.

5.3 Im Gegensatz zu dem in Abschnitt 5.2 beschriebenen Verfahren werden die unter sonst gleichen Bedingungen erhaltenen Antipyrinfarbstoffe nicht mit Chloroform ausgeschüttelt; vielmehr wird ihre Intensität direkt im wäßrigen Destillat photometrisch bestimmt.

6 Störungen

6.1 Oxidierende Substanzen

Wenn die Probe nach Chlor riecht oder wenn beim Ansäuern der Probe aus Kaliumiodid Iod freigesetzt wird, sollte das so erkannte Oxidationsmittel sofort nach der Probenahme durch Ascorbinsäure (nach Abschnitt 7.3.7) reduziert werden.

6.2 Reduzierende Substanzen

Wenn die Probe Schwefeldioxid, Nitrit oder andere reduzierende Verbindungen enthält (Prüfung der Wasserprobe z. B. mit Kaliumiodat-Stärke), so ist das Verfahren H16-1 nicht anwendbar. Es wird je nach Art des Wassers Verfahren H16-2 oder H16-3 angewandt. In diesem Fall muß die Wasserprobe nach Zusatz von Eisen(III)-sulfat (nach Abschnitt 8.3.2) bei einem pH-Wert von 4 (bzw. 0,5, siehe Abschnitt 5.2) destilliert werden.

6.3 Färbende Substanzen

Wasserinhaltsstoffe, die farbig sind oder in Anwesenheit von 4-Aminoantipyrin farbige Stoffe bilden, können einen Phenol-Index vortäuschen. Zu ihrer Feststellung wird eine Wasserprobe wie unter Abschnitt 7.5, Abschnitt 8.5 bzw. Abschnitt 9.5 angegeben, behandelt, jedoch ohne Zusatz von 4-Aminoantipyrin. Der hierbei erhaltene matrixeigene Blindwert A_M wird von dem Wert für die Extinktion A_S der farbigen Wasserprobe abgezogen.

6.4 Cyanide

Bei Verdacht auf Cyanide $> 1 \text{ mg/l}$ ist das Verfahren H16-1 nicht anwendbar, sondern das Verfahren H16-2 oder H16-3. Der Wasserprobe werden dann vor der Destillation 5 ml Cobaltsulfat-Lösung (nach Abschnitt 8.3.4) zugefügt.

7 Bestimmung des Phenol-Index nach Farbstoff-Extraktion

7.1 Bezeichnung

Bezeichnung des Verfahrens zur photometrischen Bestimmung des Phenol-Index mittels 4-Aminoantipyrin ohne Destillation mit Farbstoffextraktion (H16-1):

Verfahren DIN 38 409 – H16-1

7.2 Geräte

- Photometer, geeignet für den Einsatz bei 460 nm
- Küvetten, Schichtdicke 1 bis 5 cm
- Scheidetrichter, Nennvolumen 1 l, z. B. Scheidetrichter DIN 12 451 – L 1000
- Probenahmeflasche, Nennvolumen 1 l, aus braunem Glas oder anderem geeignetem Material, z. B. Polytetrafluorethylen
- Meßkolben, Nennvolumen 50, 100, 500 und 1000 ml, z. B. Kolben DIN 12 664 – MSA 50
- Meßzylinder, Nennvolumen 25 und 50 ml, z. B. Meßzylinder DIN 12 680 – ME 25
- Meßpipette, Nennvolumen 5 ml, z. B. Pipette DIN 12 697 – MPAS 5-005
- Vollpipette, Nennvolumen 1; 2; 5; 10; 20; 25 und 100 ml, z. B. Pipette DIN 12 691 – VPAS 1, oder Dispenser, Nennvolumen 50 ml, mit wählbarem Volumen, z. B. nach DIN 12 650 Teil 3
- Glastrichter, z. B. Trichter DIN 12 445 – 45
- pH-Meßgerät
- Schüttelmaschine

7.3 Chemikalien

Als Chemikalien werden nur solche des Reinheitsgrades „zur Analyse“, als Wasser wird destilliertes Wasser oder Wasser gleichen Reinheitsgrades verwendet. Bei erhöhten und schwankenden Phenol-Index-Werten im destillierten Wasser (Blindwert) muß für diese Verfahren aus alkalischem Milieu (pH-Wert > 11) bi-destilliertes Wasser verwendet werden. Deionisiertes Wasser kann zu unvertretbar hohen Blindwerten führen.

7.3.1 Salzsäure:

- 1 Volumenteil Salzsäure, HCl , $\rho = 1,12 \text{ g/ml}$, zu 1 Volumenteil Wasser geben.

7.3.2 Natronlauge, NaOH , $\beta = 400 \text{ g/l}$:

- 40 g NaOH in Wasser lösen, mit Wasser auf 100 ml auffüllen, in einer Polyethylenflasche aufbewahren.

7.3.3 Ammoniaklösung, NH_3 , $\rho = 0,91 \text{ g/ml}$

7.3.4 Pufferlösung, pH-Wert 10:

- 34 g Ammoniumchlorid, NH_4Cl , 200 g Kalium-Natrium-Tartrat, $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, in 700 ml Wasser lösen
- 150 ml Ammoniaklösung (nach Abschnitt 7.3.3) zusetzen.
- Die Lösung mit Wasser auf 1 l verdünnen.

7.3.5 Aminoantipyrin-Lösung:

- 2,0 g 4-Amino-2,3-dimethyl-1-phenyl-3-pyrazolin-5-on, $C_{11}H_{13}N_3O$, in Wasser lösen, mit Wasser auf 100 ml auffüllen.
- Die Lösung vor Gebrauch frisch ansetzen; wenn beim Auflösen rote Partikel zurückbleiben, ist das Reagenz nicht mehr verwendbar.

7.3.6 Peroxodisulfat-Lösung:

- 0,65 Kaliumperoxodisulfat, $K_2S_2O_8$, in 100 ml Wasser lösen.

In einer dunklen Flasche aufbewahrt, ist die Lösung etwa 1 Woche haltbar.

7.3.7 Ascorbinsäure, $C_6H_8O_6$ **7.3.8 Natriumsulfat, Na_2SO_4 , wasserfrei, 2 Stunden bei 200 °C getrocknet****7.3.9 Kupfersulfat, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$** **7.3.10 Kaliumiodat, KIO_3 , bzw. Kaliumiodat-Stärke-Indikator****7.3.11 Kaliumiodid, bzw. Kaliumiodid-Stärke-Indikator****7.3.12 Chloroform, $CHCl_3$** **7.3.13 Phenol-Stammlösung, $\beta = 1,0$ g/l:**

- 1,00 g unzersetztes Phenol, C_6H_5OH (farblos, fest) in Wasser auflösen, mit Wasser auf 1000 ml auffüllen.

Die Lösung ist etwa 1 Woche haltbar.

7.3.14 Phenol-Standardlösung(I); $\beta = 10$ mg/l:

- 10 ml der Phenol-Stammlösung (nach Abschnitt 7.3.13) in einen Meßkolben, Nennvolumen 1000 ml, pipettieren, mit Wasser auf 1000 ml verdünnen.
- Die Lösung vor Gebrauch frisch herstellen.

7.3.15 Phenol-Standardlösung(II), $\beta = 1,0$ mg/l:

- 100 ml der Standardlösung(I) (nach Abschnitt 7.3.14) in einen Meßkolben, Nennvolumen 1000 ml, pipettieren, mit Wasser auf 1000 ml verdünnen.
- Die Lösung vor Gebrauch frisch herstellen.

7.3.16 Phenol-Standardlösung(III), $\beta = 0,1$ mg/l:

- 10 ml der Phenol-Standardlösung(I) (nach Abschnitt 7.3.14) in einen Meßkolben, Nennvolumen 1000 ml, pipettieren und mit Wasser auf 1000 ml verdünnen.
- Die Lösung vor Gebrauch frisch herstellen.

7.4 Probenahme und Vorbehandlung

- Die Wasserproben in braunen Glasflaschen oder Flaschen aus einem anderen geeigneten Material, z. B. PTFE, nehmen.
- Da phenolische Verbindungen in Wasser sowohl chemisch wie auch biochemisch oxidiert werden können, die Wasserproben möglichst innerhalb von 4 Stunden nach der Probenahme untersuchen.

- Ist dies nicht möglich, die Wasserprobe auf einen pH-Wert von ≤ 4 einstellen und je Liter 1 g Kupfersulfat (nach Abschnitt 7.3.9) zufügen.

Eventuell ausgefälltes Kupfersulfid muß vor der Bestimmung abgetrennt werden.

- Derart vorbehandelte Proben bei 4 °C aufbewahren und innerhalb von 24 Stunden analysieren.

Störungen siehe Abschnitt 6.

7.5 Durchführung

- 500 ml der homogenisierten, gegebenenfalls verdünnten Wasserprobe wenn nötig, ansäuern (pH-Wert ≤ 4) und mit 0,5 g Kupfersulfat versetzen.

Wurde die Probe bei der Probenahme durch Zusatz von Kupfersulfat konserviert, unterbleibt die Zugabe.

- Die Wasserprobe in einen Scheidetrichter geben und mit 20 ml Pufferlösung (nach Abschnitt 7.3.4) versetzen.
- Der pH-Wert soll $10 \pm 0,2$ betragen.

Anmerkung: War die Wasserprobe vor dem Zusatz der Pufferlösung stark sauer, so wird sie durch Zufügen von Natronlauge (nach Abschnitt 7.3.2) auf einen pH-Wert von etwa 4 gebracht und dann wie oben beschrieben weiterbehandelt.

Reicht die Pufferkapazität nicht aus, dann muß der pH-Wert durch Zugabe von z. B. Natronlauge (nach Abschnitt 7.3.2) eingestellt werden.

- 3 ml Aminoantipyrin-Lösung (nach Abschnitt 7.3.5) zufügen.
- Das Gemisch kurz schütteln (etwa 30 Sekunden).
- 3 ml Peroxodisulfat-Lösung (nach Abschnitt 7.3.6) zufügen, wieder kurz schütteln.
- Das Reaktionsgemisch 30 (maximal 60) Minuten lichtgeschützt stehenlassen und den entstandenen Farbstoff durch 5 Minuten langes, am besten maschinelles Schütteln mit 25 ml Chloroform (nach Abschnitt 7.3.12) extrahieren.

Bei unvollständiger Phasentrennung kann das Gemisch zentrifugiert werden.

- Danach die Chloroformphase über etwa 5 g Natriumsulfat (nach Abschnitt 7.3.8) in einen Meßkolben, Nennvolumen 25 ml, filtrieren und durch Nachwaschen mit Chloroform bis zur Marke auffüllen.
- Die Lösung innerhalb von 4 Stunden bei 460 nm gegen Chloroform photometrieren.
- In gleicher Weise eine Blindprobe untersuchen, bei der anstelle der Wasserprobe 500 ml Wasser (nach Abschnitt 7.3) eingesetzt werden.
- Den hierbei erhaltenen Wert für die Extinktion A_0 der Blindprobe mit dem errechneten Wert A_{s0} vergleichen; signifikante Unterschiede dürfen nicht auftreten.

Alle Chloroformextrakte müssen für die Umwelt schadlos beseitigt werden.