

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung

Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H)

Bestimmung des Chemischen Stoffbedarfs (CSB)

Kurzzeitverfahren (H 43)

DIN
38 409
 Teil 43

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); short time method (H 43)

Méthodes normalisées allemandes pour l'analyse des eaux, des eaux résiduaires et des boues; détermination générale des effets et dosage des substances (groupe H); détermination de la demande d'oxygène chimique (DOC); procédure de courte durée (H 43)

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

Überschreitet der CSB 300 mg/l, so wird die Wasserprobe mit Wasser (nach Abschnitt 5.4) 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 DIN 38 409 – H 43-1 durchzuführen. Bei Chlorid-Ionengehalten über 1,0 g/l in der Analysenprobe ist das Verfahren DIN 38 409 – H 43-2 anzuwenden ^{2) 3)}.

2 Zweck

Die Verfahren dienen dazu, mit einfachen Laborgeräten und unter verhältnismäßig geringem Zeitaufwand eine annähernd quantitative Aussage über die

- ¹⁾ Die Art der Probenvorbehandlung (z. B. Absetzen, Homogenisieren, Filtrieren) ist nicht Gegenstand dieser Norm.
- ²⁾ Siehe Erläuterungen
- ³⁾ Ein Chlorid-Ionengehalt über 1,0 g/l gilt als hoher Chlorid-Ionengehalt.

Fortsetzung Seite 2 bis 11

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.

in einem bestimmten Volumen eines Wassers enthaltenen oxidierbaren Stoffe zu erhalten.

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 DIN 38 409 – H 43-1). 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 ein gleichwertiges 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 DIN 38 409 – H 43-2).

5 Verfahren DIN 38 409 – H 43-1

5.1 Bezeichnung

Bezeichnung des Kurzzeitverfahrens zur Bestimmung des Chemischen Sauerstoffbedarfs mittels Kaliumdichromat in schwefelsaurer Lösung unter Verwendung von Silbersulfat als Katalysator und Quecksilbersulfat zur Maskierung der Chlorid-Ionen (H 43) bei einem Chlorid-Ionengehalt $\leq 1,0 \text{ g/l}$ (1):

Verfahren DIN 38 409 – H 43-1

5.2 Erfassungsbereich

Die meisten organischen 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. Gegebenenfalls muß der Gehalt einzelner dieser Stoffe bestimmt und als Äquivalente bei der Auswertung berücksichtigt werden.

Die Chlorid-Oxidation bleibt unberücksichtigt.

5.3 Geräte

- Rückflußeinrichtung, bestehend aus Schliffgefäß, Nennvolumen 250 bis 300 ml, und Rückflußkühler mit Normschliff NS 29/32; der Kühler ist so zu wählen, daß der Wasserdampf im unteren Drittel der Kühlzone kondensiert
- Heizvorrichtung, geeignet, um das Reaktionsgemisch innerhalb von 5 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 (nach Abschnitt 5.4.4) und 15 ml Schwefelsäure (nach Abschnitt 5.4.1) gereinigt und anschließend mit Wasser (nach Abschnitt 5.4) gespült
- Meßkolben, Nennvolumen 100 ml und 1000 ml, z. B. Meßkolben DIN 12 664 – MS A 100
- Meßzylinder, Nennvolumen 100 ml, z. B. DIN 12 680 – ME 100
- Vollpipetten, Nennvolumen 1 ml, 10 ml, 20 ml, 100 ml, z. B. Pipetten DIN 12 691 – VPAS 1
- Kolbenhubpipette, Abfüllvolumen 5 ml; 10 ml; 50 ml, z. B. nach DIN 12 650 Teil 3
- Kolbenbürette, Nennvolumen 50 ml, z. B. nach DIN 12 650 Teil 5 oder
- Bürette, Nennvolumen 25 ml, z. B. Bürette DIN 12 700 – SGA 25-005
- Pinzette
- Stoppuhr
- Glasflasche mit Gewinde GL 45 nach DIN 168 Teil 1, Nennvolumen 1000 ml (zum direkten Aufsetzen der Kolbenhubpipette geeignet).

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; sein Gehalt an oxidierbaren Stoffen muß die Einhaltung der Blindwerte nach Abschnitt 5.6 gewährleisten.

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

5.4.2 Schwefelsäure, silbersulfathaltig: 80 g Silbersulfat, Ag_2SO_4 , werden in 1 l Schwefelsäure (nach Abschnitt 5.4.1) gelöst. Die Lösung muß mindestens einen Tag vor Gebrauch angesetzt werden.

5.4.3 Quecksilbersulfat-Lösung: 200 g Quecksilbersulfat, HgSO_4 , werden mit 700 ml Wasser versetzt und etwa 15 Minuten gerührt. Diese Lösung wird nach Zugabe einer Mischung von 100 ml Wasser und 100 ml Schwefelsäure (nach Abschnitt 5.4.1) mit Wasser auf 1 l aufgefüllt. Die Lösung muß farblos bleiben.

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. Sie ist längere Zeit haltbar.

5.4.5 Ammonium Eisen(II)-sulfat-Lösung,
 $c((\text{NH}_4)_2 \text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 0,025 \text{ mol/l}$: 10 g Ammonium Eisen(II)-sulfat werden in etwa 500 ml Wasser gelöst. Die Lösung wird mit 20 ml Schwefelsäure (nach Abschnitt 5.4.1) versetzt und mit Wasser auf 1000 ml aufgefüllt. Der Titer der Lösung wird täglich bei Gebrauch bestimmt. Dazu werden 10 ml der Kaliumdichromat-Lösung (nach Abschnitt 5.4.4) mit Wasser auf etwa 100 ml verdünnt und mit 40 ml Schwefelsäure (nach Abschnitt 5.4.1) versetzt. Die Lösung wird nach Abkühlen und Zugabe von 2 Tropfen Ferroin-Indikator-Lösung (nach Abschnitt 5.4.6) mit der Ammonium Eisen(II)-sulfat-Lösung (nach Abschnitt 5.4.5) titriert, bis die Farbe von blaugrün nach rotbraun umschlägt.

Anmerkung: Andere gleichwertige Titrationsverfahren können angewandt werden, müssen aber bei der Angabe der Ergebnisse genannt werden.

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 Ammonium Eisen(II)-sulfat-Lösung (nach Abschnitt 5.4.5), in mol/l

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

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

f Äquivalenzfaktor (hier $f = 6$)

V_T Volumen der bei der Titration verbrauchten Ammonium Eisen(II)-sulfat-Lösung (nach Abschnitt 5.4.5), in ml

Es kann auch Ammonium Eisen(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, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, und 0,980 g Ammonium Eisen(II)-sulfat-Hexahydrat, $(\text{NH}_4)_2 \text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, werden in Wasser gelöst; die Lösung wird mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt; sie ist im Dunkeln aufbewahrt längere Zeit haltbar.

5.5 Vorbereitung

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