

	Wasserbeschaffenheit Bestimmung des chemischen Sauerstoffbedarfs (ST-CSB) Küvettest (ISO 15705:2002)	DIN ISO 15705
--	---	--------------------------------

ICS 13.060.50

Water quality — Determination of the chemical oxygen demand index (ST-COD) —
Small-scale sealed tube method (ISO 15705:2002)

Qualité de l'eau — Détermination de l'indice de demande chimique en oxygène (ST-DCO) —
Méthode à petite échelle en tube fermé (ISO 15705:2002)

Die Internationale Norm ISO 15705:2002 „Water quality — Determination of the chemical oxygen demand index (ST-COD) — Small-scale sealed tube method“ ist unverändert in diese Deutsche Norm übernommen worden.

Diese Norm ist Bestandteil der Reihe

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung

Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen — (Gruppe H)

und beschreibt das Verfahren

Bestimmung des chemischen Sauerstoffbedarfs (ST-CSB) — Küvettest (H 45).

Fortsetzung Seite 2 bis 23

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

Nationales Vorwort

Diese Norm wurde unter Beteiligung deutscher Fachleute aus dem Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN und der Wasserchemischen Gesellschaft — eine Fachgruppe in der Gesellschaft Deutscher Chemiker — im ISO/TC 147 „Water quality“ ausgearbeitet.

Es ist erforderlich, bei den Untersuchungen nach dieser Norm Fachleute oder Facheinrichtungen einzuschalten und bestehende Sicherheitsvorschriften zu beachten.

Bei Anwendung der Norm ist im Einzelfall je nach Aufgabenstellung zu prüfen, ob und inwieweit die Festlegung von zusätzlichen Randbedingungen erforderlich ist. Die als DIN-Normen veröffentlichten Einheitsverfahren sind beim Beuth Verlag GmbH einzeln oder zusammengefasst erhältlich. Außerdem werden die genormten Einheitsverfahren in der Loseblatt-Sammlung „Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung“ gemeinsam vom Beuth Verlag GmbH und dem Wiley-VCH Verlag publiziert.

Alle für die Abwasserverordnung (AbwV) — enthalten in der neuen Verordnung zu § 7a des Gesetzes zur Ordnung des Wasserhaushaltes (WHG) über „Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer und zur Anpassung des Abwasserabgabengesetzes“ — relevanten Einheitsverfahren sind zusammen mit der AbwV und dem WHG und allen noch fortgeltenden Abwasserverwaltungsvorschriften als Loseblattsammlung „Analyseverfahren in der Abwasserverordnung — Rechtsvorschriften und Normen“ mit dem Ergänzungsband 1 (DIN-Normen) und dem Ergänzungsband 2 (DIN-EN- und DIN-EN-ISO-Normen) herausgegeben worden.

Normen oder Norm-Entwürfe mit dem Gruppentitel „Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung“ sind in folgende Gebiete (Haupttitel) aufgeteilt:

Allgemeine Angaben (Gruppe A)	(DIN 38402)
Sensorische Verfahren (Gruppe B)	(DIN 38403)
Physikalische und physikalisch-chemische Kenngrößen (Gruppe C)	(DIN 38404)
Anionen (Gruppe D)	(DIN 38405)
Kationen (Gruppe E)	(DIN 38406)
Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F)	(DIN 38407)
Gasförmige Bestandteile (Gruppe G)	(DIN 38408)
Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H)	(DIN 38409)
Biologisch-ökologische Gewässeruntersuchung (Gruppe M)	(DIN 38410)
Mikrobiologische Verfahren (Gruppe K)	(DIN 38411)
Testverfahren mit Wasserorganismen (Gruppe L)	(DIN 38412)
Einzelkomponenten (Gruppe P)	(DIN 38413)
Schlamm und Sedimente (Gruppe S)	(DIN 38414)
Suborganismische Testverfahren (Gruppe T)	(DIN 38415)

Außer den in der Reihe DIN 38402 bis DIN 38415 genormten Untersuchungsverfahren liegen eine Reihe Europäischer und Internationaler Normen als DIN-EN-, DIN-EN-ISO- und DIN-ISO-Normen vor, die ebenfalls Bestandteil der „Deutschen Einheitsverfahren“ sind.

Über die bisher erschienenen Teile dieser Normen gibt die Geschäftsstelle des Normenausschusses Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Telefon (030) 26 01 – 24 48, oder der Beuth Verlag GmbH, 10772 Berlin (Hausanschrift: Burggrafenstr. 6, 10787 Berlin), Auskunft.

Für die in Abschnitt 2 zitierten Internationalen Normen wird im Folgenden auf die entsprechenden Deutschen Normen hingewiesen.

ISO 3696 siehe DIN ISO 3696

ISO 5667-3 siehe DIN EN ISO 5667-3

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN EN ISO 5667-3, *Wasserbeschaffenheit — Probenahme — Teil 3: Anleitung zur Konservierung und Handhabung von Proben (ISO 5667-3:1994); Deutsche Fassung EN ISO 5667-3:1995.*

DIN ISO 3696, *Wasser für analytische Zwecke — Anforderungen und Prüfungen; Identisch mit ISO 3696:1987.*

Deutsche Übersetzung

Wasserbeschaffenheit

Bestimmung des chemischen Sauerstoffbedarfs (ST-CSB)

Küvettentest

Inhalt

Seite

Vorwort	5
Einleitung	5
1 Anwendungsbereich	6
2 Normative Verweisungen	6
3 Begriffe	6
4 Grundlage des Verfahrens	7
5 Störungen	7
6 Reagenzien	7
7 Geräte	10
8 Probenahme und Konservierung	11
9 Vorbereitung der Küvetten und Geräteaufbau	11
10 Analysenverfahren für die Probenmessung	12
11 Berechnung der Ergebnisse	13
12 Angabe der Ergebnisse	14
13 Analysenbericht	14
14 Verfahrenskenndaten	14
Anhang A (informativ) Vergleich zwischen dem CSB-Verfahren nach ISO 6060 und dem in dieser Internationalen Norm beschriebenen Verfahren	15
Anhang B (informativ) Risiken	16
Anhang C (informativ) Information zur Verwendung handelsüblicher ST-CSB-Testkits mit photometrischer Detektion	17
Anhang D (informativ) Geschlossener Küvettentest für das photometrische Verfahren im niedrigen Bereich (bis 150 mg/l)	18
Anhang E (informativ) Miniaturisiertes titrimetrisches Verfahren im niedrigen Bereich (bis 150 mg/l)	19
Anhang F (informativ) Screening-Test zur Identifizierung von Proben mit hohen Konzentrationen	20
Anhang G (informativ) Verfahrenskenndaten	21
Literaturhinweise	23

Vorwort

Die ISO (Internationale Organisation für Normung) ist die weltweite Vereinigung nationaler Normungsinstitute (ISO-Mitglieds Körperschaften). Die Erarbeitung Internationaler Normen obliegt den Technischen Komitees der ISO. Jede Mitglieds Körperschaft, die sich für ein Thema interessiert, für das ein Technisches Komitee eingesetzt wurde, ist berechtigt, in diesem Komitee mitzuarbeiten. Internationale (staatliche und nichtstaatliche) Organisationen, die mit der ISO in Verbindung stehen, sind an den Arbeiten ebenfalls beteiligt. Die ISO arbeitet bei allen Angelegenheiten der elektrotechnischen Normung eng mit der Internationalen Elektrotechnischen Kommission (IEC) zusammen.

Internationale Normen werden nach den ISO/IEC-Direktiven, Teil 3 erstellt.

Die von den Technischen Komitees verabschiedeten internationalen Norm-Entwürfe werden den Mitglieds Körperschaften zur Abstimmung vorgelegt. Die Veröffentlichung als Internationale Norm erfordert Zustimmung von mindestens 75 % der abstimmenden Mitglieds Körperschaften.

Die Internationale Norm ISO 15705 wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 147 „Wasserbeschaffenheit“, Unterkomitee SC 2 „Physikalische, chemische, biochemische Verfahren“ ausgearbeitet.

Einleitung

Der chemische Sauerstoffbedarf, ST-CSB-Wert (**ST** = small scale sealed tube), eines Wassers, bestimmt nach diesem Dichromatverfahren, kann als ein Schätzwert des theoretischen Sauerstoffbedarfs, d. h. der Menge verbrauchten Sauerstoffs für eine vollständige chemische Oxidation der im Wasser enthaltenen organischen Verbindungen, betrachtet werden. Das Ausmaß, bis zu dem der hier bestimmte Wert sich dem theoretischen Wert annähert, hängt von der Vollständigkeit der Oxidation ab. Der ST-CSB-Test ist empirisch, und die Effekte, die oxidierende oder reduzierende Stoffe verursachen, gehen in das Testergebnis ein. Unter Testbedingungen werden viele organische Verbindungen und die meisten reduzierenden anorganischen Verbindungen zu 90 % bis 100 % oxidiert. Für Wasser, die diese Verbindungen enthalten, wie kommunales Abwasser, Industrieabwasser oder andere belastete Wässer, ist der ST-CSB ein realistisches Maß des theoretischen Sauerstoffbedarfs. Für andere Wässer, die große Mengen schwer oxidierbare Stoffe enthalten, wie stickstoffhaltige oder heterocyclische Verbindungen (z. B. Pyridin, aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe), ist der ST-CSB nur ein dürftiges Maß für die theoretischen Sauerstoffbedarf. Dies kann bei wenigen Industrieabwässern der Fall sein.

Folglich hängt die Signifikanz des ST-CSB-Werts von der Zusammensetzung des untersuchten Wassers ab. Dies sollte berücksichtigt werden, wenn Ergebnisse nach diesem Verfahren interpretiert werden.

Untersuchungen haben ergeben, dass eine gute Übereinstimmung zwischen den nach ISO 6060 und nach diesem Verfahren erhaltenen Werten herrscht. Jedoch kann nicht angenommen werden, dass dieses Verfahren ohne Prüfung in allen Fällen Ergebnisse liefert, die mit denen nach ISO 6060 vergleichbar sind, vor allem dann, wenn die Gewinnung einer repräsentativen 2-ml-Probe schwierig ist (z. B. Proben mit einem hohen Gehalt an suspendierten Feststoffen).

WARNUNG — Anwender dieser Norm sollten mit der üblichen Laborpraxis vertraut sein. Diese Norm gibt nicht vor, alle unter Umständen mit der Anwendung des Verfahrens verbundenen Sicherheitsaspekte anzusprechen. Es liegt in der Verantwortung des Anwenders, angemessene Sicherheits- und Schutzmaßnahmen zu treffen und sicherzustellen, dass diese mit nationalen Festlegungen übereinstimmen.

1 Anwendungsbereich

Diese Internationale Norm legt ein Verfahren zur Bestimmung des chemischen Sauerstoffbedarfs (ST-CSB) als Küvettentest fest. Das Verfahren ist empirisch und anwendbar auf Wasserproben jeder Art; dies schließt Abwasser mit ein.

Das Verfahren wird auf unverdünnte Proben angewendet, deren ST-CSB-Gehalt bis zu 1 000 mg/l und die Chloridkonzentration $\leq 1\,000$ mg/l beträgt. Proben mit höheren ST-CSB-Werten werden vor der Analyse verdünnt. Für Proben mit geringerem CSB führt dies zu einer Verringerung der Messgenauigkeit. Die Bestimmungsgrenze wird ebenfalls herabgesenkt.

Proben mit einer hohen Chloridkonzentration sollten auf Chloridkonzentrationen von etwa 1 000 mg/l oder weniger vorverdünnt werden.

Nach diesem Verfahren werden nahezu alle organischen Verbindungen sowie die meisten anorganischen reduzierenden Verbindungen oxidiert. Die Nachweisgrenze beträgt (das 4,65fache der Standardabweichung einer Blindprobe oder eines sehr niedrigen Standards) für das photometrische Verfahren 6 mg/l bei 600 nm und für das titrimetrische Verfahren 15 mg/l, wie von einem Labor berichtet wurde, das das photometrische und das titrimetrische Verfahren unter Verwendung von kommerziell erhältlichen Testkits im Bereich bis 1 000 mg/l verglichen hat.

Das titrimetrische Verfahren wird auf gefärbte oder nach dem Aufschluss noch trübe Proben angewendet.

ANMERKUNG Ein Vergleich zwischen dem Gesamtverfahren (ISO 6060) und dem in dieser Internationalen Norm beschriebenen Verfahren ist in Anhang A wiedergegeben. Warnhinweise enthält Anhang B. Information über im Handel erhältliche Testkits siehe Anhang C. Das Verfahren kann auch für einen eingeschränkten Bereich angewendet werden (siehe Anhang D und Anhang E). Zur Prüfung der Chloridkonzentration siehe Anhang F.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden normativen Dokumente enthalten Festlegungen, die durch Verweisung in diesem Text Bestandteil dieser Internationalen Norm sind. Bei datierten Verweisungen gelten spätere Änderungen oder Überarbeitungen dieser Publikationen nicht. Anwender dieser Internationalen Norm werden jedoch gebeten, die Möglichkeit zu prüfen, die jeweils neuesten Ausgaben der nachfolgend angegebenen normativen Dokumente anzuwenden. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen normativen Dokuments. Mitglieder von ISO und IEC führen Verzeichnisse der gültigen Internationalen Normen.

ISO 3696:1987, *Water for analytical laboratory use — Specification and test methods*.

ISO 5667-3:1994, *Water quality — Sampling — Part 3: Guidance on the preservation and handling of samples*.

3 Begriffe

Für die Anwendung dieser Internationalen Norm gelten die folgenden Begriffe.

3.1

chemischer Sauerstoffbedarf

ST-CSB

Massenkonzentration an Sauerstoff, die der Menge Dichromat äquivalent ist, die von in der Wasserprobe enthaltenen gelösten und suspendierten Stoffen verbraucht wird, wenn die Wasserprobe unter den in dieser Internationalen Norm beschriebenen Bedingungen behandelt wird

ANMERKUNG 1 Aus ISO 6060 übernommen.

ANMERKUNG 2 1,0 mol Dichromat ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) entspricht 3,0 mol Sauerstoff [O].

4 Grundlage des Verfahrens

4.1 Die Proben werden unter festgelegten Bedingungen mit Schwefelsäure und Kaliumdichromat in Gegenwart von Silbersulfat und Quecksilber(II)-sulfat aufgeschlossen. Silber wirkt als Katalysator, um refraktäre organische Verbindungen zu oxidieren. Quecksilber vermindert die Störung in Gegenwart von Chlorid-Ionen. Die Menge an Dichromat, die für die Oxidation der Probe verbraucht wird, wird durch Messung der entstandenen Chrom(III)-Ionen bei einer Wellenlänge von $600 \text{ nm} \pm 20 \text{ nm}$ für eine Massenkonzentration bis $1\,000 \text{ mg/l}$ bestimmt. Die Extinktion wird in dem Aufschlussröhrchen gemessen, das als Küvette dient; der Wert wird in einen ST-CSB-Wert umgerechnet.

4.2 Für einen kleineren Kalibrierbereich bis zu 150 mg/l kann alternativ bei einer Wellenlänge von $440 \text{ nm} \pm 20 \text{ nm}$ gemessen werden (siehe Anhang D und Anhang E). Für einen weit kleineren Kalibrierbereich bis 50 mg/l kann alternativ bei einer Wellenlänge von $348 \text{ nm} \pm 15 \text{ nm}$ gemessen werden. Bei 348 nm und 440 nm wird die Extinktion der verbliebenen Chrom(VI)-Ionen gemessen.

4.3 Für trübe und atypisch gefärbte aufgeschlossene Proben wird die Titration mit einer standardisierten Ammonium Eisen(II)-sulfat-Lösung vorgenommen.

5 Störungen

5.1 Hohe Chloridkonzentrationen verursachen wegen der Oxidation von Chlorid zu Chlor Überbefunde. Durch die Anwesenheit von Quecksilber(II)-sulfat wird die Störung durch Chlorid vermindert, jedoch nicht vollständig beseitigt. Das Quecksilbersulfat bindet Chlorid-Ionen in Form eines löslichen Chloromercurat(II)-Komplexes.

5.2 Mangan kann bei Verwendung der photometrischen Bestimmung bei 600 nm zu Überbefunden führen. Mittels eines 0 mg/l bis $1\,000 \text{ mg/l}$ kommerziell erhältlichen Testkits ergab eine Parallelmessung einer 500-mg/l -Mangan-Lösung (als Sulfat) ST-CSB-Werte von $1\,080 \text{ mg/l}$ und $1\,086 \text{ mg/l}$. Eine 50-mg/l -Mangan-Lösung ergab ST-CSB-Werte von 121 mg/l und 121 mg/l . Dieser Effekt ist viel geringer bei Testkits mit niedrigerem Bereich (0 mg/l bis 150 mg/l) als bei denen mit einer Wellenlänge von 440 nm arbeitenden Testkits (5.1). Bei dieser Wellenlänge drückte sich die Störung als Minderbefunde aus. Für einen 0 mg/l bis 150 mg/l kommerziell erhältlichen Testkit ergab eine Parallelmessung einer 500-mg/l -Mangan-Lösung (als Sulfat) ST-CSB-Werte von -7 mg/l und -8 mg/l . Siehe auch ANMERKUNG in C.6.

5.3 Viele aromatische Kohlenwasserstoffe sowie Pyridin werden nicht nennenswert oxidiert. Einige flüchtige organische Substanzen können sich der Oxidation entziehen.

5.4 Ammonium-Ionen werden nicht oxidiert (organische Stickstoffverbindungen werden zumeist in Ammonium-Ionen überführt).

6 Reagenzien

6.1 Wasser

Wasser muss den Anforderungen nach ISO 3696:1987, Qualität 3 entsprechen.

6.2 ST-CSB Küvetten

Soweit möglich, wird empfohlen, handelsübliche vorbereitete ST-CSB-Testkits zu verwenden. Dies minimiert die Handhabung toxischer Chemikalien durch das Laborpersonal. Es können Küvetten für verschiedene Arbeitsbereiche bezogen werden (z. B. bis zu 50 mg/l , 160 mg/l , $1\,000 \text{ mg/l}$ oder $1\,500 \text{ mg/l}$). Können Küvetten nicht im Handel bezogen werden, diese wie in 6.7 beschrieben für einen Arbeitsbereich bis $1\,000 \text{ mg/l}$ herstellen. In diesem Fall muss der Anwender sicherstellen, dass die Wiederholbarkeit der optischen Transmission in den Küvetten gegeben ist, oder der Inhalt muss nach dem Aufschluss in eine Glasküvette mit einer optischen Weglänge von 10 mm überführt werden.

Der ST-CSB-Konzentrationsbereich kommerziell erhältlicher Küvetten wird vom Hersteller angegeben und darf nicht überschritten werden. Wenn dies der Fall ist, sollte die Probe entsprechend für den festgelegten Konzentrationsbereich verdünnt werden.