

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung

Anionen (Gruppe D)Photometrische Bestimmung von Chrom(VI)
mittels 1,5-Diphenylcarbazid (D 24)**DIN**
38 405
Teil 24

German standard methods for the examination of water, waste water and sludge; anions (group D); photometric determination of chromium (VI) using 1,5-diphenyl carbazide (D 24)

Méthodes normalisées allemandes pour l'analyse des eaux, des eaux résiduaires et des boues; anions (groupe D); dosage spectrométrique du chrome (VI) au 1,5-diphényle carbazide (D 24)

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

Das Verfahren ist geeignet zur Bestimmung von Chrom(VI) in natürlichen Wässern und Abwässern in Massenkonzentrationen von 0,05 mg/l bis 3 mg/l. Dabei muß alles Chrom(VI) gelöst vorliegen, was in der Regel der Fall ist. In Gegenwart von Blei-, Barium- und Silberionen jedoch können schwerlösliche Chromate ausfallen. Das darin enthaltene Chrom(VI) wird nicht miterfaßt.

2 Grundlage des Verfahrens

Chrom(VI) oxidiert 1,5-Diphenylcarbazid zu 1,5-Diphenylcarbazon, welches mit Chrom einen rotviolett gefärbten Komplex bildet. Die Extinktion des Farbstoffes steht in linearer Beziehung zur Chrom(VI)-Konzentration und wird bei 550 nm gemessen.

Chrom(III) und andere störende Metalle werden vor der Chrom(VI)-Bestimmung aus phosphatgepufferter Lösung unter Zusatz von Aluminiumsulfat gefällt und abfiltriert. Wertigkeitsänderungen des Chroms durch oxidierende oder reduzierende Wasserinhaltsstoffe werden durch die folgenden Vorbehandlungsschritte vermieden:

Oxidierende Stoffe werden durch Zugabe von Sulfit in die neutralisierte Wasserprobe reduziert, wobei Chrom(VI) nicht reagiert. Überschüssiges Sulfit sowie stark reduzierende Stoffe werden anschließend mit Hypochlorit oxidiert. Der Hypochlorit-Überschuß, sowie aus Ammonium-Stickstoff gebildete störende Chloramine werden durch Zugabe von Natriumchlorid nach Ansäuern zu Chlor umgesetzt, welches durch Ausblasen mit Luft entfernt wird.

Bei sehr gering verunreinigten Wässern, z. B. natürlichen Wässern, gut gereinigten Abläufen biologischer Kläranlagen oder ähnlichen Wasserproben, kann die Vorbehandlung mit Hypochlorit in der Regel entfallen.

Fortsetzung Seite 2 bis 10

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

3 Störungen

Trotz der beschriebenen Vorbehandlung der Proben nach den Abschnitten 7.2 und 8.2 kann es bei einigen Abwasserarten zu einer langsamen Reduktion von Chrom(VI) kommen. Insbesondere können bei Deponiesickerwässern, häuslichen Rohabwässern und bestimmten Chemieabwässern schon nach wenigen Stunden Chrom(VI)-Verluste auftreten. Derartige Proben sind möglichst bald nach der Entnahme zu untersuchen.

Nitrit stört in Konzentrationen > 20 mg/l die Bildung des Farbstoffes.

Neben Ammonium-Stickstoff, der im untersuchten Bereich bis 500 mg/l nicht stört, können auch Aminverbindungen durch Hypochlorit Chloramine bilden, die nicht in allen Fällen durch Natriumchlorid-Zugabe zersetzt werden. Störungen durch Chloramine zeigen sich gewöhnlich durch eine Gelb- oder Braunfärbung der Probe bei der Farbreaktion mit Diphenylcarbazid.

4 Bezeichnung

Bezeichnung des Verfahrens zur photometrischen Bestimmung von Chrom(VI) mittels 1,5-Diphenylcarbazid (D 24):

Verfahren DIN 38 405 – D 24

5 Geräte

- Spektralphotometer oder Filterphotometer
- Küvetten, Schichtdicken 1 cm und 5 cm, z. B. nach DIN 58 963 Teil 2
- pH-Meßgerät mit Glaselektrode, z. B. nach DIN 19 263
- Meßpipetten, Nennvolumen 2 ml und 5 ml, z. B. Pipette DIN 12 695 – M PAT 2 – 002
- Vollpipetten, Nennvolumen 50 ml, z. B. Pipette DIN 12 691 – VPAS 50
- Meßzylinder, Nennvolumen 250 ml, z. B. Meßzylinder DIN 12 680 – ME 250
- Meßkolben, Nennvolumen 100 ml und 1000 ml, z. B. Meßkolben DIN 12 664 – MS A 100
- Gaseinleitungsrohr
- Gasdurchflußmeßgerät
- Membranfiltrationseinrichtung mit Filtern, Porenweite $0,2 \mu\text{m}$

6 Chemikalien

Als Chemikalien werden, wenn nicht anders vermerkt, solche des Reinheitsgrades „zur Analyse“, als Wasser wird bidestilliertes oder Wasser gleichen Reinheitsgrades verwendet.

6.1 Phosphat-Pufferlösung, $\text{pH} = 9,0 \pm 0,2$

- 456 g Dikaliumhydrogenphosphat, $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, in 1000 ml Wasser lösen.
- pH-Wert prüfen und, falls erforderlich, einstellen.

6.2 Natriumhydroxid-Lösung

- 20 g Natriumhydroxid, NaOH, in 100 ml Wasser lösen.

6.3 Phosphorsäure-Lösung 1

- 10 ml o-Phosphorsäure, $\rho = 1,71$ g/ml, mit Wasser auf 100 ml verdünnen.

6.4 Phosphorsäure-Lösung 2

- 700 ml o-Phosphorsäure, $\rho = 1,71$ g/ml, mit Wasser auf 1000 ml verdünnen.

6.5 Aluminiumsulfat-Lösung

- 247 g Aluminiumsulfat-18-hydrat, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$, in 1000 ml Wasser lösen.

6.6 Sulfit-Lösung

- 11,8 g Natriumsulfit, Na_2SO_3 , in Wasser lösen, mit Wasser auf 100 ml auffüllen. Die Lösung ist 1 Woche haltbar.

6.7 Sulfit-Testpapier**6.8 Diphenylcarbazid-Lösung**

- 1 g 1,5-Diphenylcarbazid, $\text{CO}(\text{NHNHC}_6\text{H}_5)_2$ (DPC), in 100 ml Aceton, $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, lösen und mit einem Tropfen Eisessig, CH_3COOH , ansäuern.
 - Die Lösung in eine braune Glasflasche abfüllen.
- Sie ist im Kühlschrank bei 4 °C zwei Wochen haltbar.

6.9 Natriumhypochlorit-Lösung

- 70 ml Natriumhypochlorit-Lösung, NaOCl, (etwa 150 g/l Cl_2), mit Wasser auf 1000 ml verdünnen.
 - Die Lösung in eine braune Glasflasche abfüllen.
- Sie ist im Kühlschrank bei 4 °C eine Woche haltbar.

6.10 Kaliumiodid-Stärke-Papier**6.11 Chrom(VI)-Stammlösung**

- 2829 mg Kaliumdichromat, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, in einem Meßkolben, Nennvolumen 1000 ml, in Wasser lösen und mit Wasser bis zur Marke auffüllen.
- 1 ml dieser Lösung enthält 1 mg Chrom.

6.12 Chrom(VI)-Standardlösung

- 5 ml Chrom(VI)-Stammlösung in einen Meßkolben, Nennvolumen 1000 ml, pipettieren und mit Wasser auf 1000 ml verdünnen.
- 1 ml dieser Lösung enthält 5 μg Chrom.

6.13 Natriumchlorid, NaCl