

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung
**Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen
(Gruppe H)**
Bestimmung des Chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB)
im Bereich über 15 mg/l (H 41)

DIN
38 409
Teil 41

German standard methods for the examination of water, waste water and sludge; general measures of effects and substances (group H); determination of the chemical oxygen demand (COD) in the range over 15 mg/l (H 41)

*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

Die Verfahren ¹⁾ sind anwendbar auf gegebenenfalls vorbehandelte Wässer, deren Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB) zwischen 15 und 300 mg/l liegt ²⁾. Eine Wasserprobe, die diesen Bedingungen unmittelbar entspricht, wird direkt als Analysenprobe verwendet.

Überschreitet der CSB 300 mg/l, so wird die Wasserprobe mit Wasser auf das doppelte Volumen verdünnt. Erforderlichenfalls wird der Verdünnungsschritt so oft wiederholt, bis der CSB der dann erhaltenen Probe erstmals unter 300 mg/l liegt. Die auf diese Weise erhaltene endgültige Verdünnung wird im folgenden auch als Analysenprobe bezeichnet.

Liegt der Chlorid-Ionengehalt der unverdünnt anzuwendenden Wasserprobe bei oder unter 1,0 g/l, oder wird bei dem oben angegebenen Verdünnungsverfahren in der Analysenprobe zugleich der Chlorid-Ionengehalt von 1,0 g/l erreicht oder unterschritten, so ist die CSB-Bestimmung nach dem Verfahren H 41-1 durchzuführen. Bei Chlorid-Ionengehalten über 1,0 g/l in der Analysenprobe ist das Verfahren H 41-2 zu verwenden ³⁾ ⁴⁾.

2 Zweck

Die Verfahren dienen dazu, eine annähernd quantitative Aussage über die in einem bestimmten Volumen eines Wassers enthaltenen oxidierbaren Stoffe zu erhalten.

- ¹⁾ Das Verfahren H 41-1 entspricht der Anlage der 2. Abwasser-Verwaltungsvorschrift zu § 7a des Wasserhaushaltsgesetzes, veröffentlicht im Gemeinsamen Ministerialblatt (GMBI) vom 10. Januar 1980, S. 111-113
- ²⁾ Die Art der Probenvorbehandlung (z. B. Absetzen, Homogenisieren, Filtrieren) ist nicht Gegenstand dieser Norm.
- ³⁾ Siehe Erläuterungen
- ⁴⁾ Ein Chlorid-Ionengehalt über 1,0 g/l gilt als hoher Chlorid-Ionengehalt.

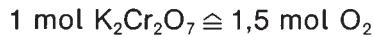
Fortsetzung Seite 2 bis 12
Erläuterungen Seite 13 und 14

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

Nachdruck, auch auszugsweise, nur mit Genehmigung des DIN Deutsches Institut für Normung e. V., Berlin, gestattet.

3 Begriff

Unter dem Chemischen Sauerstoffbedarf (CSB) eines Wassers versteht man die volumenbezogene Masse an Sauerstoff, die der Masse an Kaliumdichromat äquivalent ist, die unter den Arbeitsbedingungen der Verfahren mit den im Wasser enthaltenen oxidierbaren Stoffen reagiert.



4 Grundlagen der Verfahren

Die Analysenprobe wird mit Kaliumdichromat als Oxidationsmittel und Silbersulfat als Katalysator in stark schwefelsaurer Lösung unter definierten Bedingungen erhitzt. Die bei der Oxidation nicht verbrauchten Dichromat-Ionen werden mit Eisen(II)-Ionen maßanalytisch bestimmt.

Ist der Gehalt an Chlorid-Ionen in der Analysenprobe $\leq 1,0 \text{ g/l}$, werden diese durch Quecksilber-Ionen in nahezu undissoziierter Form gebunden (Verfahren H 41-1). Sie würden sonst unter Kaliumdichromat-Verbrauch zu elementarem Chlor oxidiert.

Ist der Gehalt an Chlorid-Ionen in der Analysenprobe $> 1,0 \text{ g/l}$, so werden diese aus schwefelsaurer Lösung als Chlorwasserstoff in einen geschlossenen Dampfraum übergeführt und durch Calciumhydroxid oder gleichwertige Mittel gebunden, bis ihr Gehalt in der Analysenprobe einen Wert $\leq 1,0 \text{ g/l}$ erreicht hat, so daß die Quecksilber-Maskierung wirksam wird (Verfahren H 41-2).

5 Verfahren H 41-1

5.1 Bezeichnung

Bezeichnung des Verfahrens zur Bestimmung des Chemischen Sauerstoffbedarfs mittels Kaliumdichromat in schwefelsaurer Lösung unter Verwendung von Quecksilbersulfat zur Maskierung der Chlorid-Ionen (H 41) bei einem Chlorid-Ionengehalt $\leq 1,0 \text{ g/l}$ (1):

Verfahren DIN 38 409 – H 41-1

5.2 Erfassungsbereich

Organische Verbindungen werden unter den gegebenen Reaktionsbedingungen weitgehend oxidiert. Ausgenommen sind Verbindungen mit bestimmten Strukturelementen (z. B. Pyridinring, quaternäre Stickstoff-Verbindungen). Flüchtige hydrophobe Verbindungen können sich durch Verdampfen der Oxidation entziehen.

Anorganische Verbindungen, die unter den Reaktionsbedingungen oxidiert werden, sind zum Beispiel:

- Bromid-Ionen, Iodid-Ionen
- Wasserstoffperoxid und seine Addukte
- bestimmte Schwefelverbindungen, z. B. Sulfit-Ionen
- Nitrit-Ionen und
- bestimmte Metallverbindungen

Andererseits wirken bestimmte Verbindungen unter den Reaktionsbedingungen oxidierend (z. B. Chrom(VI)-Verbindungen).

Je nach Problemstellung muß diesen Sachverhalten Rechnung getragen werden.

Die Chlorid-Oxidation bleibt unberücksichtigt.

5.3. Geräte

- Rückflußeinrichtung, bestehend aus Schliffgefäß, Nennvolumen maximal 250 ml, und Rückflußkühler mit Normschliff
- Heizvorrichtung, geeignet, um das Reaktionsgemisch innerhalb von 10 Minuten ohne örtliche Überhitzung zum Sieden zu bringen
- Glasperlen, aufgeraut, Durchmesser 2 bis 3 mm, oder andere Siedehilfen; sie werden durch Kochen in einer Mischung aus 5 ml Kaliumdichromat-Lösung (siehe Abschnitt 5.4.4) und 15 ml Schwefelsäure (siehe Abschnitt 5.4.1) gereinigt und anschließend mit Wasser gespült.
- Thermometer für den Temperaturbereich von 140 bis 160 °C, z. B. Stockthermometer DIN 12 781-1/-20/250-150
- Meßkolben, Nennvolumen 100 ml und 1000 ml, z. B. Meßkolben DIN 12 664 – MS A 100 und Meßkolben DIN 12 664 – MS A 1000
- Vollpipetten, Nennvolumen 5 ml, 10 ml, 20 ml, 25 ml, z. B. Pipetten DIN 12 691 – VPAS 5, Pipette DIN 12 691 – VPAS 10, Pipette DIN 12 691 – VPAS 20 und Pipette DIN 12 691 – VPAS 25 oder Dispenser, Nennvolumen 10 ml und 20 ml, nach DIN 12 650 Teil 3 (Vornorm)
- Dispenser, Nennvolumen 50 ml (mit wählbarem Volumen), z. B. nach DIN 12 650 Teil 3 (Vornorm)
- Bürette, Nennvolumen 25 ml, z. B. Bürette DIN 12 700 – SGA 25-005 oder Kolbenbürette, Nennvolumen 20 ml
- Pinzette
- Glasflasche mit Gewinde GL 45 nach DIN 168 Teil 1, Nennvolumen 1000 ml (zum direkten Aufsetzen des Dispensers geeignet)

A n m e r k u n g : Die Geräte

- | | |
|------------------------|-----------------|
| - Rückflußeinrichtung, | - Vollpipetten, |
| - Heizvorrichtung, | - Dispenser, |
| - Glasperlen, | - Bürette, |
| - Thermometer, | - Pinzette, |
| - Meßkolben, | - Glasflasche |

werden auch beim Verfahren H 41-2 verwendet (siehe Abschnitt 6.3)

5.4 Chemikalien

Als Chemikalien sind ausschließlich solche des Reinheitsgrades „zur Analyse“, als Wasser ist bidestilliertes Wasser oder Wasser gleichen Reinheitsgrades (bezogen auf den Gehalt an oxidierbaren Stoffen) zu verwenden.

Anmerkung: Bis auf die silbersulfathaltige Schwefelsäure (siehe Abschnitt 5.4.2) werden alle Chemikalien auch beim Verfahren H 41-2 verwendet (siehe Abschnitt 6.4).

5.4.1 Schwefelsäure, H_2SO_4 , $\rho = 1,84 \text{ g/ml}$

5.4.2 Schwefelsäure, silbersulfathaltig: 10 g Silbersulfat, Ag_2SO_4 , werden in 35 ml Wasser unter portionsweiser Zugabe von 965 ml Schwefelsäure (siehe Abschnitt 5.4.1) gelöst. Die Lösung muß mindestens einen Tag vor Gebrauch angesetzt werden.

5.4.3 Kaliumdichromat-Lösung, quecksilbersulfathaltig, $c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,02 \text{ mol/l}$: 80 g Quecksilbersulfat, HgSO_4 , werden in 800 ml Wasser und 100 ml Schwefelsäure (siehe Abschnitt 5.4.1) gelöst. In der kalten Quecksilbersulfat-Lösung werden 5,884 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (2 Stunden bei 105°C getrocknet) gelöst; die Lösung wird danach mit Wasser auf 1000 ml aufgefüllt.

5.4.4 Kaliumdichromat-Lösung, $c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,02 \text{ mol/l}$: 5,884 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (2 Stunden bei 105°C getrocknet) werden in Wasser gelöst; die Lösung wird mit Wasser auf 1000 ml verdünnt.

5.4.5 Ammoniumeisen(II)-sulfat-Lösung, $c((\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 0,120 \text{ mol/l}$: 47,1 g $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ werden in Wasser gelöst. Die Lösung wird mit 20 ml Schwefelsäure (siehe Abschnitt 5.4.1) versetzt und nach Abkühlen auf Raumtemperatur mit Wasser auf 1000 ml aufgefüllt.

Der Titer der Lösung wird täglich bei Gebrauch bestimmt. Dazu werden 10 ml der Kaliumdichromat-Lösung (siehe Abschnitt 5.4.4) mit Wasser auf etwa 100 ml verdünnt und mit 30 ml Schwefelsäure (siehe Abschnitt 5.4.1) versetzt. Die Lösung wird nach Abkühlen und Zugabe von 2 Tropfen Ferroin-Indikator-Lösung (siehe Abschnitt 5.4.6) mit der Ammoniumeisen(II)-sulfat-Lösung (siehe Abschnitt 5.4.5) titriert, wie im Abschnitt 5.6 beschrieben. Die Konzentration dieser Lösung wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$c = \frac{V_V \cdot c_D \cdot f}{V_T}$$

Hierin bedeuten:

c Konzentration der Ammoniumeisen(II)-sulfat-Lösung (siehe Abschnitt 5.4.5), in mol/l

V_V vorgelegtes Volumen der Kaliumdichromat-Lösung (siehe Abschnitt 5.4.4), in ml

c_D Konzentration der vorgelegten Kaliumdichromat-Lösung (siehe Abschnitt 5.4.4), in mol/l

f Äquivalenzfaktor (hier $f = 6$)

V_T Volumen der bei der Titration verbrauchten Ammoniumeisen(II)-sulfat-Lösung (siehe Abschnitt 5.4.5), in ml

Es kann auch Ammoniumeisen(II)-sulfat-Lösung der Konzentration

$c((\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 0,06 \text{ mol/l}$ verwendet werden.

5.4.6 Ferroin-Indikator-Lösung, 1,485 g 1.10-Phenanthrolinhydrat, $C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O$, und 0,980 g Ammoniumeisen(II)-sulfat-Hexahydrat, $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, werden in Wasser gelöst; die Lösung wird mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt; sie ist im Dunkeln längere Zeit haltbar.

5.4.7 Kaliumhydrogenphthalat-Lösung, 0,170 g Kaliumhydrogenphthalat, $KHC_8H_4O_4$ (2 Stunden bei 105 °C getrocknet), werden in Wasser gelöst; die Lösung wird nach Zugabe von 5 ml Schwefelsäure (siehe Abschnitt 5.4.1) mit Wasser auf 1000 ml verdünnt. Sie ist, bei etwa 4 °C aufbewahrt, etwa eine Woche verwendbar.

5.5 Vorbereitung

Alle benötigten Geräte sind absolut sauber, fett- und staubfrei zu verwenden; gegebenenfalls sind sie mit Chromschwefelsäure zu reinigen.

5.6 Durchführung

20 ml der Analysenprobe werden in das Schliffgefäß pipettiert. Nach Zusatz der Siedehilfe mittels Pinzette und 10 ml der quecksilbersulfathaltigen Kaliumdichromat-Lösung (siehe Abschnitt 5.4.3) wird der Kolbeninhalt gut gemischt. Nun werden dem Gemisch 30 ml silbersulfathaltige Schwefelsäure (siehe Abschnitt 5.4.2) langsam und vorsichtig unter gutem Durchmischen zugegeben. Während der Schwefelsäurezugabe wird das Gefäß unter fließendem Wasser oder im Eisbad gekühlt, um örtliche Überhitzung zu vermeiden und Verluste an flüchtigen Stoffen möglichst weitgehend auszuschließen.

Nach Aufsetzen des Kühlers wird das Reaktionsgemisch innerhalb von 10 Minuten zum Sieden erhitzt; es muß danach weitere 110 Minuten schwach sieden. Die Temperatur des Reaktionsgemisches muß (148 ± 3) °C betragen. Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches unter eine Temperatur von etwa 60 °C wird der Kühler mit Wasser gespült; der Gefäßinhalt wird mit Wasser auf mindestens 100 ml verdünnt und auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach Zugabe von 2 Tropfen Ferroin-Indikator-Lösung (siehe Abschnitt 5.4.6) wird das noch vorhandene Kaliumdichromat mit Ammoniumeisen(II)-sulfat-Lösung (siehe Abschnitt 5.4.5) titriert, bis die Farbe von blaugrün nach rotbraun umschlägt. Andere gleichwertige Titrationsverfahren können angewandt werden, müssen aber bei der Angabe des Ergebnisses genannt werden.

In gleicher Weise werden mit jeder Serie von Untersuchungen 3 Blindproben analysiert, die anstelle der Analysenprobe 20 ml Wasser enthalten. Der Blindwert soll so niedrig sein, daß nicht mehr als 10 % der eingesetzten Oxidationsmittelmenge verbraucht werden.

Aus den austitrierten Lösungen müssen die darin enthaltenen Silber- und Quecksilber-Verbindungen entfernt werden, siehe z. B. [1; 2].

5.7 Kontrollbestimmung

Die zuverlässige Durchführung des Verfahrens wird durch die Untersuchung einer Referenzlösung und Blindprobe geprüft.

Anstelle der Analysenprobe werden 20 ml der Kaliumhydrogenphthalat-Lösung (siehe Abschnitt 5.4.7) nach der in Abschnitt 5.6 gegebenen Anweisung