

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung
Summarische Wirkungs- und Stoffkenngroßen (Gruppe H)

Bestimmung des Chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB)
 im Bereich 5 bis 50 mg/l (H 44)

DIN
38 409
 Teil 44

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 of 5 to 50 mg/l (H 44)

Méthodes normalisées allemandes pour l'analyse des eaux, des eaux résiduaires et des boues; mesurages sommaires des effets et dosage des substances (groupe H); dosage de la demande chimique en oxygène (DCO) de 5 à 50 mg/l (H 44)

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.

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

1 Anwendungsbereich

Die Verfahren sind zur Untersuchung von schwach belasteten Wässern wie z. B. Grund-, Oberflächen- und Kühlwässern geeignet. Sie sind anwendbar auf gegebenenfalls vorbehandelte Wasserproben, deren Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB) zwischen 5 und 50 mg/l liegt. Überschreitet der CSB 50 mg/l, so wird dieser nach dem Verfahren DIN 38 409 Teil 41 bestimmt.

Anmerkung: Die Art der Probenvorbehandlung (z. B. Absetzen, Homogenisieren, Filtrieren) ist nicht Gegenstand dieser Norm; hierzu wird auf DIN 38 402 Teil 30 verwiesen; jedoch muß beachtet werden, daß die dort getroffenen Festlegungen für einen größeren Anwendungsbereich erarbeitet wurden.

Ist der Chlorid-Ionengehalt der Wasserprobe $\leq 0,3$ g/l, so ist die CSB-Bestimmung nach dem Verfahren H 44-1 (siehe Abschnitt 5) durchzuführen. Bei höheren Chlorid-Ionengehalten in der Wasserprobe ist das Verfahren H 44-2 (siehe Abschnitt 6) anzuwenden.

Eine Verdünnung der Probe ist nicht zulässig.

Fortsetzung Seite 2 bis 16

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

2 Zweck

Die Verfahren dienen dazu, eine annähernd quantitative Aussage über die 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.



(aus: DIN 38 409 Teil 41/12.80).

4 Grundlagen der Verfahren

Die Wasserprobe 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 $\leq 0,3 \text{ g/l}$, werden diese durch Quecksilber-Ionen in nahezu undissoziierter Form gebunden (Verfahren H 44-1). Sie würden sonst zum Teil unter Kaliumdichromat-Verbrauch zu elementarem Chlor oxidiert. Durch Zusatz von Cr(III)-Ionen kann der Quecksilbersalz-Zusatz minimiert werden.

Ist der Gehalt an Chlorid-Ionen in der Wasserprobe $> 0,3 \text{ g/l}$, so werden diese aus schwefelsaurer Lösung als Chlorwasserstoff in einen geschlossenen Dampfraum übergeführt und durch Natriumhydroxid auf Träger (Natronkalk) oder gleichwertige Mittel gebunden, bis ihre Konzentration in der Analysenprobe einen Wert $\leq 0,3 \text{ g/l}$ erreicht hat, so daß die Quecksilber-Maskierung wirksam wird (Verfahren H 44-2).

5 Verfahren bei einer Chlorid-Konzentration $\leq 0,3 \text{ g/l}$

5.1 Bezeichnung

Bezeichnung des Verfahrens zur Bestimmung des Chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) im Bereich 5 bis 50 mg/l (H 44) und einer Chlorid-Konzentration $\leq 0,3 \text{ g/l}$ (1):

Verfahren DIN 38 409 — H 44-1

5.2 Erfassungsbereich

Organische Verbindungen werden unter den gegebenen Reaktionsbedingungen weitgehend oxidiert. Ausgenommen sind Verbindungen mit bestimmten Strukturelementen, z.B. Pyridinring, quaternäre Stickstoff-Verbindungen, Ammonium-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.

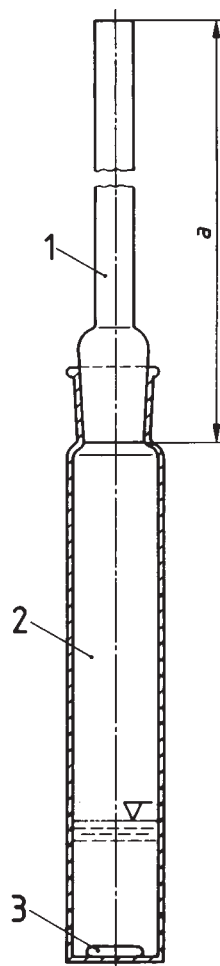
Durch die Reaktionsbedingungen wird die Oxidation des Chlorids minimiert, sie bleibt bei der Berechnung unberücksichtigt.

5.3 Geräte

- Rückflußeinrichtung, bestehend aus Reaktionsgefäß, Nennvolumen bis zu 250 ml, und Kühler mit Normschliff, z. B. nach Bild 1
- Heizthermostat, geeignet, um das Reaktionsgemisch innerhalb von 15 min ohne örtliche Überhitzung auf $(152 \pm 3)^\circ\text{C}$ zu bringen.

Anmerkung: Bei Verwendung von Heizthermostaten ist die Einhaltung der Temperaturtoleranz im Reaktionsgemisch in jedem Heizplatz sicherzustellen. Die Einhaltung der Temperaturtoleranz muß regelmäßig geprüft werden.

- Magnetrührer
- Magnetrührstab, PTFE-ummantelt, passend zu den Schliffgefäßen der Rückflußeinrichtung (zur Reinigung siehe Abschnitt 5.5)
- Temperaturmeßeinrichtung für den Temperaturbereich von 140 bis 160°C, z. B. Stockthermometer DIN 12781 — 1/-20/250-150
- Meßkolben, Nennvolumen 100 und 1000 ml, z. B. Meßkolben DIN 12664 —MS A 100
- Vollpipetten, Nennvolumen 0,5, 5, 10, 20 und 25 ml, z. B. Pipette DIN 12691 — VPAS 5 oder Dispenser, Nennvolumen 10 ml, z. B. nach DIN 12650 Teil 3 mit Glaszylinder und PTFE-Kolben
- Dispenser, Nennvolumen 50 ml, mit wählbarem Volumen, 40 ml z. B. nach DIN 12650 Teil 3
- Glasflasche mit Gewinde GL 45 × 4, nach DIN 168 Teil 1, Nennvolumen 1000 ml, (zum direkten Aufsetzen des Dispensers geeignet)
- Kolbenbürette, Nennvolumen 20 ml, z. B. nach DIN 12650 Teil 5
- Pinzette



- 1 Kühler, Länge a etwa 530 mm
- 2 zylindrisches Reaktionsgefäß; Länge etwa 220 mm, der Boden und der Durchmesser müssen der Form des Heizgerätes angepaßt sein
- 3 Magnetrührstab

Bild 1. Beispiel für ein Reaktionsgefäß mit Rückflußeinrichtung

5.4 Chemikalien

Die Reinheit der Chemikalien muß den Prüfvorschriften nach Abschnitt 5.7.2 entsprechen.

Der CSB des verwendeten Wassers muß vernachlässigbar klein sein (siehe Abschnitt 5.7.2).

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

5.4.2 Schwefelsäure, silbersulfathaltig

— 10 g Silbersulfat, Ag_2SO_4 , mit 35 ml Wasser (nach Abschnitt 5.4) unter portionsweiser Zugabe von 965 ml Schwefelsäure (nach Abschnitt 5.4.1) lösen.

Die Lösung muß mindestens einen Tag vor Gebrauch angesetzt werden.

5.4.3 Kaliumdichromat-Lösung, quecksilbersulfathaltig,
 $c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,005 \text{ mol/l}$

- 20 g Quecksilbersulfat, HgSO_4 , in 800 ml Wasser und 100 ml Schwefelsäure (nach Abschnitt 5.4.1) lösen.
- In der kalten Quecksilbersulfat-Lösung 1,471 g Kaliumdichromat, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, (2 h bei 105 °C getrocknet) unter Rühren auflösen und die Lösung mit Wasser auf 1000 ml auffüllen.

5.4.4 Kaliumdichromat-Lösung, $c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,005 \text{ mol/l}$

- 1,471 g Kaliumdichromat, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, (2 h bei 105 °C getrocknet) in Wasser lösen; die Lösung mit Wasser auf 1000 ml verdünnen.

5.4.5 Ammoniumeisen(II)-sulfat-Lösung,
 $c[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = 0,015 \text{ mol/l}$

- 6,0 g $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in Wasser lösen.
- Die Lösung mit 20 ml Schwefelsäure (nach Abschnitt 5.4.1) versetzen und nach Abkühlen auf Raumtemperatur mit Wasser auf 1000 ml auffüllen.
- Den Titer der Lösung täglich vor Gebrauch bestimmen:
- 10 ml der Kaliumdichromat-Lösung (nach Abschnitt 5.4.4) mit Wasser auf etwa 100 ml verdünnen und mit 20 ml Schwefelsäure (nach Abschnitt 5.4.1) versetzen.
- Die Lösung nach Abkühlen und Zugabe von 2 Tropfen Ferroin-Indikator-Lösung (nach Abschnitt 5.4.6) mit der Ammoniumeisen(II)-sulfat-Lösung (nach Abschnitt 5.4.5) titrieren, wie in Abschnitt 5.6 beschrieben.

Die Stoffmengenkonzentration dieser Lösung wird nach Gleichung (1) berechnet:

$$c = \frac{V_v \cdot c_D \cdot f}{V_T} \quad (1)$$

Hierin bedeuten:

- c Stoffmengenkonzentration der Ammoniumeisen(II)-sulfat-Lösung, in mol/l
- V_v vorgelegtes Volumen der Kaliumdichromat-Lösung, in ml (hier $V_v = 10 \text{ ml}$)
- c_D Stoffmengenkonzentration der vorgelegten Kaliumdichromat-Lösung, in mol/l (hier $c_D = 0,005 \text{ mol/l}$)
- f Äquivalenzfaktor (hier $f = 6$)
- V_T Volumen der bei der Titration verbrauchten Ammoniumeisen(II)-sulfat-Lösung, in ml

5.4.6 Ferroin-Indikatorlösung

- 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 Ammoniumeisen(II)-sulfat-Hexahydrat $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, in Wasser lösen; die Lösung mit Wasser auf 100 ml auffüllen.

Sie ist, im Dunkeln aufbewahrt, längere Zeit haltbar.