

## **Bekanntmachungen von Departementen und anderen Verwaltungsstellen des Bundes**

**Änderungen im diplomatischen Korps vom 30. April bis 6. Mai 1969**

### *Aufnahme der dienstlichen Tätigkeit*

#### *Grossbritannien*

Herr Arthur Seamer Crick, Attaché.

#### *Vietnam*

Herr Mai Viet Triet, Zweiter Sekretär.

### *Beendigung der dienstlichen Tätigkeit*

#### *Bundesrepublik Deutschland*

Frau Claire Schild, Attaché (Presseangelegenheiten).

#### *Grossbritannien*

Herr Bertram Arthur James, Attaché.

#### *USSR*

Herr Nikolai I. Krestov, Botschaftsrat.

Herr Vladimir N. Novikov, Handelsvertreter.

### **Änderungen bei den ausländischen konsularischen Posten in der Schweiz**

Das Generalkonsulat von Uruguay in Genf ist in ein Konsulat umgewandelt worden.

# Richtlinien für die Probenahme und die Normung von Wasseruntersuchungsmethoden

(Vom 16. Mai 1969)

## I. Teil

*Das Eidgenössische Departement des Innern,*

gestützt auf Artikel 4 der Vollziehungsverordnung vom 28. Dezember 1956<sup>1)</sup> zum Bundesgesetz vom 16. März 1955 über den Schutz der Gewässer gegen Verunreinigung,

*erlässt*

die nachstehenden Richtlinien (I. Teil) für die Probenahme und die Normung von Wasseruntersuchungsmethoden:

### 1. Temperatur

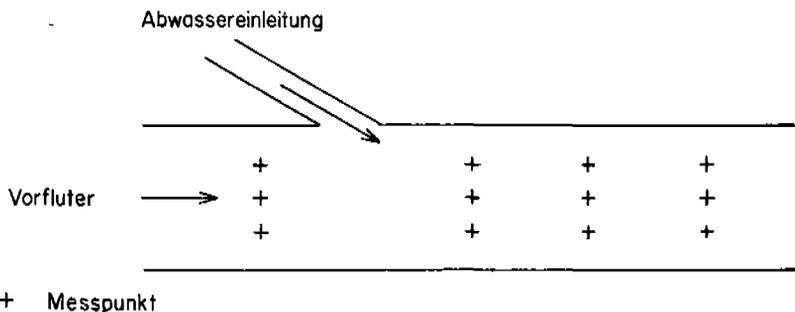
Die Temperatur *des Abwassers* ist vor dessen Einmündung in den Vorfluter festzustellen.

Durch Temperaturmessungen im Vorfluter oberhalb und unterhalb der Abwassereinleitungsstelle soll die Erwärmung des Gewässers genau ermittelt werden.

Eine in allen Fällen anwendbare Vorschrift lässt sich nicht aufstellen. Die Ausführung der Messung hat sich nach den örtlichen Gegebenheiten zu richten. Im Normalfall ist die Temperatur vor und nach der Abwassereinleitungsstelle in Längs- bzw. Querprofilen zu bestimmen. Bei wenig tiefen Gewässern kann man sich unter Umständen mit jeweils einer Temperaturmessung knapp

<sup>1)</sup> AS 1956 1539

unter der Wasseroberfläche begnügen. Bei tieferen Vorflutern ist auf Grund der möglichen Abwassereinschichtung für jeden knapp unter der Wasseroberfläche festgelegten Messpunkt auch ein Tiefenprofil aufzunehmen.



Beispiel für die Anordnung der Längs- bzw. Querprofile

Bei Messungen der Wassertemperatur knapp unter der Wasseroberfläche sind je nach Fragestellung auf 0,1 °C oder 0,5 °C eingeteilte Thermometer zu verwenden. Bei der Temperaturablesung darf das Thermometer nicht aus dem Wasser herausgezogen werden.

Für Messungen in grösseren Tiefen werden Kippthermometer oder elektrische Temperatursonden eingesetzt. Die Messung richtet sich nach der vom Hersteller gegebenen Spezialvorschrift.

Angabe der Resultate: je nach Fragestellung auf 0,1 °C oder 0,5 °C unter genauer Angabe des Messorts.

Unter bestimmten Umständen können durch eine Mischungsrechnung die Temperaturmessungen ergänzt oder teilweise ersetzt werden.

#### Anhang: Berechnung von Mischtemperaturen

$$t_E = \frac{V_A (t_A - t_V)}{V_V + V_A}$$

$V_V$  = Abflussmenge des Vorfluters (l/s oder m<sup>3</sup>/s)

$t_V$  = Temperatur des Vorfluters (°C)

$V_A$  = Abwassermenge (l/s oder m<sup>3</sup>/s)

$t_A$  = Temperatur des Abwassers (°C)

$t_M$  = Temperatur des Vorfluters nach vollständiger Vermischung

$t_E$  = Temperaturerhöhung des Vorfluters =  $t_M - t_V$

Beispiel:

$V_V = 30 \text{ l/s}$ ,  $t_V = 10 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $V_A = 10 \text{ l/s}$ ,  $t_A = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ,

$$t_E = \frac{10(20-10)}{30+10} = 100/40 = \underline{2,5}$$

#### 4. Durchsichtigkeit (Schriftprobe)

Prinzip

Die Bestimmung der Durchsichtigkeit erfolgt mit einer Schriftprobe, wodurch ein zahlenmässiger Ausdruck für die Trübung des Wassers ermöglicht wird.

Spezielle Geräte

Durchsichtigkeitszylinder: Ein 60 cm hoher Glaszylinder mit 25 mm lichter Weite muss eine Teilung in Zentimeter aufweisen und mit einem Abflussstutzen über dem Boden versehen sein. Der Boden des Zylinders muss aus möglichst planem, farblosem Glase bestehen. Der Durchsichtigkeitszylinder wird mit Stativ und Klammer festgehalten.

Schriftprobe: Muster der grossen Buchstaben der «12 Punkt Normale Grotesk.» (Entspricht praktisch der deutschen Normschrift DIN 3,5). Jede Buchdruckerei ist in der Lage, ein Schriftmuster zu liefern.

Schriftprobe:

ABCDEFGHIJKLMNPO

Ausführung

Der Boden des Durchsichtigkeitszylinders muss 2 cm über der Schriftprobe stehen. Die Ablesung erfolgt unmittelbar nach der Probenahme, nach Möglichkeit bei hellem diffusem Tageslicht, andernfalls bei diffusem künstlichem Licht. Die durchmischte Probe wird in den Durchsichtigkeitszylinder gefüllt und solange ablaufen gelassen, bis die Schrift eindeutig lesbar wird, dann wird der Wasserstand abgelesen. Die Bestimmung wird rasch durchgeführt, um das Sedimentieren von Schwebestoffen während derselben möglichst zu vermeiden.

Angabe der Resultate

Angabe des Wasserstandes im Durchsichtigkeitszylinder in Zentimetern, sowie der Schriftprobe.

Literatur

*Ohlmüller-Spitta*: Untersuchung und Beurteilung des Wassers und Abwassers. 5. Aufl., S. 2, Berlin: Verlag J. Springer 1931.

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung. 3. Aufl., C 2. Weinheim/Bergstr.: Verlag Chemie GmbH 1960.

## 6. Salzgehalt

Es gibt keine allgemein anwendbare Analysen-Methode zur Erfassung des Salzgehaltes des Abwassers, der weder auf Bauwerke noch auf ober- und unterirdische Gewässer schädigende Einflüsse zeigt.

Für die Schädlichkeitsbewertung der im Abwasser vorhandenen Salze sind die Konzentration und in der Regel auch die Einwirkungszeit, die Temperatur, der pH-Wert, der Sauerstoffgehalt, die Möglichkeit zur chemischen Reaktion mit anderen Abwasserbestandteilen und zu biochemischen Zersetzungs Vorgängen, die Anwesenheit von Netzmitteln oder von Korrosionsinhibitoren, die erhöhte oder verminderte Schädlichkeitswirkung durch die Kombination verschiedener schädlicher Stoffe usw. von Bedeutung.

Für sorgfältige Abklärungen muss dementsprechend die Schädlichkeit anhand von möglichst wirklichkeitsnahen und den Zeitfaktor berücksichtigenden Versuchen im Laboratorium und im halbtechnischen Massstab empirisch festgestellt werden. Die Versuchsdurchführung und die Interpretation der Ergebnisse setzen indessen einerseits gründliche Kenntnisse in der Werkstoffkunde und besonders den Überblick über die in der Abwassertechnik und beim Wasserbau gebräuchlichen metallischen, nichtmetallischen anorganischen sowie organischen Werkstoffe und andererseits biologisch-limnologische Erfahrungen voraus. Es wird deshalb empfohlen, zur Klärung von Fragen, die den Salzgehalt des Abwassers betreffen, Rat bei den einschlägigen Untersuchungs- und Beratungsstellen zu holen. Beispielsweise nehmen die EMPA und die EAWAG als mit der Eidgenössischen Technischen Hochschule verbundene Anstalten entsprechende Forschungs-, Prüfungs- und Beratungsaufträge entgegen. Die erstere befasst sich mit den die Aggressivität des Abwassers berührenden Problemen, die zweite mit der limnologisch-biologischen Schädlichkeitsbewertung.

### Literatur

Folgende Übersichtswerke vermitteln eine erste Orientierung über das Verhalten von Werkstoffen oder tierischen und pflanzlichen Lebewesen gegenüber Salzen:

*Ullmanns* Enzyklopädie der technischen Chemie. 3. Aufl., Bd. I, Chem. Apparatebau und Verfahrenstechnik. München-Berlin: Urban-Schwarzenberg 1951.

*Meinck, F., H. Stoff* u. *H. Kohlschütter*: Industrie-Abwässer. 3. Auflage, Stuttgart: G. Fischer-Verlag 1960.

*Liebmann, H.*: Handbuch der Frischwasser- und Abwasserbiologie. 1. Auflage, Bd. I. München: Verlag R. Oldenbourg 1960.

## 7. Gesamte ungelöste Stoffe

(nach der Membranfilter-Methode)

Die Gesamtmenge der ungelösten Stoffe umfasst die im Abwasser vorhandenen Schwimm-, Schwebstoffe und absetzbaren Stoffe.

## Prinzip

Die gut durchmischte Abwasserprobe wird durch ein Membranfilter filtriert. Die zurückgehaltene Stoffmenge ist nach Trocknung bei 105 °C zu wägen.

## Spezielle Geräte

Bakterien-Nachweisgerät Coli 5 als Universalgerät für die Membranfilter-Methode (Hersteller: Membranfiltergesellschaft GmbH Göttingen. Vertretung in der Schweiz: C. Bittmann, Basel) mit Saugflasche oder Witt'schem Topf mit ½ bis 1 Liter Auffangvolumen

Membranfilter MF 500, «ohne Weichmacher, gewichtskonstant», ø 50 Millimeter (für bakteriologische Untersuchungen und für die Bestimmung des Glührückstandes nicht geeignet)

Laborvacuum- oder Wasserstrahlpumpe

Exsikkator

Trockenschrank

Analytische Präzisionswaage: Ablesbarkeit 0,1 mg.

## Ausführung

Die durchmischte Abwasserprobe wird durch das vorher mindestens eine Stunde lang bei 105 °C im Trockenschrank getrocknete, dann im Exsikkator abgekaltete und hernach gewogene Filter filtriert. Dann ist das Filter mit dem Rückstand wieder bei 105 °C zu trocknen und zu wägen. Die Gewichts-differenz stellt die Menge an ungelösten Stoffen dar.

## Wichtige Punkte bei der Ausführung:

- Allfällig in den Messgefäßen (Pipette, Messzylinder), in der Nutsche und im Nutschentrichter anhaftende Stoffe müssen unter Zuhilfenahme einer Spritzflasche und eines (Gummi-) Wischers mit destilliertem Wasser vollständig auf das Filter gespült werden.
- Gewisse Abwässer ergeben beim Stehenlassen oder bei zu intensivem Schütteln in der Probeflasche Nachflockungen, die das Resultat verfälschen.

Die Abwasserprobe ist deshalb nach der Probenahme ohne Verzug zu analysieren und vor dem Eingiessen in den Filtrationsapparat behutsam zu durchmischen. Die Resultatgenauigkeit ist überdies abhängig vom Kompromiss, der bei der Wahl des Einmasses und der Filtrierzeit eingegangen werden muss; denn einerseits ergeben kleine Einmasse oft zwangsläufig geringe Differenzen zwischen dem Gewicht des leeren Filters und demjenigen des beaufschlagten Filters und andererseits können bei längerer Filtrierzeit Feststoffe ausflocken.

- Falls die Probemenge so gross ist, dass sie portionenweise in den Nutschentrichter einzufüllen ist, muss das gesamte zu filtrierende Probevolumen vorher separat bereitgestellt werden.

- Damit die grösstmögliche Filtriergeschwindigkeit erreicht wird, müssen Fritte und Filter vor dem Auflegen ganz mit destilliertem Wasser benetzt werden. Zwischen Fritte und Filter dürfen keine Luftblasen eingeschlossen sein.
- Erst nach dem Aufgiessen der Abwasserprobe filtrieren, wobei das Vakuum nur langsam zu verstärken ist.
- Das Filtrat muss klar sein. Gegebenenfalls müsste die Filtration durch das gleiche Filter wiederholt werden. Das Auffanggefäss ist stets sauber zu halten, damit Trübungen im Filtrat erkannt würden.
- Nach beendeter Filtration ist der Rückstand mit wenig destilliertem Wasser zu waschen.
- Trocknen des Filters mit Rückstand bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz, was in der Regel höchstens eine Stunde dauert.
- Um Wägestörungen wegen elektrostatischer Aufladungen zu verhindern, muss das Membranfilter konzentrisch auf die Waagschale gelegt werden.

#### Berechnung:

Filtrierte Abwassermenge  
 Filter leer  
 Filter und Rückstand

a ml  
 b mg  
 c mg

Gesamte ungelöste Stoffe mg/l =

$$\frac{c - b}{a} \cdot 1000$$

#### Angabe der Resultate:

Gesamte ungelöste Stoffe in mg/l

#### Literatur

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung. 3. Aufl., H 2. Weinheim/Bergstr.: Verlag Chemie GmbH 1960.

Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz: Schwebestoffe 1964.

Ott R.: Abwasser- und Schlammuntersuchungen. S. 53-55. Schaffhausen: Verband Schweiz. Abwasserfachleute 1966.

Membranfilter-Gesellschaft GmbH, Göttingen: Prospekte und Informationsblätter.

## 8. Absetzbare Stoffe

### Prinzip

Das Volumen der absetzbaren Stoffe wird im strömungsfreien Abwasser bestimmt. Das Messergebnis ist im wesentlichen von der Absetzzeit und vom Absetzweg abhängig.

### Spezielle Geräte

*Imhoff*-Trichter. Graduiertes, konisches Glasgefäß mit 1000 ml Inhalt, ohne Hahn an der Spitze. Der Trichter soll von der Spitze bis zur 1000-ml-Marke 40 cm hoch sein.

Beim Einkauf des *Imhoff*-Trichters ist darauf zu achten, dass der Ablesebereich von null bis ein ml in 0,1 ml graduiert ist, um das Volumen der absetzbaren Stoffe entsprechend den Richtlinien exakt erfassen zu können. Mit Vorteil wird der von *Kleiner* und *Knell* besonders für die genaue volumetrische Bestimmung kleiner Mengen absetzbarer Stoffe modifizierte *Imhoff*-Trichter verwendet (erhältlich z. B. bei der Firma H. Schmid, Zofingen).

Vor der erstmaligen Benützung ist die Graduierung des Trichters zu überprüfen und nötigenfalls nachzueichen.

### Ausführung

Der *Imhoff*-Trichter wird mit der möglichst frischen, behutsam vollständig durchmischten Abwasserprobe bis zur 1000-ml-Marke gefüllt. Nach zwei Stunden wird das Volumen der abgesetzten Stoffe gemessen.

An der Wandung abgelagerte Stoffe werden etwa 15 Minuten vor der Ablesezeit durch ruckartiges Drehen des Glases um seine senkrechte Achse mit der an der Spitze bereits abgesetzten Menge vereinigt.

### Angabe des Ergebnisses

Absetzbare Stoffe nach 2 Stunden (*Imhoff*-Trichter) in ml/l. Im Bereich von 0 bis 1 ml ist auf 0,1 ml auf- oder abzurunden.

### Literatur:

*Imhoff, K.*: Taschenbuch der Stadtentwässerung. München: R. Oldenburg-Verlag.

Ott R.: Abwasser- und Schlammuntersuchungen. S. 48–49. Schaffhausen: Verband Schweiz. Abwasserfachleute 1966.

## 9. Fäulnisfähigkeit

(Methylenblaprobe)

### Prinzip

Fäulnisprodukte, insbesondere Schwefelwasserstoff, wirken auf Methylenblau reduzierend, indem das Methylenblau in eine farblose Verbindung umgesetzt wird.

### Anwendungsbereich, Störungen

Die Methode eignet sich nicht für Giftstoffe enthaltende, stark getrübbte oder gefärbte Wässer.

## Spezielle Geräte und Reagenzien

Glasstöpselflasche:

50 ml.

Methylenblaulösung:

50 mg Methylenblau werden in Wasser zu 100 ml gelöst.

## Ausführung

Eine Glasstöpselflasche wird sogleich nach der Probenahme mit der Probe gefüllt, dann werden 0,3 ml der Methylenblaulösung zugegeben und die Flasche mit dem mit Vaseline gefetteten Stopfen luftblasenfrei verschlossen. Dann wird die Flasche in einen Brutschrank bei 20 °C gestellt und der Zeitpunkt der Entfärbung ermittelt. Beobachtung während mindestens 5 Tagen.

## Angabe der Resultate

Zeitpunkt der Entfärbung (auf Tage genau) bei 20 °C.

## Literatur

*Ohlmüller-Spitta*: Untersuchung und Beurteilung des Wassers und Abwassers. 5. Aufl. S. 56. Berlin: Verlag J. Springer 1931.

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung. 3. Aufl., H 22. Weinheim/Bergstr.: Verlag Chemie GmbH 1960.

## 10. pH-Wert

Die exakte Definition des pH-Wertes ist in Lehr- und Handbüchern der anorganischen Chemie zu finden. An dieser Stelle sei lediglich darauf hingewiesen, dass der pH-Wert ein Mass für die Wasserstoffionenkonzentration (richtiger: Hydroniumionenkonzentration) darstellt. Anhand des pH-Wertes ist ersichtlich, ob und wie stark sauer bzw. alkalisch eine Wasserprobe reagiert. Mit grosser Annäherung gilt:  $\text{pH} < 7 = \text{sauer}$ ,  $\text{pH} = 7 = \text{neutral}$ ,  $\text{pH} > 7 = \text{alkalisch}$ . Je stärker sauer eine wässrige Lösung, d. h. je höher deren Wasserstoffionenkonzentration, desto niedriger liegt der pH-Wert. Je stärker alkalisch eine wässrige Lösung, d. h. je niedriger deren Wasserstoffionenkonzentration, desto höher liegt der pH-Wert.

## Prinzip

Nach der vorliegenden Vorschrift wird der pH-Wert elektrometrisch bestimmt, wobei der Messung die Potentialdifferenz zwischen zwei Elektroden zugrunde liegt. Das Potential der Messelektrode ist von der Wasserstoffionenkonzentration abhängig, das Potential der Bezugslektrode ist konstant, so dass die jeweilige Potentialdifferenz nur vom jeweiligen Potential der Messelektrode abhängig ist. Als Messelektrode wird heute in der Regel eine Glaselektrode, als Bezugslektrode eine Kalomelektrode verwendet. Es werden Relativ-

messungen ausgeführt, indem das pH-Messgerät mit Pufferlösungen von bekanntem pH-Wert geeicht wird.

#### Anwendungsbereich, Störungen

Die Anwendbarkeit der Methode ist durch die Beschaffenheit der Glaselektroden begrenzt; bei gewöhnlichen Glaselektroden treten zwischen pH 1 und pH 10 keine Fehler auf. Störungen durch im Wasser vorliegende Stoffe sind kaum zu erwarten.

#### Spezielle Geräte und Reagenzien

pH-Meter: Das Messgerät soll Ablesungen auf 0,1 pH-Einheiten genau gestatten. Für pH-Messungen im Felde empfiehlt sich ein Gerät, das von der Netzstromversorgung unabhängig ist.

Pufferlösung pH = 4,0: 10,2 g Kaliumhydrogenphthalat (= Kaliumbiphthalat), wasserfrei ( $\text{HOOC} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{COOK}$ ) werden in entsalztem Wasser zu 1 Liter gelöst.

Pufferlösung pH = 7,0: 1,361 g Kaliumdihydrogenphosphat (= primäres Kaliumphosphat), wasserfrei ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) und 1,420 g Dinatriumhydrogenphosphat (= sekundäres Natriumphosphat), wasserfrei ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) werden in ausgekochtem entsalztem Wasser zu 1 Liter gelöst.

Pufferlösung pH = 9,2: 3,81 g Natriumtetraborat (= Borax) ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) werden in ausgekochtem entsalztem Wasser zu 1 Liter gelöst.

Fertige Pufferlösungen: Pufferlösungen können auch fertig im Handel bezogen werden, z. B. beim Hersteller des verwendeten pH-Messgerätes.

#### Ausführung

Man halte sich an die Bedienungsvorschrift des verwendeten Messgerätes. Die Messung hat nach Möglichkeit unmittelbar nach der Probenahme zu erfolgen, andernfalls ist die Probe bis zur Messung in einer vollständig gefüllten, mit dichtschliessendem Stopfen verschlossenen Glasflasche aufzubewahren. Das pH-Meter ist vorerst mit einer der Pufferlösungen zu eichen, wobei man mit Vorteil diejenige Pufferlösung wählt, die dem zu erwartenden pH der Probe am nächsten liegt. Die Pufferlösung ist hierauf mit entsalztem Wasser aus einer Spritzflasche sorgfältig von den Elektroden abzuspielen. Die Messung erfolgt in mindestens 100 ml Probe. Die Temperaturen von Pufferlösung und Probe sind bei der Messung zu bestimmen, am Messgerät ist die entsprechende Temperaturkompensation einzustellen. Während der Messung ist die Probe mit einem Magnetrührer oder wenigstens mit einem Glasstab (unter möglichster Vermeidung der Bewegung der Oberfläche) mässig zu rühren.

Die Elektroden sollen möglichst sauber gehalten werden. Nach der Messung sind sie mit entsalztem Wasser abzuspielen. Sind sie mit fett- oder ölhaltigen Abwässern in Berührung gekommen, so sind sie mit seifen- oder

detergentienhaltigem warmem Wasser zu reinigen und mit entsalztem Wasser zu spülen. Sie sind gemäss den Anweisungen des Herstellers aufzubewahren.

#### Angabe der Resultate

Auf 0,1 pH-Einheiten, unter Angabe der Messtemperaturen von Pufferlösung und Probe.

#### Literatur

Standard methods for the examination of water and wastewater. 11th Edit. S. 193, 324. New York: Amer. public Health Assoc. 1960.

*Schwabe, K.*: pH-Messtechnik. 3. Aufl., Dresden/Leipzig: Verlag Steinkopff 1963.

## 11. Sauerstoff

### Prinzip

Die Probe wird mit der Lösung eines Mangan(II)-salzes und mit Lauge, die Kaliumjodid gelöst enthält, luftdicht verschlossen und geschüttelt. Durch die Lauge wird Mangan(II)-hydroxid gefällt. Der in der Probe gelöste Luft-sauerstoff oxydiert das Mangan(II)-hydroxid zu höherwertigen Verbindungen von nicht genau bekannter Zusammensetzung. Der abgesetzte Niederschlag wird durch Zugabe von Säure gelöst, wobei die entstandenen höherwertigen Manganverbindungen als  $Mn^{3+}$ -Ionen in Lösung gehen und aus dem Kaliumjodid eine dem ursprünglich in der Wasserprobe gelösten Sauerstoff äquivalente Menge Jod freisetzen. Das freigesetzte Jod wird mit Natriumthiosulfat titriert.

Die Methode stammt von *L. Winkler* (1888)

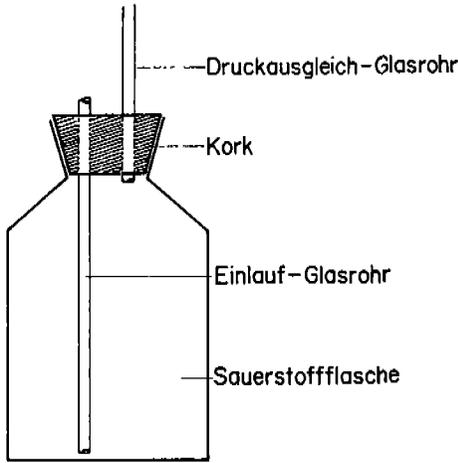
### Anwendungsbereich, Störungen

Die Störung durch Nitrit wird durch die Zugabe von Natriumazid aufgehoben (*G. Alsterberg* 1925), die Störung durch Eisen(III)-Ion durch Zugabe von Phosphorsäure. Angaben über zahlreiche Störsubstanzen in gewerblichen und industriellen Abwässern macht *R. Kliffmüller* (1959).

### Spezielle Geräte und Reagenzien

Sauerstoffflaschen: Enghalsflaschen von ungefähr 200 ml Inhalt mit eingeschliffenem abgeschrägtem Glasstopfen. Die Flaschen werden vor dem erstmaligen Gebrauch auf 0,1 ml geeicht. Der durch die Eichung ermittelte Inhalt wird auf der Flasche durch Einritzen oder Einätzen notiert; ebenso werden sowohl die Flasche als auch der zugehörige Glasstopfen mit derselben Nummer versehen, um die Verwechslung von Glasstopfen zu vermeiden.

«Sauerstoffpfeifen»: für die blasenfreie Probenahme knapp unter der Wasseroberfläche, bestehend aus Kork und zwei Glasröhrchen.



Mangan(II)-chlorid-Lösung (Winkler I): 400 g Mangan(II)-chlorid ( $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) eisenfrei werden mit entsalztem Wasser zu 1000 ml gelöst.

Alkalische Kaliumjodid-Lösung (Winkler II): 500 g Natriumhydroxid, reinst, 150 g Kaliumjodid, reinst und 10 g Natriumazid ( $\text{NaN}_3$ ) mit entsalztem Wasser zu 1000 ml lösen.

Phosphor-Salzsäure: Man mischt gleiche Volumenteile 85%ige Phosphorsäure und reine konzentrierte Salzsäure.

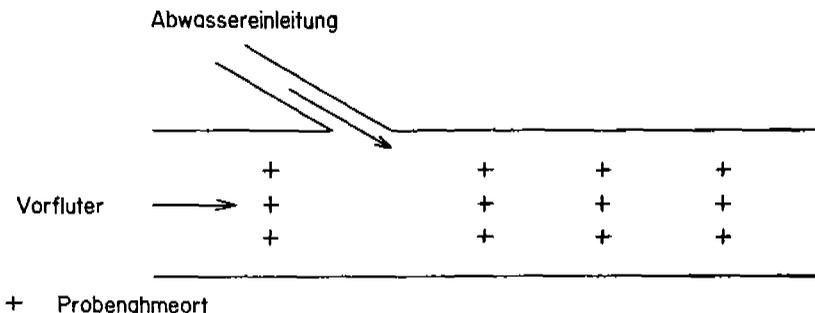
Natriumthiosulfat, 0,05 normal: Die Lösung kann durch exaktes Verdünnen stärkerer, im Handel erhältlicher Lösungen mit frisch ausgekochtem, entsalztem Wasser hergestellt werden. Sie ist mindestens monatlich auf ihren Titer zu kontrollieren oder zu verwerfen.

B. D. H.-Jodindikator: Erhältlich z. B. bei Fa. Dr. Bender und Dr. Hobein AG, Zürich.

#### Ausführung

Durch Sauerstoffbestimmungen im Vorfluter oberhalb und unterhalb der Abwassereinleitungsstelle kann eine allfällige Verminderung des Sauerstoffgehaltes im Gewässer genau ermittelt werden.

Die Durchführung der Probenahme hat sich nach den örtlichen Gegebenheiten zu richten. Im Normalfall soll die Probenahme vor und nach der Einleitungsstelle in Längs- bzw. Querprofilen erfolgen. Bei wenig tiefen Gewässern kann man sich u. U. mit jeweils einer Probenahme knapp unter der Wasseroberfläche begnügen. Bei tieferen Vorflutern ist auf Grund der möglichen Abwassereinschichtung für jeden knapp unter der Wasseroberfläche festgelegten Probenahmepunkt auch ein Tiefenprofil aufzunehmen.



Beispiel für die Anordnung der Längs- bzw. Querprofile

Die Probenahme knapp unter der Wasseroberfläche hat unter Vermeidung jeder Vermischung des Wassers mit Luft zu erfolgen. Dies wird bewerkstelligt durch die Verwendung sogenannter «Sauerstoffpfeifen» oder anderer speziell konstruierter Probenahmeeinrichtungen. Ist die Anwendung der genannten Probenahmegeräte nicht direkt möglich, so ist das Wasser zunächst mittels eines Eimers aus dem Vorfluter zu schöpfen. Die Füllung der Sauerstoffflaschen erfolgt unter Verwendung der «Sauerstoffpfeifen» durch Tauchen der Flaschen unter die Wasseroberfläche.

Für die Probenahme in grösserer Tiefe werden spezielle Schöpfgeräte (Hersteller z. B. Fa. Züllig, Rheineck SG; Fa. Büchi, Bern) eingesetzt. Die Probenahme richtet sich nach der vom Hersteller gegebenen Vorschrift. Bei der Umfüllung des Wassers in die Sauerstoffflaschen darf keine Vermischung des Wassers mit Luft erfolgen.

(Für die Bestimmung des Sauerstoffgehalts in grösseren Tiefen kommen auch elektrometrische Verfahren in Betracht. Siehe entsprechende Literatur).

Soll der Sauerstoffgehalt nicht nur in mg  $O_2$ /l sondern auch in % Sättigung angegeben werden, so ist bei jeder Probenahme auch eine Temperaturmessung auszuführen. Berechnung der Sauerstoffsättigung siehe einschlägige Literatur.

Ist die Probenahme durchgeführt und die Sauerstoffflasche bis zum Hals mit Wasser gefüllt, fügt man mit genügend tief eingetauchter Pipette je 2 ml Mangan(II)-chloridlösung und alkalische Kaliumjodidlösung zu. Beim Verschliessen wird die Flasche leicht schief gehalten, damit keine Luftblasen mit eingeschlossen werden, hierauf wird sie während einer halben Minute mehrmals gekippt. Es empfiehlt sich, die nachfolgende Säurezugabe vorzunehmen, sobald sich der Niederschlag genügend abgesetzt hat, obschon (falls die Proben in das Laboratorium transportiert werden) auch nach mehrstündiger bis etwa zweitägiger Wartezeit noch zuverlässige Resultate zu erwarten sind. Man gibt nach dem Öffnen der Flasche sofort mit eingetauchter Pipette (evtl. aus

Kippautomat) 5 ml Phosphor-Salzsäure zu, verschliesst die Flasche sofort und mischt durch Umschwenken. Wenn sich der Niederschlag vollständig gelöst hat, wird der Flascheninhalt in einen weithalsigen Erlenmeyerkolben gespült und das ausgeschiedene Jod mit 0,05n Natriumthiosulfat bis zur Entfärbung titriert, wobei gegen Ende der Titration eine Messerspitze B. D. H.-Jodindikator zugesetzt wird. Soll die Sauerstoffsättigung aus der Sauerstoffkonzentration berechnet werden, müssen bei der Probenahme die Wassertemperatur und der Barometerstand ermittelt werden.

#### Berechnung

$$\begin{aligned}
 &1 \text{ ml } 0,05n \text{ Natriumthiosulfat} \hat{=} 0,4 \text{ mg O}_2 \\
 &\text{Sauerstoffkonzentration mg O}_2/\text{l} \\
 &= 0,4 \cdot \frac{\text{verbrauchte ml } 0,05n \text{ Natriumthiosulfat} \cdot 1000}{\text{Flaschenvolumen} - \text{Winkler I und II (in ml)}}
 \end{aligned}$$

#### Angabe der Resultate

Sauerstoff in mg O<sub>2</sub>/l, auf Zehntel Milligramm.

#### Literatur

*Alsterberg, G.*: Methoden zur Bestimmung von in Wasser gelöstem Sauerstoff in Gegenwart von salpetriger Säure. *Biochem Z.* **159**, 36–47 (1925).

*Kliffmüller, R.*: Zur Bestimmung des gelösten Sauerstoffs in Vorfluter und Abwasser. *Arch. Hydrobiol.* **56**, 113–127 (1959).

*Winkler, L. W.*: Die Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffs. *Ber. dtsch. chem. Ges.* **21**, 2843–2854 (1888).

## 12. Biochemischer Sauerstoffbedarf (BSB<sub>5</sub>)

Der biochemische Sauerstoffbedarf ist die Menge an Sauerstoff in Milligrammen, die beim aeroben Abbau der in einem Liter Wasser enthaltenen organischen Stoffe durch Mikroorganismen verbraucht wird. Er ist daher als ein Mass für die Konzentration an abbaubaren organischen Substanzen anzusehen. Bei der Bestimmung des biochemischen Sauerstoffbedarfes im Sinne der Richtlinien werden auch Stoffe miterfasst, die durch direkte chemische Einwirkung Sauerstoff verbrauchen; man spricht im letzteren Fall auch vom «chemischen Sauerstoffbedarf». Bei der vorliegenden Methode wird also auf die analytische Differenzierung zwischen biochemischem und chemischem Sauerstoffbedarf verzichtet.

#### Prinzip

Zur Bestimmung des biochemischen Sauerstoffbedarfes wird der Sauerstoffgehalt der Wasserprobe bzw. einer Verdünnung derselben vor und nach dem Stehenlassen während 5 Tagen bei 20 °C bestimmt.

## Anwendungsbereich, Störungen

Mittels geeigneter Verdünnung kann der BSB<sub>5</sub> in sehr weiten Grenzen bestimmt werden.

Störungen sind durch Stoffe zu erwarten, welche die Lebensvorgänge der Mikroorganismen während der Bebrütung durch Giftwirkung hemmen; sie können oft dadurch erkannt werden, dass die bei verschiedenen Verdünnungen ermittelten BSB<sub>5</sub>-Werte erheblich divergieren, indem die bei grösseren Einmassen an Probe ermittelten Werte relativ zu niedrig sind. Beispiele: Stark alkalisch oder sauer reagierende Stoffe, Aktivchlor, Schwermetallsalze.

## Spezielle Geräte und Reagenzien

Raum oder Brutschrank, auf  $20 \pm 1$  °C einstellbar.

Vorratsflaschen für Verdünnungswasser: Die Flaschen sollten mindestens 10 Liter fassen. Es können Abklärflaschen aus Glas, Polyäthylenkanister oder dgl. verwendet werden.

Messzylinder mit Glasstopfen, graduiert, 1000 ml Inhalt.

Sauerstoffflaschen 200 ml: vgl. Ziffer 11

Verdünnungswasser: Belüftetes Leitungswasser, das annähernd mit Sauerstoff gesättigt ist. Es wird während mindestens einer Woche in Vorratsflaschen für Verdünnungswasser bei 20 °C gehalten. Der Sauerstoffgehalt soll bei der Verwendung etwa 7,5 mg O<sub>2</sub>/l betragen.

Reagenzien zur Sauerstoffbestimmung: vgl. unter Ziffer 11

## Ausführung

In der Regel müssen zur Bestimmung des biochemischen Sauerstoffbedarfs Verdünnungen angesetzt werden; in wenig verunreinigtem Wasser ist unter Umständen die Bestimmung ohne vorherige Verdünnung angezeigt, nämlich dann, wenn der BSB<sub>5</sub> des Wassers erwartungsgemäss unter 5 mg O<sub>2</sub>/l liegt.

Es empfiehlt sich, mindestens zwei Verdünnungen anzusetzen. Das Verdünnen wird in einem Messzylinder mit Glasstopfen vorgenommen. Das Einmass an Wasserprobe richtet sich nach dem Kaliumpermanganat-Verbrauch des betreffenden Abwassers und lässt sich bei Nachklärbeckenabflüssen von biologischen Kläranlagen für häusliche oder kommunale Abwässer wie folgt als Richtwert berechnen (für 1000 ml Verdünnung):

$$E_{\text{gross}} = \frac{6 \cdot \text{Einmass in ml bei KMnO}_4\text{-Verbrauch-Bestimmung}}{\text{Verbrauch in ml 0,1n-KMnO}_4} \text{ ml}$$

$$F_{\text{klein}} = \frac{3 \cdot \text{Einmass in ml bei KMnO}_4\text{-Verbrauch-Bestimmung}}{\text{Verbrauch in ml 0,1n-KMnO}_4} \text{ ml}$$

Bei Industrieabwässern müssen evtl. mehr als zwei Verdünnungen angesetzt oder die Einmasse an Probe auf Grund individueller Erfahrung gewählt

werden. Das gewählte Einmass wird im Messzylinder mit Glasstopfen mit Verdünnungswasser auf 1000 ml (ev. 800 ml) aufgefüllt und der Inhalt des Zylinders wird kraftig gemischt. Von jeder Verdünnung werden drei Sauerstoffflaschen zu 200 ml abgefüllt, bei welchen in der einen Flasche («Kontrolle») der Sauerstoffgehalt sofort, in den beiden anderen erst nach 5 Tagen Bebrütung bei 20 °C ermittelt wird (vgl. Sauerstoff). Handelt es sich bei der Probe um ein Wasser, das möglicherweise steril oder sehr arm an Nährstoffen für Mikroorganismen ist, so muss das Verdünnungswasser mit abgesetztem häuslichem Abwasser im Verhältnis 1:200 «beimpft» werden. Vom Verdünnungswasser (sei es «beimpft» oder nicht) werden 4 Sauerstoffflaschen abgefüllt, in zweien wird der Sauerstoffgehalt sofort, in den beiden anderen erst nach 5 Tagen Stehenlassen bei 20 °C im Dunkeln bestimmt.

#### Berechnung

$$BSB_5 \text{ in mg O}_2/\text{l} = \left[ (P_0 - P_5) - \frac{(K_0 - K_5) \cdot (G - E)}{G} \right] \cdot \frac{G}{E}$$

E = Einmass (ml Abwasser im Gesamtvolumen Verdünnung)

G = Gesamtvolumen Verdünnung (1000, evtl. 800 ml)

K<sub>0</sub> = O<sub>2</sub>-Gehalt in mg/l des Verdünnungswassers sofort

K<sub>5</sub> = O<sub>2</sub>-Gehalt in mg/l des Verdünnungswassers nach 5 Tagen

P<sub>0</sub> = O<sub>2</sub>-Gehalt in mg/l der Verdünnung sofort

P<sub>5</sub> = O<sub>2</sub>-Gehalt in mg/l der Verdünnung nach 5 Tagen

Es sollen nur diejenigen Ansätze zur Berechnung herangezogen werden, in denen die Differenz  $[P_0 - (K_0 - K_5)] - P_5$  im Bereich von 2,0 bis 5,0 mg O<sub>2</sub>/l liegt.

#### Angabe der Resultate

Biochemischer Sauerstoffbedarf in fünf Tagen bei 20 °C, in Milligramm pro Liter.

#### Literatur

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung. 3. Aufl., H 5. Weinheim/Bergstr.: Verlag Chemie GmbH 1960.

Standard methods for the examination of water and wastewater. 11th Edit., S. 318. New York: Amer. publ. Health Assoc. 1960.

### 13. Kaliumpermanganat-Verbrauch

Durch die Bestimmung des Kaliumpermanganat-Verbrauchs werden die im Wasser gelösten oxydierbaren Stoffe summarisch ermittelt, wobei die Oxydation je nach den Reaktionsbedingungen mehr oder weniger weit gehen kann, aber kaum vollständig verläuft. Die Methode ist daher als Konventionmethode zu betrachten; die Resultate sind nur bei Anwendung einer und derselben Arbeitsvorschrift miteinander vergleichbar.

## Prinzip

Durch Kochen mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung werden die unter den gegebenen Bedingungen oxydierbaren Stoffe oxydiert und das Mangan gleichzeitig auf die zweiwertige Stufe reduziert. Hierauf wird mit Kaliumpermanganat titriert. Je grösser der Verbrauch an Kaliumpermanganat bei der Titration, desto mehr Kaliumpermanganat ist beim Kochen der Wasserprobe mit Kaliumpermanganat durch oxydierbare Stoffe verbraucht worden, desto höher ist also der Kaliumpermanganat-Verbrauch.

## Anwendungsbereich

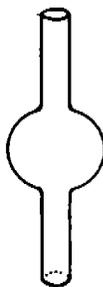
Bei einem Einmass von 100 ml Probe ist die Methode bei einem Kaliumpermanganat-Verbrauch von etwa 30 bis 160 mg  $\text{KMnO}_4$ /l anwendbar.

## Spezielle Geräte und Reagenzien

Erlenmeyerkolben, 300 ml, enghals.

**Kühlfinger:** Ein Reagenzglas von etwa 15 mm lichter Weite wird auf mittlerer Höhe durch Ausblasen allseitig kugelförmig erweitert, so dass die entstehende Kugel einen Durchmesser von 30 bis 35 mm aufweist. Der fertige Kühlfinger wird etwas über die Hälfte mit entsalztem Wasser gefüllt.

Kühlfinger



**Schwefelsäure 20 vol.-%ig:** Zu etwa 600 ml entsalztem Wasser werden 200 ml konzentrierte Schwefelsäure p. a. zugegeben (Vorsicht) und nach dem Abkühlen mit entsalztem Wasser zu 1000 ml ergänzt.

**Kaliumpermanganat, 0,1 normal.**

**Natriumoxalat 0,1 normal:** 6,701 g Natriumoxalat ( $\text{C}_2\text{O}_4\text{Na}_2$ ) p. a. werden in etwa 500 ml entsalztem Wasser, dem vorher zur besseren Haltbarkeit 2,75 ml konz. Schwefelsäure p. a. zugesetzt wurden, gelöst. Hierauf wird in einem Messkolben mit entsalztem Wasser auf 1000 ml aufgefüllt. – Nötigenfalls ist das Natriumoxalat vor der Einwaage bei 230 bis 250 °C zu trocknen.

### Ausführung

100 ml der Wasserprobe werden in einem Erlenmeyerkolben mit 5 ml Schwefelsäure 20 vol.-%ig und 10 ml Kaliumpermanganat-Lösung versetzt. Der Erlenmeyerkolben wird mit einem Kühlfinger bedeckt. Die Mischung wird auf einem Drahtnetz rasch erhitzt, während genau 10 Min. in gelindem Sieden erhalten und dann sofort mit 10 ml Natriumoxalat-Lösung versetzt. Das überschüssige Natriumoxalat wird in der noch heißen Lösung mit Kaliumpermanganat bis zur ersten erkennbaren Rosafärbung zurücktitriert.

Sollte der Verbrauch an Kaliumpermanganatlösung über 5 ml liegen ( $\text{KMnO}_4$ -Verbrauch  $> 160 \text{ mg/l}$ ), muss die Bestimmung mit kleinerem Abwassereinmass wiederholt werden. Dabei ist der Abwassereinsatz mit entsalztem Wasser auf 100 ml zu ergänzen. Die Verdünnung ist so zu wählen, dass der Verbrauch an Kaliumpermanganatlösung mindestens 1,0 ml, höchstens 5,0 ml beträgt.

### Berechnung

1 ml 0,1n Kaliumpermanganat  $\hat{=}$  3,16 mg  $\text{KMnO}_4$

$$\text{Kaliumpermanganat-Verbrauch (mg KMnO}_4\text{/l)} = \frac{\text{verbrauchte ml 0,1n KMnO}_4 \cdot 1000}{\text{ml Einmass}} \cdot 3,16$$

Angabe der Resultate

Kaliumpermanganat-Verbrauch in mg  $\text{KMnO}_4\text{/l}$ , auf Milligramm

### Literatur

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung. 3. Aufl., H 4. Weinhcim/Bergstr.: Verlag Chemie GmbH 1960.

Eidg. Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz: Kaliumpermanganat-Verbrauch 1964.

## 14. Aluminium

Aluminium tritt in Verbindungen dreiwertig auf. Es wird in Abwasser zumeist in anorganischer Bindung anzutreffen sein; von Bedeutung ist die Tendenz der in Wasser gelösten Aluminiumverbindungen, als Hydroxid in flockiger Form auszufallen. Durch die Bestimmung ist das gesamte Aluminium zu erfassen.

### Prinzip

Aluminium reagiert mit Aluminon (Aurintricarbonsäure - Ammoniumsalz) unter Bildung eines roten Farblacks, der photometrisch bestimmt wird. Die Reaktion wird in schwach saurem Milieu ausgeführt. Die Arbeitsvorschrift stammt von *K. E. Shull* (1960) und ist von den Standard methods (1960) übernommen worden. Der Farbstoff wird durch ein Schutzkolloid (arabisches Gummi) in Lösung gehalten.

### Anwendungsbereich, Störungen

Die Bestimmung kann mit 0 bis 0,03 mg Al im Probeneinmass ausgeführt werden.

Die Störung durch Eisen(III) wird mittels Thioglykolsäure bei Eisen (III)-Gehalten bis zu etwa 50 mg/l völlig aufgehoben; in höheren Konzentrationen stört Eisen(III) positiv.

Chrom(III) stört, indem es mit Aluminon eine ähnliche Färbung erzeugt wie Aluminium. Chrom(VI) wird durch die Thioglykolsäure zu Chrom(III) reduziert und stört daher in derselben Weise wie Chrom (III). Bei Proben, welche Chrom enthalten, ist daher die Bestimmung nach dem unter «Ausführung: 3. Bestimmung bei Anwesenheit von Chrom» vorgeschriebenen Verfahren vorzunehmen. Bei diesem Verfahren wird das Chrom(III) in derselben Weise wie bei der Bestimmung des Chrom(III) mit Kaliumpermanganat zu Chrom(VI) oxydiert und hierauf das gebildete Chrom(VI) als Chromat- oder Dichromat-Ion mit Hilfe eines Anionenaustauschers entfernt.

Kupfer stört oberhalb 2 mg/l durch Bildung einer Trübung. Sulfit stört oberhalb 10 mg/l negativ; die Störung kann aber durch Oxydation mit dreiprozentigem Wasserstoffperoxid ausgeschaltet werden. Aktivchlor oberhalb 0,5 mg/l ist durch Zugabe eines geringen Überschusses an Natriumthiosulfat zu entfernen. Fluorid und Polyphosphate stören infolge Bildung von Komplexverbindungen mit dem Aluminium und müssen gegebenenfalls nach besonderen Verfahren (vgl. Standard methods, 1. c.) entfernt werden.

### Spezielle Geräte und Reagenzien

Anionenaustauschersäule (zur Aluminiumbestimmung bei Anwesenheit von Chrom). Als Austauscher lässt sich z. B. verwenden: Dowex 1 X 10, 50/100 mesh (trocken), Feuchtigkeitsgehalt 33 bis 39%. Ionenform:  $\text{Cl}^-$ . – Zur Bereitung der Säule ist soviel Austauscher zu verwenden, dass ein Chromatographierrohr von 15 bis 20 mm innerem Durchmesser 70 bis 150 mm hoch mit Austauscher gefüllt wird (die Höhe der Säule richtet sich nach der voraussichtlichen Häufigkeit der vorzunehmenden Bestimmungen). Der Austauscher ist vorerst in einem Becherglas über Nacht in entsalztem Wasser quellen zu lassen. Nach dem Einfüllen des Austauscherharzes in das Chromatographierrohr werden etwa 100 ml n Salzsäure durchlaufen gelassen, um den Austauscher von möglicherweise anhaftenden Schwermetallverbindungen zu befreien, hierauf wird mit entsalztem Wasser nachgespült. – Eine einzelne Säule kann für eine grössere Anzahl von Bestimmungen verwendet werden; wenn der Austauscher erschöpft ist, empfiehlt es sich, die Harzfällung zu verwerfen.

Aluminium-Stammlösung: 0,500 g Aluminium-Metall (z. B Aluminiumband oder -späne, mit mindestens 99,9% Al) werden in 10 ml konz. Salzsäure p. a. unter leichtem Erwärmen gelöst. Um vollständiges Auflösen zu erreichen, müssen evtl. nach einiger Zeit nochmals einige ml Salzsäure zugegeben werden. Mit entsalztem Wasser wird in einem Messkolben auf 1000 ml verdünnt. 1 ml Stammlösung enthält 0,5 mg Al.

Aluminium-Gebrauchslösung: 5,00 ml der Aluminium-Stammlösung werden mit entsalztem Wasser auf 250 ml verdünnt. 1 ml Gebrauchslösung enthält 0,01 mg Al. Die Gebrauchslösung ist bei Bedarf täglich frisch zu bereiten.

p-Nitrophenollösung: 1 g p-Nitrophenol wird in entsalztem Wasser zu 100 ml gelöst.

Salzsäure normal

Salzsäure 0,01 normal

Ammoniumhydroxidlösung 200 ml konz. Ammoniak p. a. ( $d = 0,910$ ) werden mit entsalztem Wasser zu 1000 ml verdünnt.

Thioglykolsäurelösung: 1 ml Thioglykolsäure 80 bis 98%-ig wird mit entsalztem Wasser zu 100 ml verdünnt. Die Lösung ist nur wenige Tage lang haltbar.

Aluminon-Pufferlösung: Folgende Reagenzien werden für sich in je etwa 100 ml entsalztem Wasser gelöst und die erhaltenen Lösungen gemischt: 133 g Ammoniumacetat, 126 ml konz. Salzsäure p. a., 0,9 g Aluminon (Aurintricarbonsäure – Ammoniumsalz) und 10 g arabisches Gummi. Die Mischung wird mit entsalztem Wasser verdünnt, über Nacht (besser: mehrere Tage lang) stehengelassen und durch Glaswolle oder besser durch ein grosses Glasfilter (z. B. Schott G 2) ohne zu saugen filtriert. Das Filtrat kann noch etwas trübe sein; die Trübung bleibt beim weiteren Stehenlassen in Suspension. Das pH der Lösung soll zwischen 3,8 und 4,0 liegen; sie ist etwa 6 Monate lang haltbar.

Kaliumpermanganatlösung (zur Aluminiumbestimmung bei Anwesenheit von Chrom): 4 g Kaliumpermanganat p. a. werden in 100 ml entsalztem Wasser gelöst.

Natriumazidlösung (zur Aluminiumbestimmung bei Anwesenheit von Chrom): 0,5 g Natriumazid ( $\text{NaN}_3$ ) werden in 100 ml entsalztem Wasser gelöst.

Schwefelsäure 1 + 1 (zur Aluminiumbestimmung bei Anwesenheit von Chrom): 1 Volumenteil Schwefelsäure konz. p. a. zu 1 Volumenteil entsalztem Wasser zugeben (Vorsicht, Erwärmung!).

## Ausführung

### 1. Probenkonservierung

Die Proben sind bei der Probenahme durch Zugabe eines gemessenen Volumens  $n$  Salzsäure schwach anzusäuern, damit ein Ausflocken von Aluminium bis zur Untersuchung mit Sicherheit vermieden wird. In der Regel genügen 0,5 ml  $n$  Salzsäure auf 25 ml Probe.

### 2. Bestimmung bei Abwesenheit von Chrom

Ein Probenvolumen, das 0 bis 0,03 mg Al enthält (25 ml, gegebenenfalls ist ein kleineres Volumen mit entsalztem Wasser auf 25 ml zu ergänzen) wird nötigenfalls nach Filtration in ein weites, dickwandiges Reagensglas eingemessen. Gleichzeitig werden eine Blindprobe und Standardlösungen bis zu 0,03 mg Al angesetzt. Zu den Proben wird 1 Tropfen p-Nitrophenollösung zugesetzt

und dann Ammoniumhydroxidlösung, bis eben eine Gelbfärbung auftritt. Dann wird tropfenweise n Salzsäure zugegeben, bis die Gelbfärbung des p-Nitrophenols gerade verschwindet. Zu Proben, Blindprobe und Standards werden je 1 ml Thioglykolsäurelösung zugegeben und gemischt. Unter Umrühren werden ferner 5,0 ml Aluminon-Pufferlösung zugesetzt. Dann werden alle Ansätze in ein siedendes Wasserbad gestellt und vom Moment an, da die Temperatur in einem weiteren, mit 30 ml Wasser versetztem Reagensglas 90° C erreicht hat, während 15 Minuten erhitzt. Der Spiegel des Wassers im Wasserbad muss oberhalb des Flüssigkeitsspiegels der Probenansätze in den Reagensgläsern stehen. Die Ansätze werden hierauf mit Wasser auf etwa 20° C abgekühlt, in 50 ml-Nesslerzylinder übergeführt und mit entsalztem Wasser bis zur Marke verdünnt. Die Farbmessung erfolgt bei 525 nm oder mit einem entsprechenden Filter. Das Lambert-Beer'sche Gesetz wird im vorgesehenen Konzentrationsbereich nur annähernd erfüllt.

### 3. Bestimmung bei Anwesenheit von Chrom

3.1 Da bei Anwesenheit von Chrom in der Regel auch das Chrom(III) bestimmt werden muss, empfiehlt es sich, die Oxydation des Chrom(III) zu Chrom(VI) für die Chrom(III)-Bestimmung sowie als vorbereitende Operation für die Entfernung des Chrom(III) bei der Aluminiumbestimmung gemeinsam durchzuführen: 200 ml Probe werden mit 4,0 ml Schwefelsäure 1 + 1 versetzt und zum Sieden erhitzt. Es werden 10 Tropfen Kaliumpermanganatlösung zugegeben. Falls die Violettfärbung während des weiteren Siedens ausbleicht, ist die Zugabe von Kaliumpermanganatlösung zu wiederholen; es muss eine kräftige Violettfärbung noch nach 2 Minuten langem Sieden bestehen bleiben. Hierauf werden 5 ml Natriumazidlösung zugegeben und die Mischung wiederum zum leichten Sieden erhitzt. Falls die Rotfärbung nach 30 Sekunden langem Sieden nicht völlig verschwindet, ist nochmals möglichst wenig Natriumazidlösung zuzugeben. Das Sieden ist bis 1 min nach dem vollständigen Verschwinden der Färbung fortzusetzen. Ein möglicherweise gebildeter Niederschlag von Mangandioxid ist durch Glaswolle oder ein Glasfilter abzufiltrieren. Das Filter ist mit möglichst wenig entsalztem Wasser nachzuwaschen. Die wenn nötig filtrierte Lösung wird mit entsalztem Wasser auf 200 ml ergänzt.

3.2 Zur Chrom(III)-Bestimmung ist von der nach 3.1 erhaltenen Lösung ein Volumen (höchstens 50 ml), das 0,005 bis 0,05 mg Cr enthält, mit 0,15 ml Phosphorsäure (vgl. Vorschrift: Chrom(III)) zu versetzen. Beträgt das Einmass weniger als 50 ml, so ist soviel Schwefelsäure 1 + 1 zuzugeben, dass es (mit der anfänglich zugegebenen Schwefelsäure zusammen) insgesamt 1 ml Schwefelsäure 1 + 1 enthält, und hierauf mit entsalztem Wasser auf 50 ml zu ergänzen. Die Bestimmung des Chroms hat nach Vorschrift Chrom(III), Ausführung, Abschnitt 5 zu erfolgen.

3.3 Zur Aluminiumbestimmung werden vorerst 50 ml 0,01n Salzsäure durch die Anionenaustauschersäule fließen gelassen. Hierauf lässt man 50 bis

100 ml der nach 3.1 erhaltenen Lösung durch die Säule fließen. Die gegebenenfalls durch Chrom(VI) erzeugte Gelbfärbung darf im Perkolat nicht mehr feststellbar sein. Die ersten 25 ml des Perkolates werden verworfen. Vom nachher aufgefangenen Perkolat wird ein Volumen, das 0 bis 0,03 mg Al enthält (25 ml, gegebenenfalls ist ein kleineres Volumen mit entsalztem Wasser auf 25 ml zu ergänzen), in ein weites, dickwandiges Reagensglas eingemessen. Gleichzeitig werden eine Reagenzien-Blindprobe und Standardlösungen bis zu 0,03 mg Al angesetzt. Im übrigen wird nach 2. weitergefahren: «Zu den Proben wird 1 Tropfen p-Nitrophenollösung zugesetzt ..... nur annähernd erfüllt.»

#### Berechnung

$$\text{mg Al/l} = \text{mg Al (Einmass zur Al-Bestimmung)} \cdot \frac{1000}{\text{ml Einmass zur Al-Bestimmung}}$$

#### Angabe der Resultate

Aluminium in mg Al/l, in Zehntel Milligramm

#### Literatur

*Shull, K. E.*: Suggested modified aluminon method for aluminium. J. amer. Water Works Assoc. **52**, 779-785 (1960).

Standard methods for the examination of water and wastewater. 11<sup>th</sup> Edit., S. 48, New York: Amer. publ. Health Assoc. 1960.

## 15. Arsen

Arsen tritt im Abwasser praktisch ausschliesslich positiv drei- oder fünf-wertig gebunden auf. Es kann als Arsenit- oder Arseniat-Ion vorliegen; auch organische Arsenverbindungen können zu erwarten sein. Durch die Bestimmung ist das gesamte Arsen zu erfassen.

#### Prinzip

Arsen (V)-Verbindungen werden vorerst nach Zugabe von Kaliumjodid und Zinn (II)-chlorid unter Stehenlassen zu Arsen (III) reduziert. Durch Reaktion von Zinn mit Schwefelsäure bildet sich naszierender Wasserstoff, der Arsen (III) weiter zum flüchtigen Arsenwasserstoff ( $\text{AsH}_3$ ) reduziert; dieser wird durch eine Lösung von Silberdiäthylthiocarbamat ( $\text{AgDDTC}$ ) in Pyridin geleitet. Die Reagenslösung ist gelb gefärbt und bildet mit Arsenwasserstoff einen roten Farbstoff (Absorptionsmaximum 538 nm); die Bestimmung erfolgt photometrisch. Die Arbeitsvorschrift wurde weitgehend von *W. Fresenius* und *W. Schneider* (1964) übernommen.

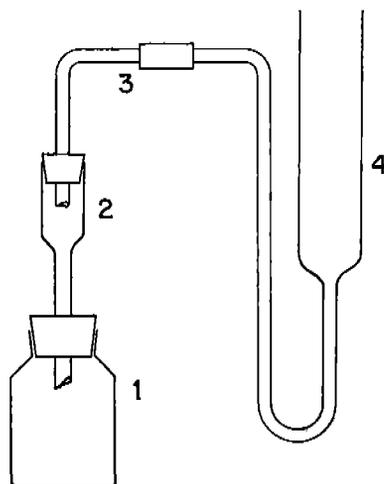
#### Anwendungsbereich, Störungen

Die Bestimmung kann mit 0 bis 0,4 mg As/l in der Probe, bzw. in der zur Messung verwendeten Probenverdünnung durchgeführt werden.

Antimonverbindungen stören, indem sie in analoger Weise wie Arsenverbindungen reagieren, denn der entstehende Antimonwasserstoff bildet mit Silberdiäthylthiocarbamat ebenfalls einen roten Farbstoff, der sich von dem mit Arsenwasserstoff gebildeten Farbstoff lediglich dadurch unterscheidet, dass das Absorptionsmaximum nicht bei 538 nm, sondern bei 510 nm liegt. Die Störung durch Antimonverbindungen lässt sich nicht beheben.

Schwefelwasserstoff stört, indem er mit Silberdiäthylthiocarbamat ein Silbersulfidsol bildet (*E. Jackwerth 1962*).

### Spezielle Geräte und Reagenzien Entwicklungsapparatur



- 1 Entwicklungsflasche: Glasflasche 100 ml, weithals, ohne Schliff
- 2 Aufsatz: enthält Bleiacetat-Watte
- 3 Zwischenrohr: gebogenes Glasrohr
- 4 Auffanggefäß: kann z. B. aus 25 ml-Pipette hergestellt werden.

Die Apparatur enthält Gummistopfen und zwischen 3) und 4) eine Verbindung durch Gummischlauch. Durch Ausführung von Reagenzien-Blindproben soll man sich vergewissern, dass die Gummiteile kein Arsen oder Antimon abgeben; die Blindproben sollen gegen ungebrauchtes Reagens keine oder höchstens eine sehr geringe Extinktion aufweisen. Die Apparatur muss gasdicht sein; sie kann mit Glycerin abgedichtet werden.

Arsen-Stammlösung: 66,0 mg Arsen(III)-oxid werden in 5 ml n Natronlauge gelöst. Nach Zugabe von 5 ml n Schwefelsäure mit entsalztem Wasser auf 500 ml verdünnen. 1 ml  $\hat{=}$  0,1 mg As.

**Arsen-Gebrauchslösung:** 1 ml Arsen-Stammlösung mit entsalztem Wasser auf 100 ml verdünnen. 1 ml  $\cong$  0,001 mg As. Frisch bereiten!

**Bleiacetat-Watte:** 10 g Bleiacetat werden in 100 ml entsalztem Wasser gelöst. Watte wird mit etwas Bleiacetatlösung getränkt. Die getränkte Watte wird getrocknet.

**Salpetersäure:** konz., p. a. ungefähr 65%ig.

**Schwefelsäure 1 + 1:** 1 Vol. Wasser und 1 Vol. konz. Schwefelsäure p. a. werden gemischt (Vorsicht!).

**Kaliumjodidlösung:** 3 g Kaliumjodid p. a. werden in 20 ml entsalztem Wasser gelöst. Frisch bereiten!

**Zinn(II)-chlorid-Lösung:** 4 g Zinn(II)-chlorid p. a. in 2,5 ml konz. Salzsäure p. a. lösen, dann 7,5 ml entsalztes Wasser zugeben. Frisch bereiten!

**Zink:** Granuliertes Zink p. a.

**Farbreagens:** 0,5 g Silberdiäthylthiocarbamat p. a. werden in 100 ml Pyridin p. a. gelöst. Die Lösung färbt sich gelb; sie ist im Dunkeln einige Wochen lang haltbar.

## Ausführung

Sofern die Anwesenheit organischer Stoffe in der Probe zu vermuten ist, werden 50 ml Probe oder, je nach dem zu erwartenden Arsengehalt, ein kleineres Einmass in einen Kjeldahlkolben eingemessen und mit 20 ml Schwefelsäure 1 + 1 versetzt. Dann werden 5 ml konz. Salpetersäure p. a. zugesetzt und bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen eingeeengt, dann wird noch zweimal nach Zugabe von je 25 ml entsalztem Wasser bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen eingeeengt. Die erhaltene Aufschlusslösung wird mit entsalztem Wasser auf 70 ml verdünnt und in eine Entwicklungsflasche 1) gebracht.

Bei Proben, die erwartungsgemäss keine organischen Stoffe enthalten, werden 50 ml oder je nach dem zu erwartenden Arsengehalt ein kleineres Einmass in die Entwicklungsflasche eingemessen, mit entsalztem Wasser auf 50 ml ergänzt und mit 20 ml Schwefelsäure 1 + 1 versetzt.

Bei Standardlösungen (0 bis 0,4 mg As/l) werden 0 bis 0,02 mg As als Arsen-Gebrauchslösung in Entwicklungsflaschen eingemessen, dann mit entsalztem Wasser auf 50 ml verdünnt und mit 20 ml Schwefelsäure 1 + 1 versetzt.

In die Entwicklungsflasche werden ferner 3 ml Kaliumjodidlösung und 0,6 ml Zinn(II)-chloridlösung eingemessen. Die Mischung wird während 15 Min. in der Flasche stehengelassen. In der Zwischenzeit werden 5 ml Farbreagens in das Auffanggefäss 4) des Entwicklungsapparates sowie eine Glasperle genügender Grösse in den weiten Teil des Auffanggefässes gebracht (die Glasperle darf nicht in den engen Teil des Auffanggefässes hinunterfallen; sie dient zur Vermeidung des Zurückschlagens des Farbreagens in die Entwicklungsflasche und ermöglicht ein langsames Durchperlen der Glasblasen durch das Farbreagens). Nach Zugabe von 6 g Zink in die Entwicklungsflasche soll der Appa-

rat sofort zusammengesetzt und leicht geschwenkt werden. Nach 30 Min. Entwicklungszeit ist die Apparatur zwischen dem Zwischenrohr 3) und dem Auffanggefäß rasch auseinanderzunehmen, sodass das Farbreagens im Auffanggefäß etwas zurückfließt und sich an der Glasrohrwandung abgesetztes rotes Reaktionsprodukt im Farbreagens völlig lösen und verteilen kann. Hierauf wird während 5 Min. weiter entwickeln gelassen, um festzustellen, ob nicht noch weiter Farbstoff gebildet wird (frisch gebildeter Farbstoff setzt sich vor dem Farbreagens an der Glasrohrwandung ab). Die je nach dem Arsengehalt gelbbraun bis rotbraun gefärbte Reagenslösung wird durch ein Glastrichterchen (zwecks Auffangen der Glasperle) in eine trockene Küvette gefüllt. Die photometrische Messung erfolgt bei 538 nm oder mit einem entsprechenden Filter gegen ungebrauchtes Farbreagens.

#### Berechnung

$$\text{mg As/l} = \text{mg As (Einmass)} \cdot \frac{1000}{\text{Einmass in ml}}$$

#### Angabe der Resultate

Arsen in mg As/l, auf Hundertstel Milligramm.

#### Literatur

*Fresenius, W., u. W. Schneider:* Bestimmung von geringen Mengen Arsen mit Silberdiäthylthiocarbamat in der Mineralwasseranalyse. *Z. anal. Chem.* 203, 417–422 (1964).

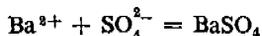
*Jackwerth, E.:* Beitrag zur Frage der Arsenbestimmung in Arzneibuchpräparaten und Feinchemikalien. *Arch. Pharmazie* 295, 779–795 (1962).

## 16. Barium

Durch die Bestimmung nach der angegebenen Arbeitsvorschrift wird das in gelöster Form vorliegende Barium erfasst, ungelöst vorliegende Bariumverbindungen nur dann, wenn sie beim Ansäuern der Probe mit Salzsäure unter den vorliegenden Bedingungen in Lösung gehen. In Wasser und verdünnter Salzsäure unlösliche Verbindungen, vor allem Bariumsulfat, können nicht erfasst werden.

#### Prinzip

Barium bildet mit Sulfat schwerlösliches Bariumsulfat, welches gravimetrisch (d. h. gewichtsanalytisch) als solches bestimmt wird.



Die Arbeitsvorschrift beruht auf den Angaben von *W. D. Treadwell* (1947).

#### Anwendungsbereich, Störungen

Der Anwendungsbereich kann durch die Wahl des Probeneinmasses und durch das Einengen in sehr weiten Grenzen gehalten werden.

Störungen sind grundsätzlich von allen Stoffen, die ebenfalls schwerlösliche Sulfate bilden, zu erwarten, beispielsweise von Blei und von Strontium. Blei- und Strontiumsulfat sind indessen bedeutend weniger schwerlöslich als Bariumsulfat; Blei und Strontium bilden unter den gegebenen Bedingungen bis mindestens 200 mg  $\text{Pb}^{2+}/\text{l}$ , bzw.  $\text{Sr}^{2+}$  keinen Niederschlag.

Stoffe, die sich während des Einengens der Probe ausscheiden, könnten allenfalls auch stören, indem sie bei der Bestimmung mitgewogen würden. Schwermetallhydroxide oder Erdalkaliverbindungen dürften kaum ausfallen, da bei salzsaurer Reaktion eingeengt wird. Allenfalls ausgeflockte organische Stoffe werden beim Glühen des Niederschlages zersetzt und stören daher kaum. Tritt während des Einengens eine Fällung auf, so soll sie vor der Zugabe der Schwefelsäure nicht abfiltriert werden, da in Gegenwart von in der Probe gelösten Sulfationen ein Teil des in der Probe gelösten Bariums bereits während des Einengens ausfallen kann und somit bei der Bestimmung miterfasst werden muss.

#### Spezielle Geräte und Reagenzien

Papierfilter aschefrei für quantitative Analysen, genügend engporig, um Bariumsulfat-Niederschläge abfiltrieren zu können («hartes» Filter), z. B. Schleicher und Schuell, blauband, aschefrei.

oder

Porzellanfiltrertiegel A1, mit passendem Tiegelschuh. Die Filtrertiegel sind nach Gebrauch mit heisser konzentrierter Schwefelsäure (ungefähr 100° C) zu reinigen.

Schwefelsäure ungefähr 0,1 normal

#### Ausführung

Zur Bestimmung ist in ein Becherglas ein Probenvolumen einzumessen, das erwartungsgemäss mindestens 5 mg und höchstens 50 mg  $\text{Ba}^{2+}$  je Probe enthält. Das Probeneinmass ist mit soviel verdünnter Salzsäure zu versetzen, dass die Probe eindeutig sauer reagiert (Indikatorpapier). Falls die Probe ungelöste Stoffe enthält, sind sie jetzt abzufiltrieren. Die Probe wird durch Abdampfen auf etwa 100 ml eingeengt, sofern mehr als 100 ml Probe eingemessen wurden. Bei der Fällung soll sich die Probe in einem 250-ml-Becherglas befinden. In der Siedehitze werden unter Umrühren tropfenweise 10 ml 0,1n Schwefelsäure zugegeben. Hat sich die entstandene Trübung etwas abgesetzt, so ist weiterhin tropfenweise 0,1n Schwefelsäure zuzugeben und zu beobachten, ob an der Eintropfstelle eine Trübung auftritt; ist dies der Fall, so ist soviel 0,1n Schwefelsäure zuzugeben, bis keine Trübung mehr auftritt. Nach dem Abkühlen der Probe wird der Niederschlag durch ein Papierfilter oder einen Porzellanfiltrertiegel filtriert; das Filtrat muss völlig klar ablaufen. Sogleich wird der Niederschlag zuerst mit entsalztem Wasser, dem einige Tropfen 0,1n Schwefelsäure zugesetzt worden sind und zum Schluss dreimal mit entsalztem Wasser gewaschen. Wurde ein Papierfilter verwendet, so ist es in einem gewogenen Porzellan- oder Platintiegel nass zu verbrennen und hierauf ist bei 600 bis

800 °C (Bunsenflamme oder Muffelofen) zu glühen. Bei Verwendung eines Porzellanfiltertiegels ist ebenfalls bei 600 bis 800 °C zu glühen. Der verwendete Tiegel oder Porzellanfiltertiegel wird nach völligem Erkalten im Exsikkator mitsamt dem Rückstand gewogen (Tiegel bzw. Porzellanfiltertiegel müssen, bevor sie – vor der Bestimmung – leer gewogen werden, auf dieselbe Weise geglüht und erkalten gelassen werden).

Die bei gravimetrischen Bestimmungen durchzuführenden Operationen (Filtration, Nassverbrennung der Filter usw.) werden beispielsweise von *F. Merten* (1966) oder von *H. Biltz* u. *W. Biltz* (1955) eingehend beschrieben.

#### Berechnung

Wägeform:  $\text{BaSO}_4$

$\text{mg Ba (Einmass)} = \text{mg BaSO}_4 \text{ (gewogen)} \cdot 0,5885$

$\text{mg Ba/l} = \text{mg Ba (Einmass)} \cdot \frac{1000}{\text{ml Einmass}}$

#### Angabe der Resultate

Barium in mg Ba/l, auf Milligramm

#### Literatur

*Biltz, H., u. W. Biltz*: Ausführung quantitativer Analysen. 7. Aufl. S. 15–24. Stuttgart: S. Hirzel-Verlag 1955.

*Merten, F.*: Der Chemielaborant, Teil 1. 3. Aufl. S. 279–290. Hannover: Gebr. Jänecke-Verlag 1966.

*Treadwell, W. D.*: Tabellen zur quantitativen Analyse. 2. Aufl. S. 56. Wien: F. Deuticke 1947.

## 17. Blei

Blei tritt in Verbindungen zweiwertig auf. Es kommt in Abwasser meist anorganisch gebunden vor. Durch die Bestimmung ist das gesamte Blei zu erfassen.

#### Prinzip

Blei reagiert in geringen Konzentrationen mit Sulfid unter Bildung von kolloidalem, schwarzbraun gefärbtem Bleisulfid, welches photometrisch bestimmt werden kann; die Reaktion wird in stark alkalischer Lösung ausgeführt. Die Arbeitsvorschrift wurde weitgehend von *G. Gad* (1936) übernommen; *J. Müller* (1949) hat dessen Vorschrift kritisch überprüft.

#### Anwendungsbereich, Störungen

Die Bestimmung kann unterhalb von etwa 5 mg Pb/l in der Probe durchgeführt werden; die Erfassungsgrenze liegt bei etwa 0,2 mg Pb/l.

Es stören infolge der Bildung von Färbungen, die derjenigen mit Blei ähnlich sehen:

Eisen(II) und (III)	unter 20 mg/l nur schwach (dank der Kaliumnatriumtartratzugabe)
Silber	schon im Bereich von einigen Zehntel Milligramm im Liter erheblich
Mangan	im Bereich von einigen Milligramm im Liter

Es stören, indem Färbungen entstehen, die von derjenigen mit Blei deutlich verschieden sind:

Zink	weisse Trübung oberhalb etwa 5 mg/l; die Trübung verstärkt sich innert 15 min erheblich
Kobalt	klar, gelb mit Braunstich, schon oberhalb von einigen Zehntelmilligramm im Liter. Die Gelbfärbung ist offenbar auf eine Reaktion des Kobalts mit dem Cyanid zurückzuführen.
Cadmium	klar, eindeutig gelb, stört schon im Bereich von 1 mg/l
Chrom (III)	klar, grünlich, stört bis etwa 10 mg/l nur schwach

Durch Färbung oder Flockung können organische Stoffe stören.

Es stören bis 20 mg/l nicht (weder Färbung noch Trübung):

Aluminium, Arsen(III) und (V), Kupfer(II) (dank der Cyanid-Zugabe), Nickel, Quecksilber (II).

Sollte die Bleibestimmung nach der vorgeschlagenen Vorschrift infolge der Anwesenheit störender Schwermetallionen unmöglich sein, so kann die photometrische Bestimmung mit Dithizon vorgenommen werden, z. B. nach den Standard methods (1960).

#### Spezielle Reagenzien

Blei-Stammlösung: 1,599 g Bleinitrat  $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]$  p. a. werden in entsalztem Wasser, das mit 1 ml konz. Salpetersäure p. a. versetzt wurde, gelöst. Die Lösung wird mit entsalztem Wasser auf 1000 ml ergänzt. 1 ml der Lösung enthält 1 mg Blei.

Blei-Gebrauchslösung: 2 ml Blei-Stammlösung werden mit entsalztem Wasser zu 200 ml verdünnt. Die Gebrauchslösung ist bei Bedarf täglich frisch zu bereiten. 1 ml der Lösung enthält 0,01 mg Blei.

Kaliumnatriumtartratlösung: 25 g Kaliumnatriumtartrat ( $\text{C}_4\text{H}_4\text{KNaO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) p. a. werden in entsalztem Wasser zu 50 ml gelöst.

Kaliumcyanidlösung: 1 g Kaliumcyanid p. a. wird in entsalztem Wasser zu 10 ml gelöst.

Natriumsulfidlösung: 5 g kristallisiertes Natriumsulfid p. a. werden in einer Mischung von 10 ml entsalztem Wasser und 30 ml Glycerin gelöst. Falls sich ein geringer schwarzer Niederschlag ausscheidet [Spuren von Eisen(II)-

sulfid], ist die Lösung nach einigen Tagen mehrmals durch einen mit Wasser angefeuchteten Wattebausch zu filtrieren.

Wasserstoffperoxid: 30 %ig, p. a., z. B. «Perhydrol» (Merck).

Natronlauge p. a.: ungefähr 30 %ig.

### Ausführung

Die Probe ist unmittelbar nach deren Erhebung mit einigen Tropfen Eisessig anzusäuern, um zu verhindern, dass sich Blei an den Gefäßwandungen abscheidet.

Sofern die Anwesenheit störender organischer Stoffe in der Probe anzunehmen ist, werden 50 oder 100 ml derselben in einem Kjeldahlkolben nach Zugabe von 2 ml konz. Schwefelsäure p. a. bis zum Auftreten weißer Schwefelsäuredämpfe eingengt. Nachdem der Kolbeninhalt etwas abgekühlt wurde, werden einige Tropfen Wasserstoffperoxid zugegeben und wird wiederum erhitzt. Sollte der Kolbeninhalt noch nicht ganz farblos und noch nicht nahezu völlig klar sein, so wird die Zugabe von Wasserstoffperoxid und das nachfolgende Erhitzen sooft als nötig wiederholt. Nach dem Abkühlen wird der Kolbeninhalt mit einigen Millilitern Wasser versetzt und das Wasser wiederum bis zum Auftreten weißer Schwefelsäuredämpfe abgedampft, um das Wasserstoffperoxid völlig zu vertreiben. Der abgekühlte Kolbeninhalt wird mit einigen Millilitern Wasser versetzt, wieder gekühlt und quantitativ in einen 50 ml-Nesslerzylinder gespült. Es werden hierauf 2,5 ml Kaliumnatriumtartratlösung und 7,5 ml Natronlauge zugegeben und mit entsalztem Wasser bis zur Marke ergänzt. Nötigenfalls wird die Mischung auf Zimmertemperatur abgekühlt. Dann werden 0,2 ml Kaliumcyanidlösung und 0,2 ml Natriumsulfidlösung zugegeben. Nach der Zugabe jedes einzelnen Reagens ist zu mischen. Die Standardlösungen werden direkt in 50-ml-Nesslerzylinder eingemessen, mit entsalztem Wasser auf etwa 25 ml ergänzt, mit 2 ml konz. Schwefelsäure p. a. versetzt, abgekühlt und hierauf in gleicher Weise wie die Probe mit den weiteren Reagenzien versetzt.

Bestehen keine Hinweise auf die Anwesenheit störender organischer Stoffe in der Probe, so wird ein 50-ml-Nesslerzylinder bis zur Marke mit Probe gefüllt. Hierauf werden 2,5 ml Kaliumnatriumtartratlösung, 1,5 ml Natronlauge, 0,2 ml Kaliumcyanidlösung und 0,2 ml Natriumsulfidlösung zugegeben. Nach der Zugabe jedes einzelnen Reagens ist zu mischen. Die Standardlösungen werden mit entsalztem Wasser auf 50 ml ergänzt und in gleicher Weise mit den Reagenzien versetzt.

In beiden Fällen erfolgt die Farbmessung 5 bis 15 min nach der Zugabe der Natriumsulfidlösung bei 405 bis 420 nm und einer Schichtdicke von 40 oder 50 mm.

### Berechnung

$$\text{mg Pb/l} = \text{mg Pb (Einmass)} \cdot \frac{1000}{\text{ml Einmass}}$$

## Angabe der Resultate

Blei in mg Pb/l, auf Zehntel Milligramm

## Literatur

*Gad, G.*: Eine einfache Methode zur Bestimmung von Blei im Trinkwasser. Gas- u. Wasserfach **79**, 105 (1936).

*Müller, J.*: Beitrag zur kolorimetrischen Bleibestimmung im Trinkwasser. Gesundheits.-Ing. **70**, 407–410 (1949).

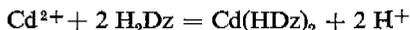
Standard methods for the examination of water and wastewater. 11<sup>th</sup> Edit., S. 377–381. New York: Amer. public. Health Assoc. 1960.

## 18. Cadmium

Cadmium tritt in Verbindungen zweiwertig auf. Es kommt in Abwasser meist anorganisch gebunden vor. Durch die Bestimmung ist das gesamte Cadmium zu erfassen.

## Prinzip

Cadmium reagiert mit Dithizon unter Bildung eines rotgefärbten primären Dithizonates, das mit Chloroform extrahiert wird:



(Das Dithizon wird mit dem Symbol  $\text{H}_2\text{Dz}$  abgekürzt, worin der Ausdruck «Dz» den Rest  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{S}$  bedeutet.)

Die Bildung des Cadmiumdithizonates erfolgt in stark alkalischer, cyanidhaltiger Lösung, um die Bestimmung in Gegenwart anderer, mit Dithizon reagierender Schwermetalle weitgehend selektiv zu gestalten. Der erste Chloroformextrakt (der das Cadmiumdithizonat enthält) wird mit Weinsäurelösung ausgeschüttelt, wobei das Cadmium in die wässrige Phase übergeht und somit von evtl. gebildeten Dithizonaten weiterer Schwermetalle, die in der Chloroformphase zurückbleiben, abgetrennt werden kann. Hierauf erfolgt nach Zugabe von cyanidhaltiger Natronlauge usw. eine zweite Extraktion mit einer verdünnten Lösung von Dithizon in Chloroform. Nach dem Abtrennen dieses Chloroformextraktes wird das Cadmium als Cadmiumdithizonat photometrisch nach dem Einfarbenverfahren bestimmt. Das angewandte Extraktionsverfahren beruht auf den Angaben von *B. E. Saltzman* (1953), die Arbeitsvorschrift wurde von *J. Ganotes* u. Mitarb. (1962) übernommen. Auch die Deutschen Einheitsverfahren (1960) enthalten eine nahezu gleichlautende Arbeitsvorschrift.

## Anwendungsbereich, Störungen

Die Bestimmung kann mit Probeneinmassen, die nicht mehr als 0,01 mg  $\text{Cd}^{2+}$  enthalten, durchgeführt werden.

Nach *J. Canotes* und Mitarb. (1962) stören bis 6 mg  $\text{Pb}^{2+}$ , 3 mg  $\text{Zn}^{2+}$  und 1 mg  $\text{Cu}^{2+}$  im Probeneinmass nicht. Nach den Deutschen Einheitsverfahren

(1960) kann die Störung durch Kobalt mittels Zugabe des Natriumsalzes von Dimethylglyoxim aufgehoben werden und Eisen(III) soll erst in hohen Konzentrationen stören. *B. E. Saltzman* (l. c.) macht Angaben über die Störung durch Thallium.

Organische Stoffe können stören.

#### Spezielle Geräte und Reagenzien

Kaliumnatriumtartratlösung: 250 g Kaliumnatriumtartrat ( $C_4H_4KNaO_6 \cdot 4H_2O$ ) p. a. werden in entsalztem Wasser zu 1000 ml gelöst.

Natronlauge: 20 g Natriumhydroxid p. a. werden in entsalztem Wasser zu 100 ml gelöst. Die Lösung wird in einer Polyäthylenflasche aufbewahrt.

Natronlauge-Kaliumcyanidlösung I: 400 g Natriumhydroxid p. a. und 10 g Kaliumcyanid p. a. werden in entsalztem Wasser zu 1000 ml gelöst. Die Lösung wird in einer Polyäthylenflasche aufbewahrt; sie ist 1 bis 2 Monate lang haltbar.

Natronlauge-Kaliumcyanidlösung II: 400 g Natriumhydroxid p. a. und 0,5 g Kaliumcyanid p. a. werden in entsalztem Wasser zu 1000 ml gelöst. Die Lösung wird in einer Polyäthylenflasche aufbewahrt; sie ist 1 bis 2 Monate lang haltbar.

Hydroxylaminlösung: 20 g Hydroxylammoniumchlorid p. a. werden in entsalztem Wasser zu 100 ml gelöst.

Chloroform: p. a.

Dithizonlösung I: 50 mg Dithizon (Diphenylthiocarbazon) p. a. werden in 500 ml Chloroform p. a. gelöst und im Kühlschrank aufbewahrt.

Dithizonlösung II: 50 ml Dithizonlösung I werden in Chloroform p. a. zu 500 ml verdünnt und im Kühlschrank aufbewahrt.

Weinsäurelösung: 20 g Weinsäure p. a. ( $C_4H_6O_6$ ) werden in entsalztem Wasser zu 1000 ml gelöst und im Kühlschrank aufbewahrt.

Cadmium-Stammlösung: 0,100 g Cadmium-Metall p. a. werden in einer Mischung von 20 ml entsalztem Wasser und 5 ml konz. Salzsäure p. a. unter Erwärmen gelöst. Die Lösung wird in einem Messkolben mit entsalztem Wasser auf 1000 ml verdünnt. Sie wird in einer Polyäthylenflasche aufbewahrt. 1 ml enthält 100 Mikrogramm Cadmium.

Cadmium-Gebrauchslösung: 10,0 ml Cadmium-Stammlösung werden in einen 1000 ml-Messkolben pipettiert, 10 ml konz. Salzsäure p. a. zugesetzt und mit entsalztem Wasser bis zur Marke verdünnt. Vor Gebrauch frisch bereiten! 1 ml enthält 1 Mikrogramm Cadmium.

Waschlösung: 250 ml konz. Salzsäure werden unter leichtem Umrühren zu 250 ml entsalztem Wasser zugegeben.

Thymolblau-Lösung: 0,4 g Thymolblau werden in 100 ml entsalztem Wasser gelöst.

Glasutensilien: Sind vor Gebrauch mit Waschlösung zu spülen.

### Ausführung

Es soll ein Probeneinmass gewählt werden, das erwartungsgemäss 1–10 Mikrogramm Cd enthält.

Ist mit der Anwesenheit störender organischer Stoffe zu rechnen, so werden 5 ml konz. Schwefelsäure p. a. und 5 ml konz. Salpetersäure p. a. zugesetzt, worauf bis zum Auftreten weisser Schwefelsäuredämpfe abgeraucht wird.

Sofern eine solche Vorbehandlung nicht vorgenommen wurde, versetzt man die eingemessene Probe mit 5 ml 2n Salzsäure und erhitzt während 10 min, um etwa in der Probe vorhandenes ungelöstes Cadmium in Lösung zu bringen.

In beiden Fällen wird die vorbehandelte Probe mit entsalztem Wasser auf ungefähr 25 ml verdünnt (oder eingeengt). Nach Zugabe einiger Tropfen Thymolblaulösung wird Natronlauge bis zum Umschlag nach gelb zugesetzt (pH ungefähr 2,8). Nach Überführen in einen 100- bis 150-ml-Scheidetrichter und Nachspülen mit einigen ml entsalztem Wasser erfolgt unter jeweiligem Mischen nach jeder Reagenszugabe die Zugabe von 1 ml Kaliumnatriumtartratlösung, 5 ml Natronlauge-Kaliumcyanidlösung I (Pipette mit Saugheber), 1 ml Hydroxylaminlösung und 15 ml Dithizonlösung I. Der Scheidetrichter wird während 1 min geschüttelt und durch den Stopfen (nicht durch den Hahn) entlüftet. Die Chloroformschicht wird in einen zweiten Scheidetrichter, der vorher mit 25 ml kalter (soeben aus dem Kühlschrank entnommener) Weinsäurelösung versetzt wurde, ablaufengelassen. In den ersten Scheidetrichter werden 10 ml Chloroform gegeben, während 1 min geschüttelt und in den zweiten Scheidetrichter ablaufengelassen. Von der wässrigen Schicht darf dabei nichts in den zweiten Scheidetrichter gelangen. Da die Kontaktzeit des Chloroforms mit der stark alkalischen wässrigen Schicht möglichst kurz gehalten werden soll, sind bei jeder einzelnen Probe die beiden Ausschüttelungen unmittelbar nach der Zugabe der Dithizonlösung vorzunehmen (Cadmiumdithizonat wird bei längerem Kontakt mit stark alkalischen Lösungen merklich zersetzt).

Der zweite Scheidetrichter wird während zwei Minuten geschüttelt; die Chloroformschicht wird abgetrennt und verworfen. Dann werden 5 ml Chloroform zugesetzt, während einer Minute geschüttelt und die Chloroformschicht möglichst sauber abgetrennt. Hierauf werden unter jeweiligem Mischen 0,25 ml Hydroxylaminlösung und 15 ml Dithizonlösung II zugesetzt. Unmittelbar nach der Zugabe von 5 ml Natronlauge-Kaliumcyanidlösung II (Pipette mit Saugheber!) wird während 1 min geschüttelt. In den Scheidetrichterhals wird ein kleiner Wattebausch eingeführt. Dann wird die Chloroformschicht in eine trockene Küvette ablaufengelassen und die Rotfärbung bei 518 nm oder mit einem entsprechenden Filter photometrisch bestimmt.

Gleichzeitig mit den Proben werden aus der Cadmium-Gebrauchslösung Standards von 0–10 Mikrogramm Cadmium angesetzt und mit entsalztem Wasser auf 25 ml ergänzt. Hierauf wird 1 ml Kaliumnatriumtartrat zugesetzt und wie bei den Proben weitergeföhren.

**Berechnung**

$$\text{mg Cd/l} = \text{mg Cd (Einmass)} \cdot \frac{1000}{\text{ml Einmass}}$$

**Angabe der Resultate**

Cadmium in mg Cd/l, auf Zehntel Milligramm

**Literatur**

*Ganotes J., E. Larson and R. Navone*: Suggested dithizone methods for cadmium determination. J. amer. Water Works Assoc. **54**, 852–854 (1962).

*Saltzman B. E.*: Colometric microdetermination of cadmium with dithizone – with improved separation of interfering metals. Analytic Chem. **25**, 493–496 (1953).

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung. 3. Aufl., E 19. Weinheim/Bergstr.: Verlag Chemie GmbH, 1960.

**19. Chrom (III)****Prinzip**

Chrom(III) wird nicht direkt als solches, sondern als Differenz zwischen dem Gehalt an gesamtem Chrom und an Chrom(VI) ermittelt. Das gesamte Chrom entspricht der Summe an Chrom(III) und Chrom(VI). Chrom(II)-Verbindungen sind sehr unbeständig, da sie sehr leicht zu Chrom(III) oxydiert werden.

Die Bestimmung des gesamten Chroms erfolgt nach der Oxydation des Chrom(III) zu Chrom(VI) mittels Kaliumpermanganat in saurer Lösung. Das überschüssige Kaliumpermanganat wird nach der Oxydation mit Natriumazid entfärbt. Hierauf erfolgt die photometrische Bestimmung des gesamten Chroms – ursprünglich vorhandenes Chrom(VI) und zu Chrom(VI) oxydiertes Chrom(III) – als Chrom(VI) nach der Umsetzung mit Diphenylcarbazid zu einem violetten Reaktionsprodukt (Bestimmung: vgl. Chrom(VI)).

Die Bestimmung erfolgt in Anlehnung an die Vorschrift der Standard methods (1960); wichtige Hinweise zur Ausführung geben ferner *B. E. Saltzman* (1952) sowie *M. Lieber* (1956).

**Störungen**

Nach *O. G. Koch* und *G. A. Koch* (1964) können vor allem folgende Metalle stören: Molybdän(VI) gibt in mineralaurer Lösung einen blauvioletten Komplex, doch kann das Chrom noch neben der 10-fachen Menge Molybdän(VI) mit einem Fehler von ungefähr 1% bestimmt werden. Quecksilber(I) und -(II) geben wenig stabile blauviolette Färbungen. Vanadin(V) und Eisen(III) geben gelbe bis braune Färbungen; das Eisen wird durch die Zugabe der Phosphorsäure maskiert, allerdings darf mit der Extinktionsmessung nicht allzulang zugewartet werden. Organische Stoffe können stören.

## Reagenzien

Chrom(VI)-Stammlösung: 0,2828 g Kaliumdichromat p. a. ( $K_2Cr_2O_7$ ) werden in entsalztem Wasser zu 1000 ml gelöst. 1 ml der Lösung enthält 0,1 mg Chrom(VI).

Chrom(VI)-Gebrauchslösung: 5 ml der Chrom(VI)-Stammlösung werden mit entsalztem Wasser zu 500 ml verdünnt. 1 ml der Lösung enthält 0,001 mg Chrom(VI). Bei Bedarf frisch bereiten!

Diphenylcarbazidlösung: 0,1 g Diphenylcarbazid ( $D_{13}H_{14}ON_4$ ) werden in 20 ml Aceton p. a. gelöst. Die Lösung färbt sich bei längerem Stehenlassen braun; im Kühlschrank aufbewahrt ist sie einige Tage lang haltbar.

Salpetersäure konz. p. a.

Schwefelsäure konz. p. a.

Schwefelsäure 1 + 1: 1 Volumenteil Schwefelsäure konz. p. a. zu 1 Volumenteil entsalztem Wasser zugeben (Vorsicht, Erwärmung!).

Methylorangelösung: 0,05 g Methylorange werden in Wasser zu 100 ml gelöst.

Ammoniak konz. p. a.

Phosphorsäure p. a., 85 %ig.

Kaliumpermanganatlösung: 4 g Kaliumpermanganat p. a. werden in 100 ml entsalztem Wasser gelöst.

Natriumazidlösung: 0,5 g Natriumazid ( $NaN_3$ ) werden in 100 ml entsalztem Wasser gelöst.

## Ausführung

1. Ist in der Probe neben Chrom(III) auch Aluminium zu bestimmen, so empfiehlt es sich – falls keine störenden organischen Stoffe vorliegen – nach der Vorschrift «Aluminium: Ausführung 3. Bestimmung bei Anwesenheit von Chrom» vorzugehen. Ist dies nicht der Fall, so soll ein Probeneinmass gewählt werden, das erwartungsgemäss 0,005 bis 0,05 mg Cr enthält.

2. Ist mit der Anwesenheit störender organischer Stoffe zu rechnen, so ist das Probeneinmass in einem Kjeldahlkolben mit 2,5 ml konz. Schwefelsäure und mit 2,5 ml konz. Salpetersäure zu versetzen. Es wird zum Sieden erhitzt und bis zum Auftreten weisser Schwefelsäuredämpfe eingecngt. Falls die Lösung nicht klar und farblos geworden ist, sind weitere 2,5 ml Salpetersäure zuzusetzen und ist wiederum bis zum Auftreten weisser Schwefelsäuredämpfe zu erhitzen. Die Mischung wird nahezu auf Zimmertemperatur abgekühlt und mit entsalztem Wasser auf etwa 40 ml ergänzt.

3. Ist die Anwesenheit störender organischer Stoffe auszuschliessen, so wird das Probeneinmass durch Verdünnen mit entsalztem Wasser oder durch Einengen auf etwa 40 ml gebracht.

4. Die nach 2. oder 3. erhaltenen Lösungen werden mit 1 bis 2 Tropfen Methylorange versetzt. Färbt sich der Indikator rot, so ist tropfenweise

Ammoniak zuzugeben, bis er sich gelb färbt. Hierauf wird zur gelbgefärbten Lösung tropfenweise Schwefelsäure 1 + 1 zugegeben, bis eben wieder Rotfärbung auftritt, und dazu noch 1,0 ml Schwefelsäure 1 + 1 sowie 0,15 ml Phosphorsäure zugesetzt.

Die Lösung wird zum Sieden erhitzt, und es werden 2 Tropfen Kaliumpermanganatlösung zugesetzt. Falls die Violettfärbung während des weiteren Siedens ausbleicht, ist die Zugabe der Kaliumpermanganatlösung zu wiederholen; es muss eine kräftige Violettfärbung noch nach 2 Minuten langem Sieden bestehen bleiben. Hierauf wird 1 ml Natriumazidlösung zugegeben und wiederum zum leichten Sieden erhitzt. Falls die Rotfärbung nach 30 Sekunden langem Sieden nicht völlig verschwindet, ist noch ein- bis zweimal 1 ml Natriumazidlösung zuzugeben. Das verdampfte Wasser ist nach Bedarf zu ergänzen. Das Sieden ist bis 1 min nach dem vollständigen Verschwinden der Färbung fortzusetzen. Ein möglicherweise gebildeter Niederschlag von Mangandioxid ist durch Glaswolle oder ein Glasfilter abzufiltrieren. Das Filter ist mit möglichst wenig entsalztem Wasser nachzuwaschen.

5. Die wenn nötig filtrierte, abgekühlte Lösung wird mit entsalztem Wasser in einem Messzylinder oder Nesslerzylinder auf 50 ml ergänzt. Dann wird 1,0 ml Diphenylcarbazidlösung zugesetzt und sofort vermischt. Die Farbmessung erfolgt nach 5 bis 10 min bei 540 nm oder mit einem entsprechenden Filter.

6. Einmasse an Chrom(VI)-Gebrauchslösung, die 0,005 bis 0,05 mg Cr enthalten, werden, falls die Proben nach 2. vorzubehandeln sind, in gleicher Weise mit Schwefelsäure und Salpetersäure vorbehandelt. Wird bei den Proben die Vorbehandlung nach 2. weggelassen, so wird sie auch bei den Standards weggelassen. In jedem Falle ist die Behandlung sowie die Farbmessung nach 4. und 5. bei den Standards in gleicher Weise wie bei den Proben vorzunehmen.

### Berechnung

Durch die Bestimmung wird das gesamte Chrom erfasst. Die Bestimmung des Chrom(VI) erfolgt nach der betreffenden Vorschrift.

$$\text{Gesamtes Chrom: mg Cr/l} = \text{mg Cr (Einmass)} \cdot \frac{1000}{\text{ml Einmass}}$$

$$\text{Chrom(III): mg Cr(III)/l} = \text{mg Cr (gesamt)/l} - \text{mg Cr(VI)/l}$$

Angabe der Resultate

Chrom(III) in mg Cr(III)/l, auf Zehntel Milligramm

### Literatur

*Lieber, M.*: Permanganate-azide test for total chromium in water. *J. amer. Water Works Assoc.* **48**, 295-299 (1956).

*Saltzman, B. E.*: Microdetermination of chromium with diphenylcarbazide by permanganate oxydation. *Analytic. Chem.* **24**, 1016-1020 (1952).

Standard methods for the examination of water and wastewater. 11<sup>th</sup> Edit., S. 366-370, New York: Amer. publ. Health Assoc. 1960.

Weitere Literaturangaben: vgl. Chrom (VI).

## 20. Chrom (VI)

### Prinzip

Chrom(VI) reagiert mit Diphenylcarbazid unter Bildung eines intensiv violett gefärbten Chrom-Carbazonkomplexes (*H. Marchart* 1964). Das violett gefärbte Reaktionsprodukt wird photometrisch bestimmt. Die Arbeitsvorschrift wurde weitgehend aus den Standard methods (1960) übernommen.

### Anwendungsbereich, Störungen

Die Erfassungsgrenze liegt bei etwa 0,02 Cr mg/l.

Nach *O. G. Koch* und *G. A. Koch* (1964) können vor allem folgende Metalle stören: Molybdän(VI) gibt in mineralisaurer Lösung einen blauviolettten Komplex, doch kann das Chrom(VI) noch neben der 10-fachen Menge Molybdän(VI) mit einem Fehler von ungefähr 1% bestimmt werden. Quecksilber(I) und -(II) geben wenig stabile blauviolette Färbungen. Vanadin(V) und Eisen(III) geben gelbe bis braune Färbungen; das Eisen wird durch die Zugabe der Phosphorsäure maskiert, allerdings darf mit der Extinktionsmessung nicht allzulange zugewartet werden.

Chrom(III) stört bis mindestens 10 mg Cr/l nicht.

Nitrit stört oberhalb von etwa 5 mg  $\text{NO}_2^-/\text{l}$ , indem der gebildete Farbstoff zu einem merklichen Anteil rasch zersetzt wird. Freies Chlor stört oberhalb 2 mg  $\text{Cl}_2/\text{l}$  merklich negativ.

Von sämtlichen Stoffen, die zwar nicht beim pH-Wert der Probe, wohl aber bei saurer Reaktion (nämlich nach dem Zugeben der Schwefelsäure und der Phosphorsäure bei der Bestimmung) Chrom(VI) zu Chrom(III) reduzieren können, sind Störungen im negativen Sinn zu erwarten [Beispiele: Sulfid, Sulfit, Eisen(II)]. Sulfid kann nach *D. W. Graham* (1943) durch Alkalisieren und Zinksulfat-Zugabe entfernt werden.

Bei Abwässern, die organische Stoffe enthalten, kann unter Umständen auch während der Aufbewahrung der Probe eine Reduktion des Chrom(VI) zu Chrom(III) stattfinden; in solchen Wässern ist daher die Bestimmung sogleich nach der Probenahme vorzunehmen.

### Reagenzien

Chrom(VI)-Stammlösung: 0,2828 g Kaliumdichromat p. a. ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) werden in entsalztem Wasser zu 1000 ml gelöst. 1 ml der Lösung enthält 0,1 mg Chrom(VI).

Chrom(VI)-Gebrauchslösung: 5 ml der Chrom(VI)-Stammlösung werden mit entsalztem Wasser zu 500 ml verdünnt. 1 ml der Lösung enthält 0,001 mg Chrom(VI). Bei Bedarf frisch bereiten!

Diphenylcarbazidlösung: 0,1 g Diphenylcarbazid ( $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{ON}_4$ ) werden in 20 ml Aceton p. a. gelöst. Die Lösung färbt sich bei längerem Stehenlassen braun; im Kühlschrank aufbewahrt ist sie einige Tage lang haltbar.

Schwefelsäure 1 + 1: 1 Volumenteil Schwefelsäure konz. p. a. wird zu 1 Volumenteil entsalztem Wasser zugegeben (Vorsicht: Erwärmung!).

Ammoniak konz. p. a.

Phosphorsäure 85%ig

#### Ausführung

Ein Probeneinmass (höchstens 50 ml), das erwartungsgemäss 0,002 bis 0,05 mg Cr(VI) enthält, wird wenn nötig mit Hilfe von Indikatorpapier mit Schwefelsäure oder Ammoniumhydroxid auf ungefähr pH 7 neutralisiert. Dann wird mit entsalztem Wasser auf 50 ml ergänzt und 1,0 ml Schwefelsäure 1 + 1 sowie 0,15 ml Phosphorsäure zugegeben. Nötigenfalls wird durch ein Glasfilter oder Glaswolle filtriert.

Die Mischung, bzw. das Filtrat wird mit 1 ml Diphenylcarbazidlösung unter sofortigem Mischen versetzt. Die Farbmessung erfolgt nach 5 bis 10 min bei 540 nm oder mit einem entsprechenden Filter.

In gleicher Weise werden gleichzeitig durch Verdünnen der Chrom(VI)-Gebrauchslösung mit Einmassen von 0,002 bis 0,05 mg Cr (entsprechend 0,04 bis 1,0 mg Cr/l) Standards angesetzt. Die Zugabe der Reagenzien und die Farbmessung erfolgt in derselben Weise wie bei der Probe.

#### Berechnung

$$\text{mg Cr(VI)/l} = \text{mg Cr(VI) (Einmass)} \cdot \frac{1000}{\text{ml Einmass}}$$

#### Angabe der Resultate

Chrom(VI) in mg Cr(VI)/l, auf Hunderstel Milligramm.

#### Literatur

*Graham, D. W.*: Chromium – a water and sewage problem. J. amer. Water Works Assoc. 35, 159–164 (1943).

*Koch O. G. und G. A. Koch*: Handbuch der Spurenanalyse. S. 480. Berlin-Göttingen-Heidelberg-New York: Springer-Verlag 1964.

*Marchart, H.*: Über die Reaktion von Chrom mit Diphenylcarbazid und Diphenylcarbazon. Analyt. chim. Acta. 30, 11–17 (1964).

Standards methods for the examination of water and wastewater, 11th. Edit. S. 370–371. New York: Amer. publ. Health Assoc. 1960.

## 21. Eisen

Die Beurteilung der höchstzulässigen Grenzwerte ist besonders beim Eisen stark von den örtlichen Verhältnissen abhängig, weshalb hier ganz speziell auf Punkt I. 5. der Richtlinien hinzuweisen ist. Normalerweise wird durch die Bestimmung das gesamte Eisen erfasst, d. h. die Eisen(II)- und Eisen(III)-Verbindungen, ob sie Eisen-Ionen enthalten oder ob sie als komplexe Eisenverbindungen und ob sie gelöst oder ungelöst vorliegen. Gegebenenfalls ist durch die kantonale Gewässerschutzfachstelle zu entscheiden, ob das gesamte oder das gelöste Eisen oder beides bestimmt werden soll.

## Prinzip

Das Eisen(II)-Ion bildet mit 2,2'-Dipyridyl einen rotgefärbten Komplex mit der Zusammensetzung  $1 \text{ Fe} + 3 \text{ Dipyridyl}$  (*E. Asmus* 1960). Das in der Probe vorliegende Eisen(III) wird vorher durch Hydroxylamin zu Eisen(II) reduziert, womit bei der Bestimmung das Eisen beider Wertigkeitsstufen erfasst wird. Die angegebene Arbeitsvorschrift beruht weitgehend auf den Angaben von *M. L. Moss* und Mitarb. (1942) sowie von *N. Davis* u. Mitarb. (1958).

## Anwendungsbereich, Störungen

Die Erfassungsgrenze liegt bei etwa 0,02 mg Fe/l.

Über die Störungen durch weitere Schwermetalle wie Kobalt, Kupfer, Mangan, Nickel, Quecksilber, Zink geben *M. L. Moss* u. Mitarb. (1942) an, dass sie in Konzentrationen oberhalb 5 bis 20 mg/l stören.

*M. Grat* (1957, 1958) weist darauf hin, dass Kobalt, Mangan, Nickel und Zink im negativen Sinne stören, falls die Gewichtsverhältnisse oberhalb folgender Werte liegen: Zn:Fe 25, Co:Fe 15; Ni:Fe 22, Mn:Fe 80.

## Reagenzien und spezielle Geräte

Eisen-Stammlösung: 4,317 g Ammoniumeisen(III)-sulfat p. a.  $[(\text{NH}_4)_2 \text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$  werden in einem 500 ml Messkolben in etwa 400 ml Wasser gelöst, mit 1 ml konz. Schwefelsäure p. a. versetzt und mit entsalztem Wasser auf 500 ml aufgefüllt. 1 ml der Lösung enthält 1 mg Fe.

Eisen-Gebrauchslösung: 2,00 ml der Eisen-Stammlösung werden mit 0,5 ml Salpetersäure 1 + 1 versetzt und mit entsalztem Wasser auf 200 ml verdünnt. 1 ml der Lösung enthält 0,01 mg Fe.

2,2'-Dipyridyllösung: 1 g 2,2'-Dipyridyl p. a. wird in 50 ml n Salzsäure gelöst und hierauf mit entsalztem Wasser auf 500 ml verdünnt.

Hydroxylammoniumchlorid (= Hydroxylamin-hydrochlorid), p. a.

Natriumhydrogencarbonat p. a.

Salpetersäure 1 + 1: 1 Volumenteil konz. Salpetersäure p. a. wird mit 1 Volumenteil entsalztem Wasser gemischt.

Geräte zur Filtration bei der Bestimmung des gelösten Eisens: vgl. Gesamte ungelöste Stoffe.

## Ausführung

### 1. Bestimmung des gesamten Eisens

1.1 Falls die Probe nicht schon deutlich sauer reagiert (Indikatorpapier: pH 4), empfiehlt es sich, für die Eisenbestimmung einen separaten Probenanteil in eine Flasche zu füllen und an Ort und Stelle mit 2 ml Salpetersäure 1 + 1 je 200 ml Probe zu versetzen (Konservierung).

1.2 Wird auf die unter 1.1 angegebene Konservierung der Probe verzichtet, so ist die Probe im Laboratorium vor der Entnahme des Einmasses für die Eisenbestimmung kräftig zu schütteln, um evtl. ausgefallene Eisenhydroxide gleichmässig zu verteilen.

1.3 Es ist ein Probeneinmass zu wählen, das erwartungsgemäss 0,005 bis 0,1 mg Fe enthält.

1.4 Ist mit der Anwesenheit störender organischer Stoffe bzw. von komplexen Eisenverbindungen zu rechnen oder ist die Konservierung der Probe nach 1.1 unterlassen worden, so ist das Probeneinmass in einer Porzellan- oder Platinschale zur Trockene einzudampfen. (Erfolgt das nachfolgende Glühen in einem Muffelofen, so empfiehlt sich die Verwendung flacher Porzellanschalen, erfolgt es über einer Bunsenflamme, so sind runde Porzellanschalen besser geeignet). Der Trockenrückstand ist durch Glühen entweder in einem Muffelofen auf 500° C oder über einer Bunsenflamme bis zur dunkeln Rotglut zu erhitzen. Die Maximaltemperatur muss während mindestens 5 min eingehalten werden. Nach dem Abkühlen ist der Glührückstand in soviel Salpetersäure 1 + 1 (etwa 1 bis 2 ml) aufzunehmen, dass das darin enthaltene Eisen völlig in Lösung geht. Die Salpetersäure ist hierauf bis fast zur Trockene abzdampfen; der Rückstand wird mit entsalztem Wasser gelöst, in einem 50-ml-Nesslerzylinder gespült und mit entsalztem Wasser bis zur Marke ergänzt.

1.5 Ist die Anwesenheit störender organischer Stoffe bzw. von komplexen Eisenverbindungen praktisch auszuschliessen und ist die Konservierung nach 1.1 vorgenommen worden, so kann auf das Glühen nach 1.4 verzichtet werden. Das nach 1.3 gewählte Probeneinmass wird nötigenfalls in einem 50-ml-Nesslerzylinder mit entsalztem Wasser bis zur Marke ergänzt.

1.6 Es werden eine Blindprobe sowie Standards mit Einmassen an Eisen-(III)-Gebrauchslösung, die 0,005 bis 0,1 mg Fe enthalten, in 50-ml-Nesslerzylindern angesetzt, mit 0,5 ml Salpetersäure 1 + 1 versetzt und mit entsalztem Wasser bis zur Marke ergänzt.

1.7 Die nach 1.4 oder 1.5 vorbehandelten Proben, die Blindprobe sowie die Standards (nach 1.6) werden mit einer Spatelspitze Hydroxylammoniumchlorid unter Umrühren versetzt. Sobald es sich vollständig gelöst hat, gibt man 5 ml Dipyridyllösung zu und mischt um. Nach 5 min wird die Lösung mit festem Natriumhydrogencarbonat neutralisiert, bis keine Gas-(Kohlendioxid-) Entwicklung mehr stattfindet. Nach frühestens 30 min erfolgt die Farbmesung bei 520 nm oder mit einem entsprechenden Filter.

## 2. Bestimmung des gelösten Eisens

Ein Probenanteil ist möglichst unmittelbar oder innert weniger Minuten nach der Probenahme durch ein Membranfilter zu filtrieren. Die ersten 25 ml Filtrat sind zu verwerfen. Das Filtrat wird nach 1.1 mit Salpetersäure zur Konservierung versetzt. Die Eisenbestimmung im Filtrat wird nach 1.3 bis 1.7 vorgenommen.

Falls keine Laborvakuum- oder Wasserstrahlpumpe in der Nähe der Probenahmestelle zur Verfügung steht, kann auch ein engporiges Papierfilter verwendet werden, z. B. Schleicher & Schuell Nr. 589/3, Blauband. Es ist allerdings zu beachten, dass sehr feindisperse ungelöste Eisenverbindungen in das Filtrat gelangen und dann damit als «gelöstes Eisen» erfasst werden können.

## Berechnung

$$\text{mg Fe/l} = \text{mg Fe (Einmass)} \cdot \frac{1000}{\text{ml Einmass}}$$

## Angabe der Resultate

Eisen in mg Fe/l, auf Hundertstel Milligramm

## Literatur

*Asmus E.*: Eine neue Methode zur Ermittlung der Zusammensetzung schwacher Komplexe, Ermittlung mit der Job-Methode. *Z. analyt. Chem.* 178, 104–116 (1960).

*Davis N., C. E. Osborne and H. A. Nash*: pH-adjustment in colorimetric iron-determination. *Analytic. Chem.* 30, 2035 (1958).

*Gassner K.*: Photometrische Eisenbestimmung in Orthophosphat und kondensierten Phosphaten mit 2,2'-Dipyridyl. *Z. analyt. Chem.* 153, 81–83 (1956).

*Grat M.*: Dosage colorimétrique du fer par l' $\alpha'$ -dipyridyle, *Analyt. chim. Acta* 17, 348 (1957), *Analyt. chim. Acta* 19, 108 (1958).

*Moss M. L., and M. G. Mellon*: Colorimetric determination of iron with 2,2'-bipyridyl and with 2,2', 2''-terpyridyl. *Analytic. Chem.* 14, 862–865 (1942).

## 22. Kupfer

Im Abwasser kann Kupfer in zweiwertiger, seltener in ein- und dreiwertiger Bindung in ionogener und komplexer Form und in ungelösten Verbindungen enthalten sein.

Der Richtwert von 1 mg Cu/l für eine Abwassereinleitung in einen Vorfluter oder in eine Kanalisation mit Anschluss an eine mechanisch-biologische Kläranlage bezieht sich auf das *gesamte* Kupfer.

## Prinzip

Kupfer(I)-Ionen bilden mit Neocuproin (2,9-Dimethyl-1,10-phenanthrolin) bei pH 3 bis 10 eine mit organischen Lösungsmitteln, z. B. mit Amylalkohol, aus wässriger Lösung extrahierbare, gelbgefärbte und mit kolorimetrischen Messmethoden erfassbare Komplexverbindung. Kupfer-Ionen mit höherer Wertigkeit werden vor der Reagenzienzugabe mit Hydroxylammoniumchlorid reduziert.

## Anwendungsbereich, Störungen

Das Untersuchungswasser soll höchstens 10 mg Cu/l enthalten. Wasser, in welchem ein höherer Kupfergehalt zu erwarten ist, muss verdünnt werden. Die Erfassungsgrenze liegt bei der im folgenden angegebenen Arbeitsweise bei etwa 0,1 mg Cu/l. Bei visuellem Farbintensitätsvergleich sind bei einer Konzentration von 1 mg Cu/l Unterschiede von 0,1 mg Cu/l noch erkennbar.

Kupfer in Cyanidkomplexen sowie in unlöslichen Verbindungen entzieht sich der normalen Bestimmung. Wird die Probe mit Schwefelsäure und Wasserstoffperoxid gekocht, so zerfallen die Cyanidkomplexverbindungen und es werden die meisten wasserunlöslichen Kupferverbindungen gelöst.

Bei Anwesenheit störender organischer Stoffe oder falls in verdünnter Schwefelsäure unlösliche Kupferverbindungen vorliegen, ist die nasse Mineralisierung vorzunehmen.

#### Reagenzien und spezielle Geräte

Schwefelsäure, ungefähr 20 vol.-%ig: Zu 500 ml entsalztem Wasser werden 200 ml konz. Schwefelsäure p. a. zugegeben, die Mischung abgekühlt und mit entsalztem Wasser auf 1000 ml ergänzt.

Natronlauge: ungefähr 30%ig, p. a.

Wasserstoffperoxid: ungefähr 30%ig, p. a.

Schwefelsäure konz. p. a.

Salpetersäure konz. p. a.

Phenolphthaleinlösung: 1%ige Lösung von Phenolphthalein in Äthanol.

Natriumcitratlösung: 0,6 g Natriumcitrat p. a. ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 5\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ ) werden in 100 ml entsalztem Wasser gelöst.

Hydroxylammoniumchloridlösung: 10 g Hydroxylammoniumchlorid p. a. ( $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ ) werden in 100 ml entsalztem Wasser gelöst.

Neocuproinlösung: 0,2 g Neocuproin p. a. ( $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2$ ) werden in 100 ml Amylalkohol gelöst.

Amylalkohol (Gärungsamylalkohol) p. a. oder ein Produkt, dessen Eignung für die Bestimmung überprüft wurde.

Natriumacetat p. a.

Natriumsulfat wasserfrei

Kupfer-Stammlösung: 100 mg Kupferfolie p. a. werden in 3 ml konz. Salpetersäure p. a. und 3 ml entsalztem Wasser gelöst. Dann wird dieser Lösung 1 ml konz. Schwefelsäure p. a. zugesetzt und die Salpetersäure und Schwefelsäure bis fast zur Trockene abgeraucht. Nach dem Abkühlen wird der Rückstand mit entsalztem Wasser aufgenommen und mit entsalztem Wasser zu 1000 ml aufgefüllt. 1 ml Lösung enthält 0,1 mg  $\text{Cu}^{2+}$ .

Kupfer-Gebrauchslösung: 100 ml der Kupfer-Stammlösung werden mit entsalztem Wasser zu 1000 ml aufgefüllt. Die Gebrauchslösung ist stets frisch aus der Stammlösung herzustellen. 1 ml enthält 0,01 mg  $\text{Cu}^{2+}$ .

Entsalztes Wasser: In der Regel dürfte der Kupfergehalt von entsalztem Wasser so gering sein, dass es für die Herstellung der Reagenzien und für die vorzunehmende Bestimmung ohne weiteres verwendet werden kann.

Scheidetrichter nach Squibb, Inhalt ungefähr 100 ml.

#### Ausführung

##### 1. Vorbehandlung

Entsprechend den im Abschnitt «Anwendungsbereich, Störungen» gemachten Angaben ist nötigenfalls eine Vorbehandlung nach 1.1 oder 1.2 vorzunehmen.

1.1 Zerstörung der Cyanidkomplexe, Lösung der in verdünnter Schwefelsäure löslichen Kupferverbindungen: 100 ml der durchmischten Probe werden in einen 300 ml fassenden Erlenmeyerkolben gegeben und mit 20 ml 20 vol.-%iger Schwefelsäure und 2 Tropfen Wasserstoffperoxid versetzt, unter Vermeiden von Spritzverlusten mässig gekocht und zur Hälfte eingedampft. Siedestab!

Hernach wird die Probe abkalteln gelassen und mit entsalztem Wasser im Messkolben auf 100 ml aufgefüllt.

1.2 Nasse Mineralisierung bzw. Auflösung von in verdünnter Schwefelsäure unlöslichen Kupferverbindungen: 25 ml der durchmischten Probe werden in einen Kjeldahlkolben eingemessen und mit 2,5 ml konz. Schwefelsäure sowie mit 2,5 ml konz. Salpetersäure versetzt.

Es wird zum Sieden erhitzt und bis zum Auftreten weisser Schwefelsäuredämpfe eingeengt. Falls die Lösung nicht klar und farblos geworden ist, sind weitere 2,5 ml Salpetersäure zuzusetzen und ist wiederum bis zum Auftreten weisser Schwefelsäuredämpfe zu erhitzen. Die Mischung wird nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur in einem Messkolben mit entsalztem Wasser auf 25 ml ergänzt.

## 2. Analysengang

10 ml nicht vorbehandelter Probe oder einer nach 1.1 oder 1.2 erhaltenen Lösung werden im Scheidetrichter

- mit Natronlauge tropfenweise und unter Verwendung der Phenolphthaleinlösung neutralisiert
- mit 1 bis 2 Tropfen 20 vol.-%iger Schwefelsäure schwach angesäuert (pH-Wert ungefähr 3)
- unter gutem Umschütteln nacheinander mit folgenden Reagenzien vermischt:

1 ml Natriumcitratlösung

1 ml Hydroxylammoniumchloridlösung

1 ml Neocuproinlösung

ungefähr 1 g Natriumacetat

- mit 20 ml Amylalkohol mindestens eine halbe Minute lang ausgeschüttelt
- nachdem sich die Schichten genügend vollständig getrennt haben, wird die wässrige Schicht abgelassen und verworfen.

Die in Anwesenheit von Kupfer in der nötigenfalls durch ein trockenes Faltenfilter filtrierte Amylalkoholschicht aufgetretene Gelbfärbung kann mit ebenso behandelten Kupfer-Standardlösungen visuell im Reagensglas, im Kolorimeterrohr, im Glasfläschchen oder photoelektrisch bei 454 nm oder mit einem entsprechenden Filter verglichen werden.

Farbvergleichslösungen sind während mehrerer Wochen haltbar.

Zur Kontrolle der Reagenzien ist eine Blindprobe mit entsalztem Wasser anzusetzen.

Zur Prüfung, ob der Kupfergehalt der Probe über oder unter dem Richtwert von 1 mg Cu/l liegt, genügt der Ansatz des entsprechenden Standards (1 ml der Kupfer-Gebrauchslösung + ungefähr 10 ml entsalztes Wasser).

Berechnung

$$\text{mg Cu/l} = \text{mg Cu (Einmass)} \cdot \frac{1000}{\text{ml Einmass}}$$

Angabe der Resultate

Kupfer in mg Cu/l, auf Zehntel Milligramm

Literatur

*Smith, G. F., and W. H. Mc. Curdy:* 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline, new specific in spectrophotometric determination of copper. *Analytic. Chem.* **24**, 371-373 (1952).

*Ott, R.,* Gewässerschutzamt des Kantons Aargau: Bestimmung von Kupfer in Wasser und Abwasser, kolorimetrisches Verfahren mit Neocuproin (1958).

## 23. Nickel

Im Abwasser kann Nickel in zweiwertiger, selten in drei- und vierwertiger Bindung in ionogener und komplexer Form und in ungelösten Verbindungen vorhanden sein.

Der Richtwert von 2 mg Ni/l für eine Abwassereinleitung in einen Vorfluter oder in eine Kanalisation mit Anschluss an eine mechanisch-biologische Kläranlage bezieht sich auf das *gesamte* Nickel.

Wo cyanidhaltige Abwässer mit Nickelsulfat entgiftet werden, muss die kantonale Gewässerschutzfachstelle entsprechend Abschnitt I.5 der Richtlinien über die Beschaffenheit abzuleitender Abwässer vom 1. 9. 1966 entscheiden, ob die örtlichen Verhältnisse eine höhere Konzentration an Kalium- oder Natriumnickel(II)-tetracyanid zulassen.

Prinzip

Nickel(III)- und Nickel(IV)-Ionen ergeben in ammoniakalischer Lösung mit Dimethylglyoxim rot gefärbte, im fraglichen Konzentrationsbereich lösliche und mit kolorimetrischen Messmethoden erfassbare Komplexverbindungen. Nickel(II)-Ionen werden vor der Reagenzienzugabe mit Brom oxydiert.

Anwendungsbereich, Störungen

Das Untersuchungswasser soll höchstens 10 mg Ni/l enthalten. Wasser, in welchem ein höherer Nickelgehalt zu erwarten ist, muss verdünnt werden. Die Erfassungsgrenze liegt bei der im folgenden angegebenen Arbeitsweise bei etwa 0,1 mg Ni/l.

Bei visuellem Farbvergleich sind bei einem Nickelgehalt von 2 mg/l Unterschiede von 0,2 mg/l noch erkennbar.

Nickel im Cyanidkomplex sowie in unlöslichen Verbindungen entzieht sich der normalen Bestimmung. Wird die Probe mit Schwefelsäure gekocht, so zerfällt der Cyanidkomplex und werden die meisten wasserunlöslichen Nickelverbindungen gelöst.

Bei Anwesenheit störender organischer Stoffe oder falls in verdünnter Schwefelsäure unlösliche Nickelverbindungen vorliegen, ist die trockene Mineralisierung vorzunehmen.

Kupfer-, Chrom-, Eisen- und Kobalt-Ionen sowie weitere seltenere Kationen beeinflussen das Analyseergebnis durch Eigenfärbung bzw. durch Bildung gefärbter Verbindungen mit Dimethylglyoxim nach Oxydation. Die störenden Kationen lassen sich durch Extraktion des Nickels vor der Bestimmung abtrennen.

#### Reagenzien und besondere Geräte

Schwefelsäure, ungefähr 20 vol.-%ig: Zu 500 ml entsalztem Wasser werden 200 ml konz. Schwefelsäure p. a. zugegeben, die Mischung abgekühlt und mit entsalztem Wasser auf 1000 ml ergänzt.

Natronlauge: ungefähr 30%ig, p. a.

Phenolphthaleinlösung: 1%ige Lösung von Phenolphthalein in Äthanol

Natriumcitratlösung: 10 g Natriumcitrat p. a. ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 5 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ ) werden in 100 ml entsalztem Wasser gelöst.

Ammoniak, konz. p. a. ungefähr 25%ig.

Dimethylglyoximlösung: 1 g Dimethylglyoxim p. a. ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2$ ) wird in 100 ml Äthanol gelöst.

Chloroform: p. a. oder ein Produkt, dessen Eignung für die Bestimmung überprüft wurde.

Ammoniak verdünnt: 2 ml konz. Ammoniak werden mit entsalztem Wasser zu 100 ml verdünnt.

Salzsäure 0,5 normal.

Salpetersäure 1 + 1: 1 Volumen konz. Salpetersäure p. a. wird mit 1 Volumen entsalztem Wasser gemischt.

Bromwasser, gesättigt: Vor Licht geschützt aufbewahrt einige Wochen lang haltbar. Ist zu verwerfen, wenn die Farbe merklich heller wird.

Nickel-Stammlösung: 100 mg Nickeldraht oder Nickelpulver p. a. werden in einer Mischung von 8 ml entsalztem Wasser und 7 ml konz. Salpetersäure p. a. gelöst und mit 2 ml konz. Schwefelsäure p. a. versetzt. Die Salpetersäure wird abgeraucht und die Lösung mit entsalztem Wasser auf 1000 ml aufgefüllt. 1 ml der Stammlösung enthält 1 mg Ni.

Nickel-Gebrauchslösung: 100 ml der Stammlösung werden mit entsalztem Wasser zu 1000 ml aufgefüllt. Von dieser Lösung werden erneut 50 ml entnommen und auf 250 ml aufgefüllt. Die Gebrauchslösung ist stets frisch aus der Stammlösung herzustellen. 1 ml der Gebrauchslösung enthält 0,02 mg Ni.

Scheidetrichter nach Squibb, Inhalt ungefähr 100 ml.

## Ausführung

Der im Abschnitt «Ausführung» enthaltene Text wird durch das Analysenschema (im Anhang) illustriert.

### 1. Vorbehandlung

Entsprechend den im Abschnitt «Anwendungsbereich, Störungen» gemachten Angaben ist nötigenfalls eine Vorbehandlung nach 1.1, 1.2 oder 1.3 vorzunehmen.

1.1 Zerstörung des Cyanidkomplexes, Lösung der in verdünnter Schwefelsäure löslichen Nickelverbindungen, Oxydation von Eisen(II)- zu maskierbaren Eisen(III)-Verbindungen: 100 ml der durchmischten Probe werden in einen 300 ml fassenden Erlenmeyerkolben gegeben und mit 20 ml 20 vol.-%iger Schwefelsäure und 2 Tropfen Wasserstoffperoxid versetzt, unter Vermeidung von Spritzverlusten mässig gekocht und zur Hälfte eingedampft. Siedestab! Hernach wird die Probe abkühlen gelassen und mit entsalztem Wasser im Messkolben auf 100 ml aufgefüllt.

1.2 Trockene Mineralisierung: 10 ml der durchmischten Wasserprobe sind in einer Porzellanschale zur Trockene einzudampfen (erfolgt das nachfolgende Glühen in einem Muffelofen, so empfiehlt sich die Verwendung flacher Schalen, erfolgt es über einer Bunsenflamme, so sind runde Schalen besser geeignet). Der Trockenrückstand ist durch Glühen entweder in einem Muffelofen auf 500 °C oder über einer Bunsenflamme bis zur dunkeln Rotglut zu erhitzen. Die Maximaltemperatur muss während mindestens 5 min eingehalten werden. Nach dem Abkühlen ist der Glührückstand in soviel Salpetersäure 1 + 1 (etwa 1 bis 2 ml) aufzunehmen, dass das Nickel vollständig in Lösung geht. Die Salpetersäure ist hierauf bis fast zur Trockene abzdampfen. Der Rückstand wird in 10 ml entsalztem Wasser gelöst.

### 1.3 Abtrennung störender Kationen:

1.3.1 10 ml nicht vorbehandelter Probe oder einer nach 1.1 oder 1.2 erhaltenen Lösung werden im Scheidetrichter nach Zugabe von Phenolphthaleinlösung mit Natronlauge neutralisiert und dann mit 1 bis 2 Tropfen 20 vol.-%iger Schwefelsäure schwach angesäuert (pH-Wert ungefähr 3).

#### 1.3.2 Es werden folgende Reagenzien zugesetzt:

- 5 ml Natriumcitratlösung
- 5 Tropfen konz. Ammoniak
- 2 ml Dimethylglyoximlösung

1.3.3 Dreimal je eine halbe Minute mit je 3 ml Chloroform ausschütteln (überstehende wässrige Schicht verwerfen).

1.3.4 Die vereinigten Chloroformextrakte während 1 min mit 5 ml verd. Ammoniak ausschütteln. Weiterbehandlung der überstehenden wässrigen Schicht nach 1.3.5, der Chloroformschicht nach 1.3.6.

1.3.5 Die nach 1.3.4 gewonnene wässrige Schicht 1 min lang mit 1 bis 2 ml Chloroform ausschütteln. Die wässrige Schicht verwerfen, die Chloroformschicht gemäss 1.3.6 weiterbehandeln.

1.3.6 Sämtliche Chloroformextrakte (von 1.3.4 und 1.3.5) vereinigen und dann zweimal je 1 min lang mit je 5 ml 0,5n Salzsäure ausschütteln. Die überstehende wässrige Schicht ist zur Untersuchung bereit. Chloroformschicht verwerfen.

## 2. Analysengang

2.1 10 ml nicht vorbehandelter Probe (schwach sauer, Maximalgehalt 0,1 mg Ni  $\cong$  10 mg Ni/l) oder einer nach 1.1, 1.2 oder 1.3 erhaltenen Lösung (Maximalgehalt 0,1 mg Ni  $\cong$  10 mg Ni/l) werden in ein 25 ml fassendes Messkölbchen gegeben.

2.2 10 Tropfen Bromwasser zugeben und mischen.

2.3 Konz. Ammoniak tropfenweise zugeben, bis die Bromfarbe verschwunden ist.

2.4 Folgende Reagenzien zugeben:

1 ml konz. Ammoniak im Überschuss

1 ml Dimethylglyoximlösung

Mit entsalztem Wasser bis zur Marke auffüllen und mischen.

2.5 Die Intensität der bei Anwesenheit von Nickel entstehenden Rotfärbung ist visuell anhand von ebenso behandelten Nickel-Standardlösungen oder photoelektrisch durch Messung bei 450 nm oder mit einem entsprechenden Filter innerhalb von 5 min zu bestimmen.

Die Unbeständigkeit der Farbe nach 5 min wirkt sich beim visuellen Vergleich mit Standardlösungen hinsichtlich der Arbeitsausführung etwas erschwerend aus. Dies kann aber weitgehend vermieden werden, wenn alle zu untersuchenden Proben und Standardlösungen bis zu 2.3 vorbereitet werden. Damit ist eine möglichst gleichzeitige Reagenzienzugabe nach 2.4 gewährleistet.

Zur Kontrolle der Reagenzien ist jeweils eine Blindprobe mit entsalztem Wasser anzusetzen.

Zur Prüfung, ob der Nickelgehalt der Probe über oder unter dem Richtwert von 2 mg Ni/l liegt, genügt der Ansatz des entsprechenden Standards (1 ml der Verdünnung der Nickel-Gebrauchslösung + ungefähr 10 ml Wasser).

## Berechnung

$$\text{mg Ni/l} = \text{mg Ni (Einmass)} \cdot \frac{1000}{\text{ml Einmass}}$$

## Angabe der Resultate

Nickel in mg/l, auf Zehntel Milligramm

## Literatur

*Sandell, E. B.*: Colorimetric determination of traces of metals. 3rd Edit. New York: Interscience Publishers 1959.

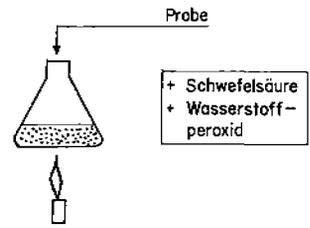
*Ott, R.*, Gewässerschutzamt des Kantons Aargau: Bestimmung von Nickel in Wasser und Abwasser, kolorimetrisches Verfahren mit Dimethylglyoxim (1958).

NICKEL

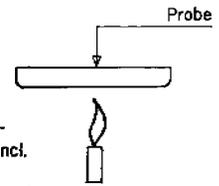
Analysenschema

I. Vorbehandlung der Probe

- I.1. Zerstören des Cyanidkomplexes, lösen der in Schwefelsäure löslichen Nickelverbindungen, Oxydieren von Eisen-II-Verbindungen



- oder I.2. Aufschluss unlöslicher Nickelverbindungen, incl. Zerstörung der Cyanidkomplexe und organischer Stoffe

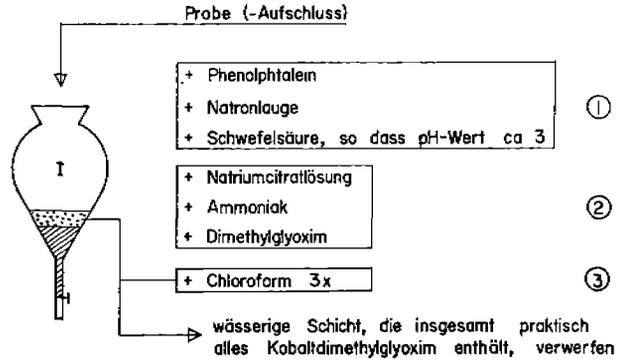


- I.3. Abtrennen von Kupfer, Eisen, Kobalt usw. als störende Kationen

- I.3.1. Neutralisieren

- I.3.2. Maskieren von Eisen (III), Bildung von Nickel-, Kupfer-, Kobaltdimethylglyoxim

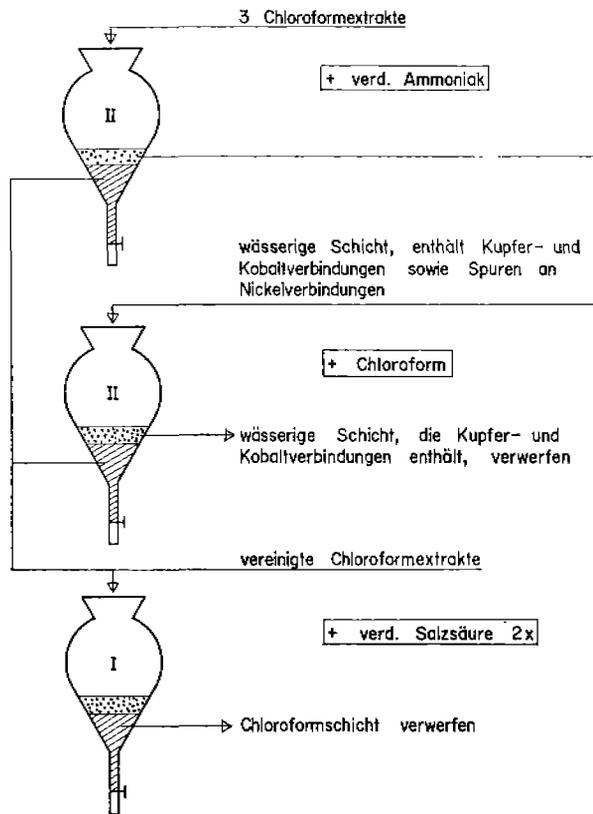
- I.3.3. Extrahieren von Nickel- und Kupferdimethylglyoxim



1.3.4. Entfernen des Kupfer- und des restlichen Kobaltdimethylglyoxims

1.3.5. Ausschütteln der wässrigen Schicht zur vollständigen Gewinnung des Nickeldimethylglyoxims

1.3.6. Überführen der Nickelverbindung in den vereinigten Chloroform-extrakten in eine wässrige Lösung



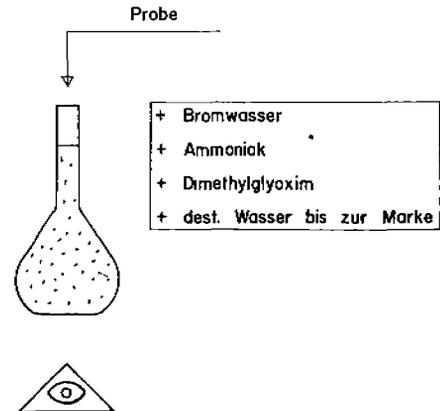
## 2. Analysengang

2.1. Einmessen des Untersuchungswassers  
oder der vorbehandelten Probe  
(wässrige Lösung) in ein Messkübchen

2.2. + 2.3. Oxydation der Nickelverbindung

2.4. Reaktion mit Dimethylglyoxim

2.5. Kolometrieren



## 24. Quecksilber

Quecksilber tritt in Verbindungen ein- und zweiwertig auf. Es kann im Abwasser als Quecksilber-Ionen oder auch in komplexer Bindung, es kann gelöst oder ungelöst vorliegen; auch organische Quecksilberverbindungen können vorkommen. Durch die Bestimmung ist das gesamte Quecksilber zu erfassen.

### Prinzip

Quecksilber(II) reagiert mit Dithizon in saurer Lösung unter Bildung eines orangegelben primären Quecksilberdithizonates



(Das Dithizon wird mit dem Symbol  $\text{H}_2\text{Dz}$  abgekürzt, worin der Ausdruck «Dz» den Rest  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{S}$  bedeutet.)

Das Quecksilberdithizonat wird mit Tetrachlorkohlenstoff extrahiert. Die Bestimmung erfolgt nach dem Einfarbenverfahren, indem das überschüssige Dithizon aus der Tetrachlorkohlenstoffphase mit Ammoniak entfernt wird. Die Zugabe von Essigsäure zum Tetrachlorkohlenstoffextrakt erfolgt, um das an sich lichtempfindliche Quecksilberdithizonat zu stabilisieren.

Das gegebenenfalls anzuwendende Verfahren zur Zerstörung organischer Quecksilberverbindungen oder organischer Begleitstoffe, das zugleich auch die Oxydation von einwertigem zu zweiwertigem Quecksilber bewirkt, lehnt sich an die Vorschrift von *J. Rodier* (1966) an. Die eigentliche Bestimmung erfolgt nach einer Vorschrift von *G. Iwantschew* (1958).

### Anwendungsbereich, Störungen

Die Bestimmung kann mit Probeneinmassen, die nicht mehr als 0,05 mg Quecksilber enthalten, durchgeführt werden.

Unter den Dithizonmetallen stören diejenigen, welche in mineralsaurer Lösung Dithizonate bilden können. Silber(I) und Gold(III) stören in jeder Menge, Palladium(II) wird ebenfalls extrahiert, Quecksilber(II) und Palladium(II) lassen sich aber spektrophotometrisch nebeneinander erfassen, da bei 640 nm nur das Palladium(II)-dithizonat absorbiert, hingegen bei 485 nm das Quecksilber(II)-dithizonat 3,5 mal stärker absorbiert als das erstere. Kupfer(II) bildet in saurer Lösung ebenfalls ein Dithizonat. Zuzugabe seiner bedeutend geringeren Affinität zum Dithizon und dem Umstand, dass das Kupfer(II)-dithizonat anders gefärbt ist als das Quecksilber(II)-dithizonat, lassen sich Störungen durch Kupfer(II) einigermaßen erkennen und ausschalten, indem nur die zuerst anfallenden orangegelben, nicht aber die nachfolgenden rotvioletten (Kupfer(II)-dithizonat) Extrakte gesammelt und weiterverarbeitet werden.

Unter den Anionen stören Jodid und Sulfid bereits in Spuren, Thiosulfat schon in geringen Konzentrationen, Bromid, Cyanid und Thiocyanat stören in etwas grösseren Konzentrationen. Die komplexbildenden Anionen werden durch die Behandlung mit Kaliumpermanganat und Schwefelsäure zersetzt, ebenso ein Grossteil der organischen Begleitstoffe.

## Reagenzien

Quecksilber-Stammlösung: 675 mg Quecksilber(II)-chlorid werden in 0,05n Salzsäure zu 1000 ml gelöst. 1 ml Lösung enthält 0,500 mg Hg.

Quecksilber-Gebrauchslösung: 2 ml Quecksilber-Stammlösung werden mit entsalztem Wasser zu 100 ml verdünnt. 1 ml Lösung enthält 0,010 mg Hg. Vor Gebrauch frisch bereiten!

Hydroxylammoniumchloridlösung gesättigt: Hydroxylammoniumchlorid p. a. in entsalztem Wasser lösen.

Dithizon-Stammlösung: 50 mg Dithizon p. a. werden in 500 ml Tetrachlorkohlenstoff p. a. gelöst.

Dithizon-Gebrauchslösung: Zu 125 ml Dithizon-Stammlösung werden 100 ml entsalztes Wasser und 3 ml 10%iges Ammoniak zugegeben. Das Gemisch wird in einem Scheidetrichter während 1 min kräftig geschüttelt. Nach dem Verwerfen der Tetrachlorkohlenstoffphase gibt man 125 ml Tetrachlorkohlenstoff p. a. zur wässrigen Phase, macht mit Salzsäure schwach sauer und schüttelt das Gemisch, bis alles Dithizon aus der wässrigen Phase verschwunden ist. Die wässrige Phase wird verworfen und die Tetrachlorkohlenstoffphase durch Ausschütteln mit entsalztem Wasser zweimal gewaschen und mit Tetrachlorkohlenstoff p. a. auf 250 ml verdünnt.

Schwefelsäure 20 vol.-%ig: zu 500 ml entsalztem Wasser werden 200 ml Schwefelsäure konz. p. a. zugegeben, die Mischung abgekühlt und mit entsalztem Wasser auf 1000 ml ergänzt.

Ammoniak ungefähr 0,015 normal: 1,1 ml Ammoniak p. a. (25%ig) werden mit entsalztem Wasser zu 1 Liter verdünnt.

Essigsäure 2 normal

Kaliumpermanganat p. a.

Natriumsulfat, wasserfrei

Scheidetrichter 250 und 100 ml, Schliffrundkolben 500 ml mit passendem Rückflusskühler: Die Utensilien werden mit 1%iger Salpetersäure, dann mit Dithizon-Stammlösung und Ammoniak gereinigt und dann mit entsalztem Wasser gespült.

## Ausführung

1. In Gegenwart organischer oder komplexer Quecksilberverbindungen oder organischer Begleitstoffe oder falls einwertiges Quecksilber zu erwarten ist, wird ein Probeneinmass, das erwartungsgemäss nicht mehr als 0,05 mg Hg enthalten und höchstens 200 ml betragen soll, in einen Schliffrundkolben eingegeben. Beträgt das Einmass weniger als 200 ml, so wird mit entsalztem Wasser auf 200 ml verdünnt. Es werden 15 ml 20 vol.-%ige Schwefelsäure und 1 g festes Kaliumpermanganat zugesetzt. Dann wird am Rückflusskühler während 30 min gekocht. Nach dem Abkühlen wird Hydroxylammoniumchloridlösung zugegeben, bis die Mischung farblos ist. Hierauf wird nochmals aufgeköcht, auf Zimmertemperatur abgekühlt und die Mischung in einen 250 ml-Scheidetrichter übergeführt.

2. Ist das Vorliegen organischer oder komplexer Quecksilberverbindungen sowie organischer Begleitstoffe auszuschliessen und ist zweiwertiges Quecksilber zu erwarten, so wird ein Probeneinmass, das erwartungsgemäss nicht mehr als 0,05 mg Hg enthalten und höchstens 200 ml betragen soll, in einen 250ml-Scheidetrichter eingemessen. Es werden 15 ml 20 vol.-%ige Schwefelsäure zugegeben.

3. In gleicher Weise wie nach 2. werden eine Blindprobe sowie Standards von 0 bis 0,05 mg Hg aus der Quecksilber-Gebrauchslösung angesetzt.

4. Die nach 1. oder 2. sowie nach 3. vorbehandelten Ansätze werden mit Anteilen von 5 ml Dithizon-Gebrauchslösung ausgeschüttelt, bis der letzte Anteil nach 1 min langem Ausschütteln seine grüne Farbe beibehält. Die Extrakte werden in einem Messkölbchen gesammelt, mit Tetrachlorkohlenstoff auf 25 ml verdünnt und in einen 100-ml-Scheidetrichter übergeführt. Anschliessend wird die Tetrachlorkohlenstoffschicht mit 0,015n Ammoniak geschüttelt, bis sich das Ammoniak nicht mehr gelb färbt, was drei bis vier Anteile von 10 ml Ammoniak erfordert. Nach dem Abtrennen des letzten Ammoniakanteils werden 10 ml 2n Essigsäure zugesetzt und kurz durchgeschüttelt.

5. Die Tetrachlorkohlenstoffphase wird abgelassen und durch ein Filter mit etwas Watte und wasserfreiem Natriumsulfat in eine 10mm-Küvette filtriert. Die Extinktion wird bei 485 nm oder mit einem entsprechenden Filter gemessen.

#### Berechnung

$$\text{mg Hg/l} = \text{mg Hg (Probeneinmass)} \cdot \frac{1000}{\text{ml Probeneinmass}}$$

#### Angabe der Resultate

Quecksilber in mg Hg/l, auf Hunderstel Milligramm

#### Literatur

*Iwantschew, G.*: Das Dithizon und seine Anwendung in der Mikro- und Spurenanalyse. S. 105. Weinheim; Verlag Chemie 1958.

*Rodier, J.*: L'analyse chimique et physico-chimique de l'eau. 2<sup>e</sup> édit. S. 198. Paris: Dunod 1966.

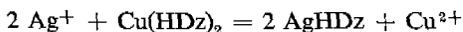
## 25. Silber

Silber ist in fast allen Verbindungen einwertig; sehr selten tritt auch zwei- oder dreiwertiges Silber auf. Es kann im Abwasser als Silber-Ion oder auch in komplexer Bindung, es kann gelöst oder ungelöst vorliegen. Durch die Bestimmung ist das gesamte Silber zu erfassen.

#### Prinzip

Das Silber(I)-Ion setzt sich mit dem rotvioletten primären Kupfer(II)-dithizonat zu gelbem primärem Silber(I)-dithizonat um, indem das Kupfer aus

dem Dithizonat verdrängt wird, da die Affinität des Silbers zu Dithizon ganz erheblich grösser ist als die des Kupfers.



(Das Dithizon wird mit dem Symbol  $\text{H}_2\text{Dz}$  abgekürzt, worin der Ausdruck «Dz» den Rest  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{S}$  bedeutet).

Die Bestimmung erfolgt nach dem Mischfarbenverfahren, indem das in Tetrachlorkohlenstoff befindliche Gemisch von Silber- und Kupferdithizonat je nach dem Silbergehalt rotviolette bis gelborange Farbtöne annimmt. Die Arbeitsvorschrift ist weitgehend von *O. G. Koch* und *G. A. Koch* (1964) übernommen worden; die Methode geht auf *H. Fischer* u. Mitarb. (1935) zurück.

#### Anwendungsbereich, Störungen

Die Bestimmung kann mit Probeneinmassen, die nicht mehr als 0,02 mg Ag enthalten, durchgeführt werden.

Durch die Anwendung von Kupferdithizonat anstelle von Dithizon wird die Bestimmung gegen eine Reihe von Dithizonmetallen, besonders gegen Kupfer selbst, weniger störanfällig.

Unter den Dithizonmetallen können sich ausser Silber nur Gold, Palladium, Platin und Quecksilber mit dem Kupferdithizonat umsetzen, weitere Dithizonmetalle können nur in extrem hohen Konzentrationen stören. Kupfer(II) stört erst in Konzentrationen, die mehr als etwa das Hundertfache der Konzentration an Silber betragen, indem es dann das Silber aus dem Silber(I)-dithizonat teilweise verdrängen und somit zu niedriger Silberkonzentration vortauschen kann. Störungen durch organische Stoffe sowie die meisten Substanzen, die mit Silber Komplexverbindungen bilden, werden durch die nasse Mineralisierung, die in jedem Falle durchzuführen ist, verunmöglicht. Das Natriumthiosulfat, das den Proben zur Konservierung zugegeben wird und das die Bestimmung stören würde, wird durch die nasse Mineralisierung zersetzt.

#### Reagenzien und spezielle Geräte

Silber-Stammlösung: 1575 mg Silbernitrat p. a. werden unter Zugabe von 10 ml ungefähr 2n Salpetersäure in entsalztem Wasser zu 1000 ml gelöst. 1 ml der Lösung enthält 1,0 mg Silber.

Silber-Gebrauchslösung: 10 ml der Silber-Stammlösung werden kurz vor Gebrauch mit entsalztem Wasser zu 100 ml verdünnt. 5 ml dieser Verdünnung werden mit entsalztem Wasser zu 500 ml verdünnt. 1 ml der Lösung enthält 0,001 mg Silber.

Dithizonlösung (Verwendung zur Bereitung der Kupferdithizonatlösung): Die Lösung enthalte 10 mg Dithizon/l in Tetrachlorkohlenstoff p. a.

Kupfersulfatlösung (Verwendung zur Bereitung der Kupferdithizonatlösung): Die Lösung enthalte 20 mg Kupfersulfat ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ) p. a. im Liter, entsprechend ungefähr 5 mg Kupfer im Liter. Sie wird durch Lösen des Kupfersulfats in 0,05n Schwefelsäure hergestellt.

Kupferdithizonatlösung: Gleiche Volumenteile Dithizonlösung und Kupfersulfat werden im Scheidetrichter geschüttelt, bis sich die Farbe der Tetrachlorkohlenstoffschicht nicht mehr verändert; sie muss rotviolett sein (bei zu grossem Kupferüberschuss oder zu geringer Schwefelsäurekonzentration würde anstelle des rotvioletten primären rotbraunes sekundäres Kupferdithizonat entstehen).

Die Schichten sind zu trennen, die wässrige Schicht ist zu verwerfen und die Tetrachlorkohlenstoffschicht ist durch einmaliges Ausschütteln mit 50 ml 0,05n Schwefelsäure von mitgerissenem Kupfer zu befreien.

Natriumthiosulfatlösung molar: 24,8 g Natriumthiosulfat ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ) p. a. mit entsalztem Wasser zu 100 ml lösen.

Schwefelsäure, konz. p. a.

Salpetersäure, konz. p. a.

Natriumsulfat, wasserfrei

Scheidetrichter: 250 ml, nach Squibb.

#### Ausführung

Die Proben sind, sofern die Bestimmung nicht innert weniger Stunden nach der Probenahme vorgenommen wird, durch Zugabe von soviel molarer Natriumthiosulfatlösung zu konservieren, dass der Ansatz etwa 0,05 molar an Natriumthiosulfat ist. Die Konservierung soll die Adsorption von Silber an den Gefässwänden des Probenahmegefässes verhindern (*F. K. West* u. Mitarb. 1966, 1967).

Ein Probeneinmass, das erwartungsgemäss 0,005 bis 0,02 mg Ag enthält, wird abgemessen und beiseite gestellt. In einem Kjeldahlkolben werden 2,5 ml konz. Schwefelsäure und 5 ml konz. Salpetersäure gemischt und mit einer Portion von 10 bis 20 ml des Probeneinmasses versetzt. Bei Proben, die mit Natriumthiosulfat konserviert wurden, ist nunmehr der Ausscheidung von Schwefel Beachtung zu schenken. Es entwickeln sich bei solchen Proben sogleich nitrose Gase (Abzug!). Die Mischung wird erhitzt, bis der ausgeschiedene Schwefel vollständig verschwunden, d. h. die Mischung klar geworden ist. Nach kurzem Abkühlen wird eine weitere Portion des Probeneinmasses angesetzt, wiederum erhitzt, bis der Schwefel verschwunden ist; das gesamte Probeneinmass ist auf diese Art portionenweise zuzugeben, wodurch vermieden wird, dass sich grössere Schwefelmengen, die Klumpen bilden und sich schwer weiteroxydieren lassen, abscheiden. Nötigenfalls sind noch ein- bis zweimal 5 ml konz. Salpetersäure zuzugeben. Am Schluss ist bis eben zum Auftreten weisser Schwefelsäuredämpfe zu erhitzen und nach Zugabe von etwa 10 ml entsalztem Wasser zweimal abzudampfen, bis wiederum weisse Schwefelsäuredämpfe auftreten.

Die so vorbehandelte Probe ist mit etwa 50 ml entsalztem Wasser zu verdünnen und nach dem Abkühlen der Mischung unter mehrmaligem Ausspülen mit entsalztem Wasser in einen Scheidetrichter nach Squibb überzuführen; die Mischung im Scheidetrichter ist mit entsalztem Wasser auf etwa 200 ml zu ergänzen. Die Mischung ist dann etwa 0,5n an Schwefelsäure.

Gleichzeitig werden eine Blindprobe sowie aus der Silber-Gebrauchslösung Standards, enthaltend 0,005 bis 0,02 mg Ag<sup>+</sup>, angesetzt. Blindprobe- und Standards sind mit 50 ml 2n Schwefelsäure zu versetzen und mit entsalztem Wasser auf ungefähr 200 ml zu ergänzen, so dass die Standardlösungen schliesslich 0,5n schwefelsauer sind.

Die Probenansätze, die Blindprobe und die Standards werden mit je 10 ml Kupferdithizonatlösung versetzt und solange geschüttelt, bis keine Farbänderung der Tetrachlorkohlenstoffschicht mehr zu bemerken ist (ungefähr 1 bis 2 min). Der Ablaufstutzen des Scheidetrichters ist nötigenfalls mit einem Wattestäbchen zu trocknen und die Tetrachlorkohlenstoffschicht durch ein Trichterchen mit Watte und etwas wasserfreiem Natriumsulfat in eine Messküvette abzulassen. Die ersten Anteile des Filtrats sind zu verwerfen. Es empfiehlt sich, die Messung bei 550 nm, dem Absorptionsmaximum des Kupferdithizonates vorzunehmen; eine Schichtdicke von 10 mm wird meist zweckmässig sein. Je grösser der Silbergehalt, desto geringer ist die so gemessene Extinktion. Im Bereich von 0,005 bis 0,02 mg Ag<sup>+</sup> ist die Differenz der Extinktionen von Blindprobe bzw. Standard der Silberkonzentration annähernd proportional.

#### Berechnung

$$\text{mg Ag/l} = \text{mg Ag (Probeneinmass)} \cdot \frac{1000}{\text{ml Probeneinmass}}$$

#### Angaben der Resultate

Silber in mg Ag/l, auf Hundertstel Milligramm

#### Literatur

*Fischer, H., G. Leopoldi und H. v. Uslar*: Quantitative Bestimmung kleiner Silbermengen mit Dithizon. *Z. analyt. Chem.* **101**, 1–23 (1935).

*Koch, O. G. und G. A. Koch*: Handbuch der Spurenanalyse, S. 275. Berlin-Göttingen-Heidelberg-New York: Springer-Verlag 1964.

*West, F. K., P. W. West and F. A. Iddings*: Adsorption of traces of silver on container surfaces. *Analytic. Chem.* **38**, 1566–1570 (1966).

*West, F. K., P. W. West and F. A. Iddings*: Adsorption characteristics of traces of silver on selected surfaces. *Anal. chim. Acta*, **37**, 112–121 (1967).

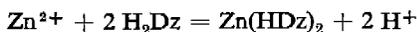
## 26. Zink

Zink kommt im Abwasser als zweiwertiges Ion, in komplex gebundener Form oder in ungelösten Verbindungen vor.

Die nachfolgende Methode erlaubt die Erfassung des normalerweise zu bestimmenden gesamten Zinks sowie – für Spezialfälle – nach vorheriger Filtration der Probe die Erfassung des gelösten Zinks.

#### Prinzip

Zweiwertiges Zink bildet mit Dithizon in annähernd neutraler Lösung primäres Zinkdithizonat, das in organischen Lösungsmitteln mit purpurroter Farbe löslich ist. Die Bestimmung erfolgt nach dem Mischfarbenverfahren.



(Das Dithizon wird mit dem Symbol  $\text{H}_2\text{Dz}$  abgekürzt, worin der Ausdruck «Dz» den Rest  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{S}$  bedeutet).

#### Anwendungsbereich, Störungen

Das Probeneinmass ist so zu bemessen, dass die Messlösung zwischen 10 und 120  $\mu\text{g}$  Zink enthält. Die Erfassungsgrenze liegt bei der angegebenen Methode bei 0,1 mg Zn/l.

Es ist zu bemerken, dass für einen grossen Bereich der Zinkmengen innerhalb des vorgeschriebenen Anwendungsbereiches das Dithizon in unterstöchiometrischen Mengen eingesetzt wird. Die Zinkbestimmung innerhalb des Anwendungsbereiches ist trotzdem möglich, weil – wie durch experimentelle Überprüfung bestätigt wurde – über den ganzen Anwendungsbereich nur ein verhältnismässig geringer, reproduzierbarer Anteil des Zinks zu Zinkdithizonat umgesetzt wird. Bei Anwendung der Methode ist das Lambert-Beer'sche Gesetz nicht erfüllt, da bei steigenden Zinkkonzentrationen in der Probelösung die Extinktionsänderung  $\Delta E$  immer geringer wird. Es ist folglich nicht möglich, bei der Erstellung einer photometrischen Eichkurve die sonst übliche Gerade zu erhalten.

Dithizon ist kein spezifisches Reagens auf Zink. Durch entsprechend gewählte Reaktionsbedingungen lässt sich der Nachweis jedoch spezifisch gestalten. Durch Einhalten eines bestimmten pH-Bereiches und durch Zusatz einer Tarnlösung kann der Einfluss störender Elemente praktisch ausgeschaltet werden.

Eisen, Kupfer, Nickel, Cadmium, Chrom(III) und Chrom(VI) stören in Konzentrationen bis 10 mg/l nicht.

#### Reagenzien und spezielle Geräte

**Zink-Stammlösung:** 1000 mg Zink p. a. werden in einer Mischung von 4,5 ml Salpetersäure konz. p. a. (etwa 65 gew.-%ig) und 5 ml bidestilliertem Wasser gelöst. Der Lösung werden 2,5 ml Schwefelsäure konz. p. a. (etwa 95 gew.-%ig) zugesetzt und die Salpetersäure wird abgeraucht. Die Lösung wird quantitativ in einen Messkolben übergeführt und mit bidestilliertem Wasser zu 1000 ml aufgefüllt. 1 ml der Lösung enthält 1 mg Zink.

**Zink-Gebrauchslösung:** 10 ml der Zink-Stammlösung werden mit bidestilliertem Wasser zu 1000 ml verdünnt. 1 ml der Lösung enthält 0,01 mg Zink.

**Bidestilliertes Wasser:** Herstellung durch Destillation in einer Glasapparatur.

**Pufferlösung pH 5,2:** 96 g Natriumacetat p. a. ( $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) werden in etwa 500 ml bidestilliertem Wasser gelöst, sodann füge man 17,7 ml Eisessig 98%ig (nicht Cr-stabilisiert) zu und ergänze mit bidestilliertem Wasser auf 1000 ml. Zur Konservierung werden einige Milliliter Chloroform p. a. zugegeben.

Tarnlösung (im Dunkeln aufbewahren):

- a) 150 g Natriumthiosulfat p. a. ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ) in 500 ml bidestilliertem Wasser lösen.
- b) 1 g Kaliumcyanid p. a. und 25 g Natriumacetat p. a. ( $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ) und 0,15 g Ammonium- oder Natriumoxalat in 400 ml bidestilliertem Wasser lösen. Dann 2,7 ml Natronlauge p. a. 30%ig und 4,2 ml Salzsäure konz. p. a. (37 gew.-%ig) zugeben und mit bidestilliertem Wasser auf 500 ml auffüllen.

Lösungen a) und b) zusammengeben.

Dithizon-Stammlösung: 50 mg Dithizon p. a. in 100 ml Chloroform p. a. lösen (ein bis zwei Monate lang in dunkler Flasche in der Kälte haltbar).

Dithizon-Gebrauchslösung: 3 ml Stammlösung werden mit Chloroform p. a. auf 200 ml verdünnt. Jeden Tag frisch herstellen!

Tropfrichter, zylindrisch, Inhalt ca. 100 ml

Spektralphotometer oder Photometer, notfalls Kolorimeterröhrchen für visuellen Vergleich.

## Ausführung

### 1. Reinigung der Glasgeräte

Es wird dringend empfohlen, sämtliche für die Zinkbestimmung benötigten Glasgeräte (sowie gegebenenfalls auch Porzellanschalen) zu bezeichnen und für keinerlei andere Arbeiten zu benutzen. Unmittelbar vor jeder Analyse sind diese Geräte jedesmal wie folgt zu reinigen:

Mindestens zwei Spülungen mit verdünnter Salpetersäure

Mindestens zwei Spülungen mit destilliertem Wasser

Mindestens zwei Spülungen mit bidestilliertem Wasser

Anschliessend sind die Geräte solange mit Dithizon-Gebrauchslösung zu behandeln, bis keine Verfärbung mehr eintritt, d. h. bis die grüne Farbe des Dithizons erhalten bleibt.

Nur wenn der Reinigung der Glasgeräte höchste Aufmerksamkeit geschenkt wird, können exakte Ergebnisse erwartet werden!

(Nach Beendigung der Analyse sollen die Geräte mit verdünnter Salpetersäure und destilliertem Wasser gereinigt werden.)

### 2. Bestimmung des gesamten Zinks

2.1. Es muss ein Probeneinmass gewählt werden, das erwartungsgemäss 10 bis 120  $\mu\text{g}$  Zn enthält.

2.2. Muss mit der Anwesenheit komplexer oder unlöslicher Zinkverbindungen gerechnet werden oder befinden sich störende organische Stoffe in der Messlösung, so ist diese in einer Porzellanschale vorsichtig zur Trockene einzudampfen. Der Trockenrückstand ist durch Glühen entweder in einem Muffelofen auf 500° C oder über einer Bunsenflamme bis zur dunklen Rotglut zu er-

hitzen. Die Maximaltemperatur ist während mindestens 5 Minuten einzuhalten. Nach dem Abkühlen wird der Glührückstand mit 10 Tropfen (etwa 0,5 ml) 10%iger Salzsäure aufgenommen, mit 20 ml bidestilliertem Wasser verdünnt und ungefähr 30 Minuten auf dem leicht siedenden Wasserbad erwärmt (Uhrglas!). Anschliessend wird mit bidestilliertem Wasser direkt in einen Tropftrichter übergespült, wobei das Gesamtvolumen ungefähr 50 ml betragen muss.

2.3. Bei sicherer Abwesenheit komplexer und unlöslicher Zinkverbindungen wird die Probelösung (1 bis 50 ml) direkt in einen Tropftrichter gegeben und – sofern nötig – mit bidestilliertem Wasser zu etwa 50 ml ergänzt.

2.4. Eine Blindprobe wird angesetzt, indem in einen Tropftrichter 50 ml bidestilliertes Wasser eingemessen werden. Gleichzeitig werden aus der Zink-Gebrauchslösung mehrere Standards, enthaltend 10 bis 120  $\mu\text{g}$  Zink, angesetzt und mit bidestilliertem Wasser zu 50 ml ergänzt.

2.5. Zur Blindprobe, zu den Proben und zu den Standards werden je 10 ml Tarmlösung und 10 ml Pufferlösung pH 5,2 gegeben. Es wird kurz durchgeschüttelt und anschliessend werden je 30 ml Dithizonlösung eingemessen. Das Volumen sämtlicher Ansätze muss nun etwa 100 ml betragen. Die Proben werden von Hand während 10 Minuten ununterbrochen kräftig geschüttelt. Wird eine Schüttelmaschine verwendet, so ist bei der erstmaligen Anwendung zu überprüfen, nach welcher Zeit das Farbmaximum erricht wird. Nach der Trennung der beiden Phasen kann der organische Extrakt direkt in die Messküvetten filtriert werden. Dabei soll die erste Küvettenfüllung zur Spülung der Küvetten dienen.

2.6. Die Messung erfolgt bei 520 nm oder mit einem entsprechenden Filter gegen die Blindprobe.

### 3. Bestimmung des gelösten Zinks

3.1. Soll nur das gelöste Zink bestimmt werden, so ist die Probe unmittelbar oder innert weniger Minuten nach der Probenahme zu filtrieren (hartes Papierfilter oder Membranfilter). Die ersten 50 ml Filtrat sind zu verwerfen. Das Filtrat wird mit Salzsäure bis eben zur sauren Reaktion versetzt (höchstens bis pH 3).

3.2. Die Bestimmung erfolgt nach 2.

#### Berechnung

$$\text{mg Zn/l} = \text{mg Zn (Einmass)} \cdot \frac{1000}{\text{ml Einmass}}$$

#### Angabe der Resultate

Zink in mg Zn/l

bei Zn-Gehalt < 1mg/l: auf Hundertstel Milligramm

bei Zn-Gehalt 1 bis 10 mg/l: auf Zehntel Milligramm

## Literatur

*Iwantschewff, G.*: Das Dithizon und seine Anwendung in der Mikro- und Spurenanalyse. Weinheim: Verlag Chemie 1958.

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, 3. Aufl., E 8/3. Weinheim: Verlag Chemie 1960.

Standard methods for the examination of water and wastewater, 12<sup>th</sup> Edit., S. 317–320. New York: Amer. public Health Assoc. 1965.

## 27. Zinn

Zinn kann in Abwasser gelöst oder ungelöst in zwei oder vierwertiger Form in anorganischen sowie in organischen Verbindungen auftreten. Durch die Bestimmung ist das gesamte Zinn zu erfassen.

### Prinzip

Zinn (II) wird durch die nasse Mineralisierung zu Zinn (IV) oxydiert. Zinn (IV) bildet mit Brenzcatechinviolett einen braunroten Farbstoff, der bei pH 3,8 photometrisch bestimmt wird. Da die Reaktion an sich nicht sehr selektiv ist, wird das Zinn vorher durch Extraktion des Zinn (IV)-jodids mit Toluol aus schwefelsaurer Lösung und nachfolgender Reextraktion mit verdünnter Natronlauge abgetrennt. Dadurch wird die Bestimmung für Zinn nahezu spezifisch. Die Vorschrift ist von *E. J. Newman* u. *P. D. Jones* (1966) übernommen worden.

### Anwendungsbereich, Störungen

Die Bestimmung kann mit Probeneinmassen bis 0,03 mg Sn durchgeführt werden.

Da die nasse Mineralisierung sowie nachfolgend die Extraktion des Zinn (IV)-jodids mit Toluol vorgeschrieben sind, dürften, soviel bis jetzt bekannt ist, keine Störungen zu erwarten sein.

### Reagenzien

Zinn (IV)-Stammlösung: 0,100 g gekörntes p. a. Zinn wird in 20 ml konz. Schwefelsäure p. a. unter Erhitzen bis zum Auftreten weisser Schwefelsäuredämpfe gelöst. Nach dem Abkühlen wird vorsichtig mit etwa 150 ml entsalztem Wasser verdünnt und wieder abgekühlt, hierauf werden 65 ml konz. Schwefelsäure p. a. zugegeben und in einem 500 ml-Messkolben unter Abkühlen bis zur Marke verdünnt. 1 ml Lösung enthält 0,200 mg Sn.

Zinn (IV)-Gebrauchslösung: 5,0 ml Zinn (IV)-Stammlösung werden mit entsalztem Wasser in einem Messkolben auf 100 ml verdünnt. 1 ml Lösung enthält 0,010 mg Sn. Täglich frisch bereiten!

Salpetersäure konz., p. a.

Schwefelsäure konz., p. a.

Schwefelsäure etwa 9 normal: Zu 500 ml entsalztem Wasser werden 250 ml konz. Schwefelsäure p. a. zugemischt und nach dem Abkühlen wird mit entsalztem Wasser auf 1000 ml verdünnt.

Kaliumjodid etwa 5 molar: 83 g Kaliumjodid p. a. werden in entsalztem Wasser zu 100 ml verdünnt. Täglich frisch bereiten!

Toluol p. a.

Natronlauge etwa 5 normal: 460 ml 32%ige Natronlauge p. a. ( $d = 1,35$ ) mit entsalztem Wasser zu 1000 ml verdünnen.

Natronlauge etwa 0,1 normal

Salzsäure, etwa 5 normal: 420 ml 37%ige Salzsäure p. a. ( $d = 1,19$ ) mit entsalztem Wasser zu 1000 ml verdünnen.

Ascorbinsäurelösung: 5 g Ascorbinsäure (Vitamin C) werden in entsalztem Wasser zu 100 ml gelöst. Täglich frisch bereiten!

Brenzcatechinviolettlösung (Brenzcatechinsulfonphthalein,  $C_{19}H_{14}O_7S$ ): 0,05%ig, in entsalztem Wasser. Jede Woche frisch bereiten!

Natriumacetatlösung: 200 g Natriumacetat-Trihydrat p. a. werden in entsalztem Wasser zu 1000 ml gelöst.

Ammoniaklösung etwa 5 normal: 375 ml 25%iges Ammoniak ( $d = 0,91$ ) mit entsalztem Wasser zu 1000 ml zu verdünnen.

#### Ausführung

1. Ein Probeneinmass, das erwartungsgemäss 0,005 bis 0,03 mg Sn enthält, wird in einem Kjeldahlkolben eingemessen. Dann werden 6 ml konz. Schwefelsäure zugegeben und das Wasser bis eben zum Auftreten weisser Schwefelsäuredämpfe abgedampft. Nach dem Abkühlen werden 5 ml konz. Salpetersäure zugegeben und wird wieder bis eben zum Auftreten weisser Schwefelsäuredämpfe erhitzt. Falls die Lösung noch nicht klar und farblos ist, ist das Abdampfen mit Salpetersäure zu wiederholen. Zuletzt werden 2 mal etwa 10 ml entsalztes Wasser zugegeben und jeweils bis eben zum Auftreten weisser Schwefelsäuredämpfe abgedampft. Nach dem Abkühlen werden 20 ml entsalztes Wasser zugegeben, die Mischung abgekühlt und in einen 50- bis 100-ml-Scheidetrichter gespült.

2. Es sind eine Blindprobe und Standards mit 0 bis 0,030 mg Sn aus der Zinn(II)-Gebrauchslösung in 50- bis 100-ml-Scheidetrichtern anzusetzen und mit 9n Schwefelsäure auf je 25 ml zu verdünnen.

3. Zu den nach 1. und 2. vorbereiteten Ansätzen werden 2,5 ml 5 molare Kaliumjodidlösung und 10 ml Toluol zugegeben und während 2 min geschüttelt (die Toluolschicht wird durch extrahiertes Jod rosa gefärbt). Die wässrige Schicht wird verworfen. Die Toluolschicht wird ohne Schütteln, nur unter kurzem Umschwenken, mit 5 ml einer Mischung aus 25 ml 9n Schwefelsäure und 2,5 ml 5 molarer Kaliumjodidlösung gewaschen: die Waschlösung wird verworfen.

4. Zum Toluolextrakt werden 5 ml entsalztes Wasser und tropfenweise 5n-Natronlauge unter Schütteln zugegeben, bis sich die Toluolschicht entfärbt. 2 Tropfen 5n Natronlauge werden im Überschuss zugegeben (insgesamt sind 8 bis 10 Tropfen notwendig). Es wird während 30 sec geschüttelt und die wässe-

rige Phase in ein 50ml-Becherglas abgelassen. Hierauf wird die Toluolphase mit 3 ml 0,1n Natronlauge während 30 sec geschüttelt und die wässrige Phase in dasselbe Becherglas laufengelassen. Toluolschicht noch nicht verwerfen!

5. Die im Becherglas befindliche wässrige Phase wird mit 2,5 ml 5n Salzsäure versetzt. Die jetzt durch freigesetztes Jod gelbgefärbte Mischung wird unter tropfenweiser Zugabe der Ascorbinsäurelösung entfärbt (meistens genügt schon 1 Tropfen), dann werden 2,0 ml Brenzcatechinviolettlösung zugegeben. Die noch im Scheidetrichter befindliche Toluolschicht wird ohne Schütteln, nur unter kurzem Umschwenken mit 5 ml Natriumacetatlösung gewaschen. Die Waschlösung wird in das Becherglas abgelassen, gemischt und am pH-Meter mit 5n Ammoniaklösung auf den pH-Wert  $3,8 \pm 0,1$  eingestellt. Die Lösung wird in einen 25 ml-Messkolben übergeführt und mit entsalztem Wasser zur Marke ergänzt.

6. Nach 30 min wird die Extinktion bei 552 nm oder mit einem entsprechenden Filter in einer 10 mm-Küvette gegen die Blindprobe gemessen (zinnhaltige Ansätze sind je nach dem Zinngehalt braun bis braunrot, die Blindprobe ist gelbbraun gefärbt).

#### Berechnung

$$\text{mg Sn/l} = \text{mg Sn (Probeneinmass)} \cdot \frac{1000}{\text{ml Probeneinmass}}$$

#### Angabe der Resultate

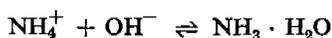
Zinn in mg Sn/l, auf Zehntel Milligramm

#### Literatur

*Newman, E. J., and P. D. Jones: Separation and determination of small amounts of tin. Analyst 91, 406-410 (1966).*

## 29. Ammoniak (NH<sub>3</sub>)

Bei den in Frage kommenden Bestimmungsmethoden für Ammoniak wird nicht nur das Ammoniak (= freies Ammoniak), sondern die Summe von Ammonium-Ion und Ammoniak erfasst. Das Ammoniak ist indessen schon in geringen Konzentrationen ein starkes Fischgift, während das Ammonium-Ion unverhältnismässig weniger giftig ist. Der Grenzwert der Richtlinien bezieht sich daher auf Ammoniak (= freies Ammoniak). Die Ermittlung des Ammoniakgehaltes wird nämlich nur in bezug auf Fischtoxizität, aber nicht in bezug auf andere Fragestellungen vorgenommen. Es ist somit erforderlich, den Gehalt an Ammoniak aus dem analytisch bestimmten Gehalt der Summe von Ammonium-Ion und Ammoniak rechnerisch zu ermitteln. In verdünnten, wässrigen Lösungen besteht ein Gleichgewicht zwischen Ammonium-Ion und Ammoniak (genauer: Ammoniumhydroxid):

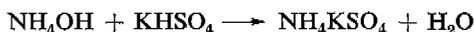


Das Gleichgewicht ist sowohl vom pH als auch von der Temperatur des Wassers abhängig und verschiebt sich mit steigenden pH-Werten und steigender Temperatur zugunsten des Ammoniaks. Bei den üblicherweise anzutreffenden pH-Werten ( $< 8,5$ ) und Temperaturen ( $< 20^\circ\text{C}$ ) eines Vorfluters beträgt der Gehalt an Ammoniak, bezogen auf den Gehalt der Summe von Ammonium-Ion und Ammoniak erheblich weniger als 20%. Unter dem Einfluss der Kohlenstoffassimilation des im Vorfluter vorhandenen Pflanzenbewuchses können aber zuweilen erheblich höhere pH-Werte auftreten. Über die betreffenden Verhältnisse machen *K. Wuhrmann, F. Zehender u. H. Woker* (1947) sowie *K. Wuhrmann u. H. Woker* (1948, 1953) Angaben.

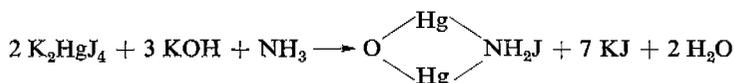
### Prinzip

Die Bestimmung kann ohne oder mit vorheriger Destillation ausgeführt werden. Im letzteren Falle werden durch die Destillation aus schwach alkalischer Lösung Ammoniak sowie Ammonium-Ion von allen übrigen Stoffen, welche unter den gegebenen Bedingungen nicht flüchtig sind, abgetrennt. Das Ammonium-Ion wird dabei zu weiterem Ammoniak umgesetzt und gelangt in das Destillat. Zur Einhaltung definierter pH-Verhältnisse im Destillationsgut wird ein schwach alkalischer Puffer verwendet, da bei Anwendung einer starken Base, z. B. Natronlauge, organische Stickstoffverbindungen zu Ammoniak umgesetzt und fälschlicherweise als solches miterfasst werden könnten.

Die eigentliche Bestimmung erfolgt ohne vorherige Destillation photometrisch bzw. nach vorheriger Destillation entweder titrimetrisch oder photometrisch. Mit beiden Bestimmungen wird die in der Probe enthaltene Summe von Ammonium-Ion und Ammoniak erfasst. Bei der titrimetrischen Bestimmung wird das im Destillat vorliegende Ammoniak (das der Summe von Ammonium-Ion und Ammoniak in der Probe entspricht) mit dem sauer reagierenden Kaliumhydrogensulfat direkt titriert:



Die photometrische Bestimmung erfolgt mit dem Reagens nach Nessler. Ammoniak bildet mit Kaliumtetrajodomercurat (II) in alkalischer Lösung gelbbraun gefärbtes Oxydiquecksilberamidojodid, welches in grosser Verdünnung kolloidal gelöst ist (*E. Geiger* 1942):



### Störungen

Praktisch alle in Frage kommenden Störungen können durch die Destillation ausgeschaltet werden.

### Reagenzien und spezielle Geräte

Ammonium-Stammlösung: 3,140 g im Exsikkator getrocknetes Ammoniumchlorid p. a. werden in entsalztem Wasser gelöst. Nach der Zugabe von

2 ml konz. Schwefelsäure p. a. wird die Lösung mit entsalztem Wasser zu 1000 ml verdünnt. 1 ml der Lösung enthält 1 mg  $\text{NH}_3$  (Ammoniak).

Die Standardlösungen sind jeweils vor Gebrauch durch Verdünnen der Stammlösung herzustellen.

Seignettelösung: 400 g Kaliumnatriumtartrat (Seignettesalz) werden in 1000 ml entsalztem Wasser gelöst. Dann werden 50 ml Nessler's Reagens (vgl. unten) zugefügt; nach etwa 5-tägigem Stehenlassen wird abdekantiert.

Nessler's Reagens: 35 g Quecksilber(II)-jodid und 25 g Kaliumjodid p. a. werden in 20 ml 15%iger (g/g) Kaliumhydroxidlösung gelöst und mit 15%iger (g/g) Kaliumhydroxidlösung zu 1000 ml aufgefüllt.

Boratpuffer pH 9: 10,6 g Borsäure ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) werden unter Zugabe von 75 ml n Natronlauge in ammoniumfreiem Wasser zu 1000 ml gelöst.

Phenolphthaleinlösung: 1 g Phenolphthalein wird in 100 ml 95%igem Aethanol gelöst.

Kaliumhydrogensulfat 0,1 normal: 13,617 g Kaliumhydrogensulfat ( $\text{KHSO}_4$ ) p. a. werden in entsalztem Wasser zu 1000 ml gelöst. Die Lösung kann zur Kontrolle mit Natriumcarbonat als Urtitersubstanz titriert werden.

Kaliumhydrogensulfat 0,01 normal: Vom 0,1n Kaliumhydrogensulfat werden 100 ml auf 1000 ml verdünnt.

Tashiro-Indikator: 20 mg Propylrot und 0,75 ml 0,1n Natronlauge werden im Achatmörser fein zerrieben, mit 40 ml entsalztem Wasser verdünnt und auf dem Wasserbad bis zur völligen Lösung erwärmt. Nach dem Abkühlen wird mit einer Lösung von 5 mg Methylenblau in 60 ml Wasser vermischt.

Schwefelsäure konz. p. a.

Ammoniumfreies Wasser: Es kann entsalztes oder destilliertes Wasser verwendet werden. Das Wasser darf Ammonium nicht in nachweisbaren Konzentrationen enthalten: 50 ml des Wassers werden in einem Nesslerzylinder mit 2 ml Nessler's Reagens vermischt. Es darf höchstens eine ganz schwach gelbliche Färbung (Eigenfärbung des Reagens) auftreten; die Extinktion darf, nach 30 min bei 425 nm oder mit einem entsprechenden Filter und 20 mm Schichtdicke gegen Wasser gemessen, nicht über 0,06 betragen. Sollte das Wasser dieser Anforderung nicht genügen, so wird entsalztes oder destilliertes Wasser unter Zusatz von ungefähr 2 ml alkalischer Kaliumpermanganatlösung (10 g Kaliumpermanganat p. a. + 50 g Natronlauge stickstofffrei p. a. in 1000 ml entsalztem Wasser) je Liter in ammoniakfreier Luft destilliert, wobei das erste Zehntel des Destillates verworfen wird.

Destillationsapparatur: Es empfiehlt sich die Verwendung einer im Handel erhältlichen Apparatur zur Stickstoffbestimmung, bei der die Destillation mit Hilfe eines Wasserdampfstromes vor sich geht, z. B. nach Parnas-Wagner.

## Ausführung

### 1. Probekonservierung

Da durch biochemische Umsetzungen Änderungen im Ammoniumgehalt auftreten können, sind die Proben, falls die Bestimmung nicht am Tage der

Probenahme ausgeführt wird, durch Zugabe von 1 ml konz. Schwefelsäure p. a. auf 1 Liter Probe zu konservieren. (Achtung: pH-Bestimmung in nicht konservierter Probe!)

## 2. Bestimmung ohne Destillation, photometrisch

Proben, die in 50 ml nicht mehr als 0,1 mg  $\text{NH}_3$  (Ammonium-Ion und Ammoniak) enthalten, sind in einen 50-ml-Nesslerzylinder durch Auffüllen bis zur Marke einzumessen. Bei Proben mit höheren Gehalten ist ein entsprechendes Einmass mit entsalztem Wasser bis zur Marke zu verdünnen und zu mischen. Gleichzeitig werden eine Blindprobe sowie Standards bis zu 0,1 mg  $\text{NH}_3$  ebenfalls in 50-ml-Nesslerzylindern angesetzt. Unter Umrühren werden 0,5 ml Seignettelösung und hierauf wiederum unter Umrühren 2,0 ml Nesslers Reagens zugesetzt. 30 min nach der Reagenszugabe wird die erstandene gelbbraune Färbung bei 425 nm oder mit einem entsprechenden Filter gemessen.

Die Richtigkeit des durch die Bestimmung ohne Destillation erhaltenen Resultates ist durch eine nachfolgende Bestimmung nach vorheriger Destillation (vgl. 3) zu überprüfen, falls die Proben an sich leicht gefärbt oder getrübt waren oder falls sich Störungen durch Missfärbungen oder Trübungen nach der Farbentwicklung zu erkennen geben oder falls die Fragestellung an die Genauigkeit der Resultate entsprechend hohe Ansprüche stellt. Das bei der Bestimmung nach vorheriger Destillation erhaltene Resultat ist als das richtigere anzusehen.

## 3. Bestimmung nach vorheriger Destillation

### 3.1 Destillation

50 ml Probe, die nicht mehr als 5 mg  $\text{NH}_3$ , entsprechend 100 mg  $\text{NH}_3/1$  (Ammonium-Ion und Ammoniak), enthalten (sonst wird das Einmass entsprechend verringert), werden zur Destillation angesetzt. Es werden 2 Tropfen Phenolphthaleinlösung zugesetzt. Der Vorstoss der Destillationsapparatur tauche in eine Vorlage mit 10 bis 20 ml ammoniumfreiem Wasser. Wird anschliessend die photometrische Bestimmung (nach 3.2) vorgenommen, so verwende man einen 50-ml-Nesslerzylinder, wird die titrimetrische Bestimmung (nach 3.3) ausgeführt, so verwende man ein 100 ml-Erlenmeyerkölbchen als Vorlagegefäss. Unmittelbar vor der Destillation werden zum Destillationsgut 10 ml Boratpuffer zufließen gelassen. Die Durchführung der Destillation hat im Einzelnen entsprechend der verwendeten Destillationsapparatur zu erfolgen. Der Analytiker muss sich mit der von ihm verwendeten Destillationsapparatur vertraut machen, indem er mittels Ammonium-Standardlösungen überprüft, ob unter den angewandten Bedingungen bei der Destillation keine Verluste auftreten. Wird als Vorlagegefäss ein Nesslerzylinder verwendet (photometrische Bestimmung), so ist Destillat bis zur Marke aufzufangen, wird ein Erlenmeyerkölbchen verwendet (titrimetrische Bestimmung), so sind 50 bis 60 ml Destillat aufzufangen. In beiden Fällen ist vor Beendigung der Destillation das Vorlagegefäss zu senken, so dass das frisch ablaufende Destillat frei ablaufen kann; das Kühlerende ist gleichzeitig mit ammoniumfreiem Wasser aus einer Spritz-

flasche abzuspülen. Die Kühlung muss so wirksam sein, dass das Destillat keine erhöhte Temperatur aufweist.

### 3.2 Photometrische Bestimmung

Die photometrische Bestimmung kann unterhalb von 0,1 mg  $\text{NH}_3$  im unverdünnten Destillat ausgeführt werden. Enthält das Destillat mehr als 0,1 mg  $\text{NH}_3$ , so ist es durch Ergänzen eines aliquoten Teiles desselben mit ammoniumfreiem Wasser auf 50 ml so zu verdünnen, dass die Messlösung weniger als 0,1 mg  $\text{NH}_3$  enthält. Ein solches Vorgehen dürfte bei 0,1 bis etwa 0,5 mg  $\text{NH}_3$  im Destillat zu empfehlen sein; liegen die Gehalte noch höher, so ist die titrimetrische Bestimmung eher angezeigt. Das im Nesslerzylinder befindliche Destillat (50 ml) bzw. dessen Verdünnung (50 ml) sowie eine Blindprobe und Ammonium-Standardlösungen in ammoniumfreiem Wasser bis zu 0,1 mg  $\text{NH}_3$  (50 ml) werden unter Umrühren mit 2 ml Nessler's Reagens versetzt. 30 min nach der Reagenszugabe wird die entstandene gelbbraune Färbung bei 425 nm oder mit einem entsprechenden Filter gemessen.

### 3.3 Titrimetrische Bestimmung

Enthält das Destillat mehr als etwa 0,5 mg  $\text{NH}_3$ , so empfiehlt sich die Ausführung der titrimetrischen Bestimmung. Das im Erlenmeyerkölbchen befindliche Destillat wird mit 3 bis 4 Tropfen Tashiro-Indikator versetzt. Man titriert mit 0,01n Kaliumhydrogensulfat, bis die anfänglich grüne Lösung gegen rot umschlägt, erhitzt zum Sieden, um den Einfluss der Kohlensäure auszuschalten und titriert bis zum Farbumschlag nach rotviolett. Vom Titrationsergebnis muss der Verbrauch eines in gleicher Weise (inklusive Destillation) behandelten Blindversuches in Abzug gebracht werden.

#### Berechnung

1. Berechnung des Gehaltes der Summe an Ammonium-Ion und Ammoniak (als  $\text{NH}_3$ )

Photometrische Bestimmung:

$$\text{mg NH}_3/1 = \text{mg NH}_3 (\text{Einmass Destillat}) \cdot \frac{1000}{(\text{Einmass Destillat})}$$

Titrimetrische Bestimmung:

1 ml 0,01n  $\text{KHSO}_4 \hat{=} 0,17 \text{ mg NH}_3$

P = ml verbrauchte 0,01n  $\text{KHSO}_4$  bei der Probe

B = ml verbrauchte 0,01n  $\text{KHSO}_4$  beim Blindwert

E = Einmass ml Probe zur Destillation

$$0,17 \cdot (P - B) \cdot \frac{1000}{E} = \text{mg NH}_3/1 \text{ Probe}$$

2. Berechnung des Gehaltes an Ammoniak (= freiem Ammoniak) (als  $\text{NH}_3$ ). Es ist vom Gehalt der Summe Ammonium-Ion und Ammoniak auszugehen (vgl. 1.). Als Grundlage zur Berechnung dienen die von *H. D. Everett* und *W. F. K. Wynne-Jones* (1938) aufgestellten Beziehungen, auf welche

K. Wuhrmann und H. Woker (1953) Bezug genommen haben. Der Prozentgehalt an Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ), bezogen auf die Summe von Ammonium-Ion und Ammoniak (ebenfalls als  $\text{NH}_3$  angegeben), wird den in der Abbildung enthaltenen Kurven entnommen. Die Kurven basieren auf folgender Beziehung:

$$-\log K_{\text{NH}_4^+} = 2706/T + 0,139$$

T = absolute Temperatur in °K.

$K_{\text{NH}_4^+}$  ist nicht etwa die Basizitätskonstante, sondern die Aciditätskonstante des Ammoniums:

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = K_{\text{NH}_4^+}$$

Diese Gleichung, umgeformt zu

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_{\text{NH}_4^+} \cdot \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]}$$

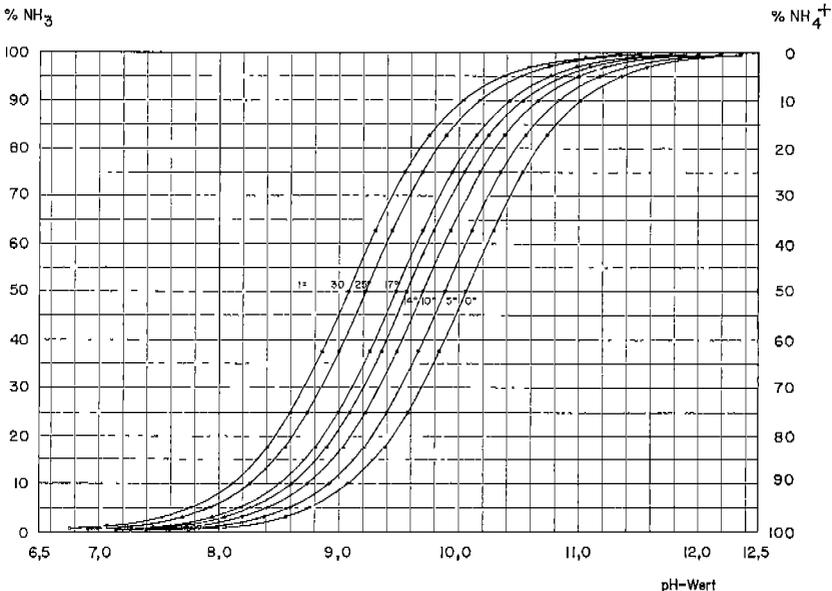
ermöglichte die Berechnung der pH-Werte bei vorgegebenem molarem Verhältnis ( $\text{NH}_4^+$ ) zu ( $\text{NH}_3$ ), d. h. die Berechnung der pH-Werte, die den in der Abbildung enthaltenen Kurven zugrunde gelegt wurden.

#### Angabe der Resultate

Ammoniak in mg/l, auf Hundertstel Milligramm

Prozentuales Verhältnis von  $\text{NH}_3$  und  $\text{NH}_4^+$  in Abhängigkeit des pH-Wertes und der Temperatur

nach Everett und Wynne-Jones (1936)



**Literatur**

*Everett, H. D., and W.F.K. Wynne-Jones:* The dissociation of the ammonium-ion and the basic strength of ammonia in water. Proc. Royal Soc. (London) Ser. A 169, 190-204 (1938), ref. Chem. Zentralblatt 1939, 3326.

*Geiger, E.:* Über die kolorimetrische Bestimmung des Ammoniaks mit Nessler-Reagens. Helv. chim. Acta 25, 1453-1469 (1942).

*Wuhrmann, K. u. H. Woker:* Experimentelle Untersuchungen über die Ammoniak- und Blausäurevergiftung. Schweiz. Z. f. Hydrologie 11, 210-244 (1948).

*Wuhrmann, K. u. H. Woker:* Über die Giftwirkungen von Ammoniak- und Zyanidlösungen mit verschiedener Sauerstoffspannung und Temperatur auf Fische. Schweiz. Z. f. Hydrologie 15, 236-260 (1953).

*Wuhrmann, K., F. Zehender u. H. Woker:* Über die fischereibiologische Bedeutung des Ammonium- und Ammoniakgehaltes fließender Gewässer. Vjschr. Naturforsch. Ges. Zürich 92, 198-204 (1947).

Bern, den 16. Mai 1969

Eidgenössisches Departement des Innern

**Tschudi**

## Bekanntmachungen von Departementen und anderen Verwaltungsstellen des Bundes

In	Bundesblatt
Dans	Feuille fédérale
In	Foglio federale
Jahr	1969
Année	
Anno	
Band	1
Volume	
Volume	
Heft	19
Cahier	
Numero	
Geschäftsnummer	---
Numéro d'affaire	
Numero dell'oggetto	
Datum	16.05.1969
Date	
Data	
Seite	883-949
Page	
Pagina	
Ref. No	10 044 332

Das Dokument wurde durch das Schweizerische Bundesarchiv digitalisiert.

Le document a été digitalisé par les Archives Fédérales Suisses.

Il documento è stato digitalizzato dell'Archivio federale svizzero.