

Bekanntmachungen der Departemente und Abteilungen

Vernehmlassungsverfahren

Finanz- und Zolldepartement

Vorentwurf zu einem Bundesgesetz über den Ausgleich der Folgen der kalten Progression und den Übergang zur jährlichen Veranlagung bei der Wehrsteuer.

Vernehmlassungsfrist bis 15. Dezember 1973

Bern, den 19. September 1973

Bundeskanzlei

**Richtlinien
für die Probenahme und die Normung
von Wasseruntersuchungsmethoden**

(Vom 15. Juni 1973)

(III. Teil)

Das Eidgenössische Departement des Innern,

gestützt auf Artikel 5 der Allgemeinen Gewässerschutzverordnung vom 19. Juni 1972¹⁾ zum Bundesgesetz über den Schutz der Gewässer gegen Verunreinigung vom 8. Oktober 1971,

erlässt

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

¹⁾ AS 1972 967

Allgemeiner Teil

1 Probenahme

11 Grundsätzliche Bemerkungen

Die Anforderungen der Richtlinien vom 1. September 1966 über die Beschaffenheit abzuleitender Abwässer gelten für Abwässer *vor deren Einleitung* in einen Vorfluter; die Untersuchungen sind somit in Proben des abgeleiteten Abwassers durchzuführen. Lediglich die Komponenten Farbe, Sauerstoff und Ammoniak beziehen sich auf das Abwasser-Vorfluter-Gemisch. Eine besondere Regelung gilt für die Temperaturbestimmung: Neben Messungen im unvermischten Abwasser sehen die Richtlinien Messungen im Vorfluter bzw. in der Kanalisation nach Vermischung mit anderen Abwässern vor.

Die Richtlinienwerte gelten *für den Moment der Einleitung* des Abwassers in einen Vorfluter bzw. in eine werkfremde Kanalisation. Hieraus ergibt sich die grundsätzliche Forderung, Probenahme, Probenaufbewahrung und Untersuchung derart durchzuführen, dass die Analysenergebnisse den Zustand des Abwassers bei der Einleitung repräsentieren. Muss mit einer Veränderung des Probematerials durch chemische oder biochemische Umsetzungen infolge Änderung von Belichtungs- und Temperaturverhältnissen oder noch andauernder langfristiger Reaktionen usw. gerechnet werden, ist das Probematerial je nach Art der zu erwartenden Veränderung zu konservieren oder ohne Verzug zu untersuchen. Sollte sich eine Abwasserprobe trotz sofortiger Untersuchung bereits während der Ausführung der Analyse verändern (z.B. Nachflockungen bei der Bestimmung der gesamten ungelösten Stoffe), so ist eine Beurteilung der durch diese Veränderungen beeinflussten und in der Folge ermittelten Konzentrationen anhand der Richtlinien über die Beschaffenheit abzuleitender Abwässer nicht möglich. Die festgestellten Werte könnten allenfalls bedingt für eine Gesamtbeurteilung des untersuchten Abwassers herangezogen werden.

Die in den Richtlinien über die Beschaffenheit abzuleitender Abwässer festgelegten Limiten sind als *Höchstwerte* zu verstehen, die zu keinem Zeitpunkt überschritten werden dürfen. Dies bedeutet, dass normalerweise Einzelproben zu erheben, zu untersuchen und anhand der Richtlinien zu beurteilen sind. Eine besondere Regelung gilt für diejenigen Abwasserkomponenten, bei welchen eine Grenzwertforderung in bezug auf das 24-Stunden-Mittel besteht. Die Richtlinien limitieren den biochemischen Sauerstoffbedarf und den KMnO_4 -Verbrauch einerseits mit einem Höchstwert, der zu keinem Zeitpunkt überschritten werden darf, anderseits mit einem Grenzwert für das 24-Stunden-Mittel. Die gesamten ungelösten Stoffe sowie die Phosphate sind lediglich im 24-Stunden-Mittel limitiert. Im Sinne der Richtlinien ist unter dem 24-Stunden-Mittel die aus der 24-Stunden-Fracht errechnete mittlere Konzentration

zu verstehen. Eine Berechnung des 24-Stunden-Mittels als arithmetisches Mittel von Einzelkonzentrationen ist grundsätzlich nicht zulässig, da dies einen konstanten Abwasseranfall über 24 Stunden voraussetzen würde. Der Ermittlung des 24-Stunden-Mittels hat daher die Bestimmung der 24-Stunden-Fracht vorauszugehen.

Der nachfolgende Leitfaden für Ort, Zeit und Ausführung der Probenahme sowie die empfehlenswerten Entnahme- und Aufbewahrungsgeräte erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit; er befasst sich insbesondere mit den in der Praxis am häufigsten auftretenden Fragestellungen.

12 Ort und Zeit der Probenahme

121 Mechanisch-biologisch und mechanisch-biologisch-chemische Abwasserreinigungsanlagen

Die Probenahme wird am Endablauf der Anlage vorgenommen.

Da eine umfassende Untersuchung einer derartigen Anlage u.a. infolge der Ermittlung des 24-Stunden-Mittels des BSB_5 , des KMnO_4 -Verbrauchs, der gesamten ungelösten Stoffe und der Phosphate mit grossem Aufwand verbunden ist, muss der Zeitpunkt sorgfältig gewählt werden. In erster Linie sind hierbei folgende Gesichtspunkte zu beachten:

Mit der Untersuchung ist der reine Trockenwetterabfluss zu erfassen. In der Anlage darf nicht vom Vortag her Regenwasser als Verdünnungswasser vorhanden sein. Zur Vermeidung anderer zeitweilig möglicher starker Abweichungen von normalen Werten, die eine Konzentrierung oder Verdünnung des Abwassers zur Folge hätten, empfiehlt es sich, vor der Hauptuntersuchung die gegebenen Verhältnisse durch Untersuchung von Stichproben usw. abzuklären.

122 Gewerbe- und Industriebetriebe

Das Gesamtabwasser eines Gewerbe- und Industriebetriebes umfasst verschiedene Abwasserarten. Bei der Probenahme muss in der Regel zwischen betriebsspezifischem Abwasser und anderem Betriebsabwasser unterschieden werden. Nicht unter den Begriff des betriebsspezifischen Abwassers fallen:

- Kühlwässer, die nicht verunreinigt sondern lediglich erwärmt werden,
- Brauchwässer, die nicht verunreinigt werden,
- Meteorwasser,
- Sickerwasser.

Sanitärabwässer sind in der Regel gesondert zu betrachten. Jeder andere flüssige Abgang eines Gewerbe- oder Industriebetriebes ist als betriebsspezifisches Abwasser aufzufassen. Dabei ist es gleichgültig, ob es sich um Abgänge aus der eigentlichen Fabrikation oder um solche aus Nebenabteilungen handelt.

Es ist nicht möglich, für jeden Fall der Praxis eine genaue Probenahme-Anleitung zu geben. Die häufigsten Fragestellungen, die eine Probenahme erforderlich machen, betreffen einerseits die Kontrolle bestehender Industrieabwasser-Reinigungsanlagen sowie detaillierte Untersuchungen bei Ableitung von nicht vorbehandeltem Abwasser, andererseits orientierende Untersuchungen qualitativer Art. Der oder die Orte der Probenahme werden aufgrund der Fragestellung sowie der örtlichen Gegebenheiten von Fall zu Fall festgelegt. Dabei sind insbesondere die Richtlinien vom 1. September 1966, über die Beschaffenheit abzuleitender Abwässer, Kapitel I «Grundsätzlicher Bemerkungen», Ziffern 2 und 3, zu beachten. Die Probenahme muss gemäss diesen Anforderungen in der Regel derart erfolgen, dass alle betriebsspezifischen Abwässer vor ihrer Mischung mit unverschmutzten Kühl- oder Brauchwässern sowie Sicker- und Meteorwasser erfasst werden. Sonderfälle, die von den zuständigen Bewilligungsbehörden zu regeln sind, erfordern eine der jeweiligen Situation angepasste besondere Probenahme. Die nachfolgenden Ausführungen befassen sich nicht mit diesen Ausnahmefällen.

Verfügt der zu untersuchende Betrieb bereits über eine einwandfreie Auftrennung der verschiedenen Abwasserarten, so wird die Probenahme an einer Stelle durchgeführt, an der *alle betriebsspezifischen* Abwässer gemeinsam erfasst werden. Gelangen hingegen betriebsspezifische Abwässer vermischt mit anderen Abwässern des Betriebs (Kühlwasser usw.) zur Ableitung, wie dies praktisch bei allen älteren Betrieben vor der Sanierung der Abwasserverhältnisse noch der Fall ist, müssen Probenahme und Untersuchung durch rechnerische Verfahren ergänzt werden. Dabei kann wie folgt vorgegangen werden:

Die Probenahme wird direkt an den einzelnen Anfallstellen durchgeführt (z. B. Ablauf einer Maschine, Ablauf einer Betriebsabteilung). Während der Probenahme ist die an den verschiedenen Probenahmestellen anfallende Abwassermenge zu messen oder zu errechnen, ebenso die Gesamtmenge der betriebsspezifischen Abwässer. Die in der Folge ermittelten Analysenergebnisse werden auf das gesamte betriebsspezifische Abwasser umgelegt. Fallen an verschiedenen Probenahmestellen gleiche Komponenten an, sind diese (nach der Umrechnung) zu summieren.

Lässt sich das skizzierte Verfahren auf Grund örtlicher Gegebenheiten oder anderer Umstände nicht anwenden, wird die Probenahme am Endablauf des Betriebs (bei Trockenwetter) durchgeführt. Dabei ist die Gesamtabwassermenge des Betriebs zu bestimmen und die Kühlwassermenge zu messen (oder aus den Kühlaggregatdaten zu errechnen). Meteor- und Sickerwasser sind gegebenenfalls zu berücksichtigen. Die in der Folge ermittelten Analysenergebnisse werden wiederum rechnerisch auf das betriebsspezifische Abwasser bezogen.

In den meisten Fällen können Gesamtwasserverbrauch und Kühlwasserverbrauch eines Betriebs mit ziemlich guter Genauigkeit festgestellt werden, so dass zumindest das letztgenannte Verfahren angewandt werden kann. Die

Praxis zeigt, dass selbst bei approximativer Berechnung der abgeleiteten Wassermengen die Beantwortung der gestellten Fragen zumeist möglich ist.

Liegt eine rein qualitative Fragestellung vor, wird normalerweise eine Probenahmestelle gewählt, an der eine möglichst grosse Konzentration der zu bestimmenden Substanz erwartet werden kann. Die Beurteilung des Analysenergebnisses hat auf die Art der Probenahme Rücksicht zu nehmen.

Vor Ausführung einer Untersuchung in einem Gewerbe- oder Industriebetrieb sollen die Verhältnisse im Hinblick auf den zeitlichen Anfall der Abwässer abgeklärt werden. Bei der Festlegung der Probenahmezeit ist die Wahrscheinlichkeit des Anfalles der zu untersuchenden Abwässer zu berücksichtigen.

13 Ausführung der Probenahme

131 Allgemeines

Eine sachgerechte Probenahme ist besonders bei augenfällig inhomogenem Abwasser oftmals mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden. Bei Anwesenheit von Schwimmstoffen (z. B. Oelen), suspendierten Stoffen, Grobstoffen u. dgl. kompliziert sich einerseits die Probenahme, andererseits wird zumeist eine besondere Vorbereitung des Probematerials vor Ausführung der Untersuchung erforderlich.

Je nach Art der Fragestellung muss vor Beginn der Probenahme entschieden werden, ob Schwimmstoffe, suspendierte Stoffe und Grobstoffe bei der Bestimmung der interessierenden Komponenten von Bedeutung sind oder nicht. Kommt im Rahmen einer Untersuchung den erwähnten Stoffen keine Bedeutung zu, kann bei der Probenahme auf ihre Miterfassung verzichtet werden; gegebenenfalls ist das Probematerial vor Ausführung der Untersuchung zu filtrieren oder zu zentrifugieren. Besteht zwischen Schwimmstoffen, suspendierten Stoffen, Grobstoffen und den zu bestimmenden Komponenten eine Beziehung, sind diese Stoffe bei der Probenahme zu erfassen. Dabei gilt es zu beachten, dass von den erwähnten Stoffen so viel entnommen wird, als ihrem Anteil im Gesamtabwasser entspricht. Diese Forderung wird sich kaum exakt realisieren lassen; durch eine gezielte Probenahme kann indessen zumeist eine annähernd repräsentative Probe erreicht werden.

Von grosser Bedeutung für eine Probenahme unter diesen Voraussetzungen ist die Art der Entnahmestelle. Zur mengengerechten Erfassung von Schwimmstoffen, suspendierten Stoffen und leicht zerstörbaren Grobstoffen wird bei einem gut zugänglichen Kontrollschacht die Durchmischung des anfallenden Abwassers mit einem sauberen Glas- oder Holzstab, evtl. einem Handmixer, in den meisten Fällen genügen. Muss die Probe an weniger gut zugänglicher Stelle entnommen werden, kann, sofern der Eintrag von Luftsauerstoff für die zu untersuchenden Komponenten bedeutungslos ist, eine gute Durchmischung des anfallenden Abwassers durch Einblasen von Luft (Kleinkompressor) erzielt werden. Bei allen Massnahmen, die getroffen werden, um eine Homogenisierung des Abwassers vor der Probenahme zu erreichen, muss

allenfalls bereits abgelagertem Material Rechnung getragen werden. Die für die Probenahme gewählte Stelle ist zunächst zu reinigen. Dies kann durch Abspritzen mit einem scharfen Wasserstrahl, Reinigung mit einer Bürste oder längerem Durchmischen des Abwassers vor Ausführung der Probenahme erfolgen.

Kann eine ausreichende Homogenisierung des Abwassers vor der Probenahme weder nach einem der skizzierten Verfahren noch auf andere Art erreicht werden, so sind Einzelproben aus verschiedenen Schichttiefen zu entnehmen und nach Massgabe der gegebenen Verhältnisse möglichst mengengerecht zu mischen. Bei Schwimmstoffen und suspendierten Stoffen wird es zumeist genügen, die so erhaltene Mischprobe mit einem sauberen Glasstab gut zu durchmischen und unverzüglich eine Probe hiervon abzufüllen. Unter schwierigen Verhältnissen, besonders bei der Anwesenheit von Grobstoffen, kann es sich als nötig erweisen, die Mischprobe in kleinen Portionen zu mixen; nach Vereinigung des Mixguts wird dieses mit einem sauberen Glasstab gut durchmischt und unverzüglich eine Probe abgefüllt. Unmittelbar vor Ausführung der Untersuchung ist das vorbehandelte Problematerial erneut zu durchmischen.

In Ausnahmefällen kann es sich als zweckmässig erweisen, Schwimmstoffe, suspendierte Stoffe oder Grobstoffe möglichst für sich allein zu erfassen, beispielsweise um genügende Mengen für differenzierende Untersuchungen zu gewinnen. Derartige Abklärungen stehen indessen normalerweise nicht mehr in unmittelbarem Zusammenhang mit den von den Richtlinien über die Beschaffenheit abzuleitender Abwässer geforderten Untersuchungen.

Die Anwendung automatischer Probenahmegeräte (s. Abschn. 14) kann grundsätzlich nur dort in Frage kommen, wo einerseits eine dem Untersuchungsziel entsprechende mengengerechte Erfassung aller interessierenden Komponenten möglich ist, anderseits keine Veränderung des Problematerials durch die maschinelle Probenahme erfolgt. Durch diese Anforderungen wird der Anwendungsbereich der automatischen Probenahmegeräte stark eingengt. Nur auf Grund einer konkreten Fragestellung ist es möglich, zu entscheiden, ob derartige Geräte eingesetzt werden können.

Die Entnahme der Proben ist so wichtig wie ihre Untersuchung. Fehler bei der Erhebung der Proben (Verunreinigung, Verwechslung, Vergesslichkeit) können eine ganze Untersuchung verfälschen und deren Auswertung in Frage stellen.

Alle Gerätschaften, die zur Entnahme und Aufbewahrung von Proben dienen, sollen mindestens zweimal mit dem zu untersuchenden Wasser ausgespült werden. Die Probenahmeflaschen sind in der Regel bis etwa 2 cm unterhalb des Verschlusses zu füllen.

132 Besondere Massnahmen bei mechanisch-biologischen und mechanisch-biologisch-chemischen Abwasserreinigungsanlagen

Probenahme und Untersuchung der Abgänge dieser Anlagen müssen u. a. in Hinblick auf eine einwandfreie Berechnung des 24-Stunden-Mittels des

BSB₅, des KMnO₄-Verbrauchs, der gesamten ungelösten Stoffe und der Phosphate durchgeführt werden. Es gilt zu beachten, dass die Veränderlichkeit der Proben bezüglich der mit dem BSB₅ und dem KMnO₄-Verbrauch erfassbaren organischen Stoffe einerseits und der ungelösten Stoffe andererseits in der Regel nicht gleichen Naturgegebenheiten zuzuschreiben ist. Im einen Fall handelt es sich um biochemische Zersetzungsvorgänge; die Abbauvorgänge setzen im Rohwasser ein und laufen in der Kläranlageabflussprobe weiter. Im andern Fall sind Nachflockungen möglich, die meistens auf physikalische oder rein chemische Prozesse zurückzuführen sind, wobei allerdings letztlich wiederum die Tätigkeit der Mikroorganismen ausschlaggebend sein kann.

Eine Konservierung der Proben ist zwar vor der Bestimmung des Permananat-Verbrauchs möglich, hingegen nur bedingt vor der Bestimmung des BSB₅ (s. Abschn. 2). Da BSB₅ und KMnO₄-Verbrauch in den meisten Fällen in der gleichen Probe ermittelt werden, entfällt dementsprechend normalerweise eine Konservierung. Vor der Bestimmung der gesamten ungelösten Stoffe ist keine Konservierung möglich.

132.1 Anforderungen an die Probenahme bei der Bestimmung des BSB₅ und des KMnO₄-Verbrauchs

Bei einer möglichst exakten Bestimmung des 24-Stunden-Mittels des BSB₅ und des KMnO₄-Verbrauchs ist von der Gesamttagesfracht an organischen Schmutzstoffen auszugehen.

In der Regel sind hierfür Mischproben von höchstens 6 Stunden Sammeldauer während 24 Stunden zu fassen und sofort einzeln zu analysieren. Die für die Zusammenstellung der Mischproben nötigen Einzelproben sind in Abhängigkeit der Abwassermenge zu entnehmen. Falls die Proben von Hand oder mit automatischen Einrichtungen in Intervallen geschöpft werden, richtet sich die Entnahmehäufigkeit nach den örtlichen Gegebenheiten. Die Zeitabstände dürfen nicht mehr als 15 Minuten betragen.

Zur Ermittlung der Konzentration des 24-Stunden-Mittels sind die Schmutzstoff-Frachten der einzelnen Probenahmeperioden zu berechnen, diese zu addieren und die 24-Stunden-Fracht durch die 24-Stunden-Gesamtabwassermenge zu dividieren.

Bei *orientierenden Untersuchungen* auf Kläranlagen können durch die Entnahme von durchgehenden, mengenproportionalen 24-Stunden-Sammelproben noch ausreichend genaue Werte bezüglich BSB₅ und KMnO₄-Verbrauch erzielt werden, sofern die Probensammelgefäße kühl und vor Sonnenlicht geschützt aufgestellt werden.

Auch bei der Bestimmung des 24-Stunden-Mittels des BSB₅ und des KMnO₄-Verbrauchs von Abwässern, *die nicht volle 24 Stunden lang anfallen*, ist grundsätzlich von der Gesamttagesmenge an Schmutzstoffen auszugehen. Die Probenahme hat sinngemäss zu erfolgen.

In *Ausnahmefällen, insbesondere bei der Überprüfung von Einzelkläranlagen*, in welchen die Messung der Abwassermenge und damit auch die mengen-

proportionale Probenahme nicht möglich ist, kann für die Berechnung des 24-Stunden-Mittels vom durchschnittlichen Tagesgehalt an organischen Stoffen, ausgedrückt durch BSB_5 und KMnO_4 -Verbrauch, ausgegangen werden. Hierfür werden während 24 Stunden (oder während der Zeit des Abwasseranfalls innerhalb von 24 Stunden) gleiche Volumen der einzelnen Wasserproben entnommen und zur Sammelprobe gemischt (Probenahmezeit für eine Sammelprobe höchstens 6 Stunden).

Gerade in solchen Fällen wird aber die häufige Überprüfung der Wirkungsweise einer Anlage an verschiedenen Wochentagen und zu verschiedenen Tageszeiten in bezug auf die zulässigen Höchstwerte einen besseren Überblick geben als die Ermittlung eines einzigen 24-Stunden-Mittels.

132.2 Anforderungen an die Probenahme bei Bestimmung der gesamten ungelösten Stoffe

Da in Abflussproben aus mechanisch-biologischen und mechanisch-biologisch-chemischen Abwasserreinigungsanlagen schon nach kurzer Aufbewahrungsdauer Nachflockungen auftreten können, muss das Probenahmematerial zur Bestimmung der gesamten ungelösten Stoffe meistens unverzüglich verarbeitet werden. Es sind deshalb in der Regel Einzelproben zu erheben und sofort zu filtrieren. Die Trocknung und Wägung der Filter kann später erfolgen.

Wünschbar ist die Untersuchung einer möglichst grossen Anzahl von Einzelproben. Die Probenahmeintervalle – 2 bis 6 Stunden – sind je nach örtlichen Gegebenheiten festzulegen. Steigt während der Untersuchung der Reinigungsanlage die hydraulische Belastung sprunghaft an («Abwasserstoss»), sollen während der Dauer des Einflusses des erhöhten Abwasseranfalls zusätzliche Einzelproben erhoben und analysiert werden.

Zur Ermittlung der Konzentration des 24-Stunden-Mittels sind die einzelnen Analysenwerte mit der im entsprechenden Probenahmeintervall abgeflossenen Abwassermenge zu multiplizieren. Die derart errechneten approximativen Frachten sind zu addieren und die erhaltene 24-Stunden-Fracht durch die 24-Stunden-Gesamtabwassermenge zu dividieren.

132.3 Anforderungen an die Probenahme für die Bestimmung der Phosphate

Eine Veränderung des Phosphatgehaltes (als Gesamtphosphor bestimmt) ist nicht zu befürchten. Die Bestimmung kann daher in den Sammelproben, die zur Ermittlung des BSB_5 und des KMnO_4 -Verbrauchs dienen, erfolgen.

Die Berechnung des 24-Stunden-Mittels wird in gleicher Weise wie jene des BSB_5 und KMnO_4 -Gebrauchs durchgeführt.

133 Besondere Massnahmen bei Gewerbe- und Industriebetrieben

Die Zahl der im Einzelfall zu erhebenden Proben, die Probenahmeintervalle usw. haben sich nach der Fragestellung und den gegebenen Verhältnissen zu richten. Es sind normalerweise Einzelproben zu analysieren.

Ist das Abwasser u. a. auf **Komponenten** zu untersuchen, deren Bestimmung mit grossem Aufwand verbunden ist, so kann von dieser Regel teilweise abgewichen werden, sofern es sich um ein Abwasser annähernd gleichbleibender Zusammensetzung handelt, weder mit der Zersetzung dieser Komponenten gerechnet werden muss noch diese die dominierenden Kriterien für die Beurteilung des zu untersuchenden Abwassers darstellen. Ob und gegebenenfalls welche Stoffe in Sammelproben bestimmt werden können sowie die Festlegung der Sammeldauer je Mischprobe liegt im Entscheidungsbereich des Analytikers. Bei der Herstellung von Sammelproben ist eine mengenproportionale Probenerhebung im Grundsatz wünschenswert. In Gewerbe- und Industriebetrieben wird sich diese Art der Probenahme oft nicht durchführen lassen. Zur Erfassung der Verhältnisse genügt indessen zumeist eine mengenunabhängige Probenahme.

Bei Untersuchung von Komponenten, für die eine Grenzwertforderung in bezug auf das 24-Stunden-Mittel besteht, sind die in Ziffer 132 festgelegten Massnahmen sinngemäss anzuwenden. Lediglich bei der Bestimmung des 24-Stunden-Mittels der gesamten ungelösten Stoffe kann sich eine Vereinfachung ergeben, sofern bei dem zu untersuchenden Gewerbe- oder Industrieabwasser Nachflockungen mit Sicherheit auszuschliessen sind. In solchen Fällen kann die Untersuchung der gesamten ungelösten Stoffe in Sammelproben erfolgen.

14 Geräte

141 Entnahmegeräte

Für die manuelle Entnahme von Proben aus Abwasserkanälen usw. haben sich besonders bewährt:

- Schöpfbecher (Kunststoff, Aluminium, Stahl) mit und ohne Verlängerungsstöcken,
- rechteckige stapelbare Kunststoffkessel zu 2 l (Milchkessel) an Kunststoffseil,
- Kunststoffeimer zu 10 l an Kunststoffseil,
- Patent-Schöpfflaschen z. B. nach Friedinger, Mortimer, Rhode, Ruttner, Spitta-Imhoff, Theiler, Züllig.

Für die automatische Probenahme stehen u. a. folgende Gerätetypen zur Verfügung:

- Schöpfräder für offene oder sehr gut zugängliche Kanäle,
- Quetschpumpen mit oder ohne Programmsteuerung,
- pneumatische Entnahmegeräte mit Programmsteuerung.

Die erwähnten Geräte und Apparate können über den Fachhandel bezogen werden. Auskunft über die Anwendungsmöglichkeiten sowie Bezugsquellen erteilen die eidgenössischen und kantonalen Fachstellen für Gewässerschutz.

142 Aufbewahrungsgeräte

Als Aufbewahrungsgefäße für Abwasserproben eignen sich Glasflaschen mit eingeschliffenem Glasstopfen sowie Polyäthylen- und Polypropylenflaschen mit gut zu reinigenden und dicht schliessenden Verschlüssen. Gefäße mit Kork- oder Gummistopfen sind unbrauchbar. Der leichteren Handhabung wegen sind einwandfreie Kunststoffflaschen den Glasflaschen im allgemeinen vorzuziehen.

Bei Abwässern, die geeignet sind, Gefäßwandungen stark zu verschmutzen, kann der Einsatz von Glasflaschen in Hinblick auf die besseren Reinigungsmöglichkeiten dieses Materials zweckmässig sein. Die Verwendung von Glasflaschen ist ebenfalls angezeigt für Abwasserproben, in welchen Quecksilber, Silber oder organische Lösungsmittel zu bestimmen sind. Für die Bestimmung des Sauerstoffs, der Speisefette und -öle sowie der Kohlenwasserstoffe sind besondere Aufbewahrungs bzw. Probenahmegefäße vorgeschrieben. Detaillierte Angaben finden sich bei den entsprechenden Untersuchungsmethoden.

143 Reinigung der Entnahme- und Aufbewahrungsgeräte

Die Probenahme- und Aufbewahrungsgeräte sind vor Gebrauch zweckentsprechend zu reinigen. Die Anforderungen an die Reinigung richten sich nach denjenigen Komponenten, bei welchen allenfalls verunreinigte Geräte am ehesten Fehlresultate zur Folge haben könnten; dabei ist nicht nur die Art der zu bestimmenden Komponenten, sondern es sind auch deren Konzentrationen von Bedeutung.

Werden in einem Laboratorium Wasseruntersuchungen routinemässig durchgeführt, so ist die Untersuchung von kaum verschmutzten (Seewasser, Grundwasser) und stark verschmutzten Wasserproben (Abwasser) räumlich und organisatorisch nach Möglichkeit getrennt vorzunehmen. Ist diese Bedingung erfüllt, so erfordern die Reinigungsarbeiten relativ wenig Aufwand.

Bei Probenflaschen können sich festhaftende Beläge bilden, besonders wenn die Proben tagelang darin verbleiben; diese Beläge müssen meist mechanisch entfernt werden. Bei der mechanischen Reinigung sind nur Bürsten zu verwenden, deren Borsten nicht zu stark abgenutzt sind, um das Ritzen der Flascheninnenwand durch den Bürstendraht zu vermeiden. Als Reinigungsmittel genügen meistens Soda, Seifenwasser oder verdünnte Salzsäure. Sind Rückstände von Schwermetallhydroxiden zu entfernen, so muss oft konz. Salzsäure angewendet werden. Die Reinigung mit Chromschwefelsäure ist bei organisch verschmutzten, z. B. fettigen, Glasgeräten vorzunehmen. Synthetische Reinigungsmittel sind möglichst zu vermeiden, weil Rückstände derselben (Detergentien, Phosphate) bei der Bestimmung der entsprechenden Komponenten miterfasst werden können. Bei Kunststoff- (z. B. Polyäthylen-)Flaschen lässt sich die Sauberkeit von Auge nur ungenügend überprüfen, was bei der Reinigung besondere Aufmerksamkeit erfordert. Kunststoffflaschen lassen sich ohnehin schwerer reinigen als Glasflaschen, was nach Aufbewahrung verschmutzter Wasserproben unter anderem am Geruch erkenntlich ist, der durch

die Reinigung oft kaum völlig zum Verschwinden gebracht werden kann. Für Abwasser und für praktisch unverschmutzte Wässer sollten daher auf keinen Fall dieselben Flaschen verwendet werden. Alle Geräte sind nach der Reinigung zuerst mit Leitungswasser, dann mit entsalztem Wasser zu spülen und zuletzt zu trocknen; auf das Trocknen kann bei häufiger Verwendung bestimmter Gefässe, z. B. Sauerstoffflaschen, verzichtet werden.

2 Probenaufbewahrung und -konservierung

Können die Proben nicht an Ort und Stelle untersucht werden, so sind sie möglichst rasch und in gekühltem Zustand in das Laboratorium zu bringen. Dies gilt zumeist auch für Proben, die sofort nach der Entnahme durch Chemikalienzusatz konserviert werden. Besondere Vorsicht ist bei allen jenen Komponenten angezeigt, die sich bereits innerhalb weniger Stunden nach der Entnahme verändern können.

Die nachfolgende schematische Darstellung erlaubt eine rasche Orientierung über die im einzelnen möglichen Verfahren zur Aufbewahrung und Konservierung von Abwasserproben. *Die Angaben beziehen sich auf den Regelfall. Unter bestimmten Voraussetzungen müssen kürzere Aufbewahrungszeiten eingehalten werden. Ebenso können in Einzelfällen Abwasserproben möglicherweise länger als angegeben aufbewahrt werden bzw. bedürfen keiner Konservierung.* Ob und gegebenenfalls welche Abweichungen zulässig sind, liegt im Entscheidungsbereich des Analytikers. Anmerkung: Für Komponenten, deren Konzentration im Probematerial wesentlich von den in den Richtlinien über die Beschaffenheit abzuleitender Abwässer angegebenen Werten abweicht, sind die vermerkten Aufbewahrungs- und Konservierungsverfahren nur bedingt geeignet.

Die Angaben unter der Rubrik «Bestimmung nach spezieller Konservierung» korrespondieren mit entsprechenden Hinweisen in den einzelnen Untersuchungsmethoden. Kann die Untersuchung nicht an Ort und Stelle ausgeführt werden, empfiehlt es sich, die angegebene Spezialkonservierung vorzunehmen; in einzelnen Fällen ist diese Konservierung Pflichtbestandteil der Untersuchungsmethode.

Die vollständige Ausführung aller Analysen innerhalb des vorgeschriebenen Zeitraums ist, besonders bei grösseren Serien, nicht immer möglich. Dieses zeitliche Problem kann indessen oftmals durch rasche Teilaufarbeitung des Probematerials, bei späterer Beendigung der Analysen, gelöst werden (z. B. Bestimmung der gesamten ungelösten Stoffe: sofortige Ausführung der Filtration, späterer Trocknung des Filters und gravimetrische Bestimmung). Es ist zweckmässig, vor Beginn grösserer Untersuchungen die zeitliche Folge der Analysenausführung wenigstens in groben Zügen zu planen. Im Zweifelsfall sind Dauer und Art der Aufbewahrung sowie die Konservierung im entsprechenden Bericht zu vermerken.

Komponente	Bestimmung					
	sofort nach Probenahme	innert 6 Std. nach Probenahme bei Kühlung (0-10°C)	innert 24 Std. nach Probenahme bei Kühlung (0-3°C)	nach Einfrieren	innert 48 Std. nach Konservierung mit Schwefelsäure*	nach spezieller Konservierung
Temperatur	+	-	-	-	-	-
Geruch	+	(+)	(+)	-	-	-
Farbe	+	(+)	(+)	-	-	-
Durchsichtigkeit	+	(+)	(+)	-	-	-
Toxizität						
- Fischtoxizität	+	+	(+)	(+)	(+)	-
- Toxizität gegenüber andern Organismen	+	+	(+)	(+)	(+)	-
Salzgehalt	+	+	+	+	-	-
Gesamte ungelöste Stoffe	+	(+)	(+)	-	-	-
Absetzbare Stoffe	+	(+)	(+)	-	-	-
Fäulnisfähigkeit	+	+A	+A	+A	+A	-
pH-Wert	+	+**	(+)	(+)	-	-
Sauerstoff	+	-	-	-	-	-
BSB ₅	+	+A	+A	+A	+A	-
KMnO ₄ -Verbrauch	+	+A	+A	+A	+	-
Arsen	+	+	+	+	+	-
Chrom-VI	+	(+)	(+)	(+)	-	-
Übrige Metalle	+ / F	+ / F	+ / F	+ / F	+ / F	-
Aktivchlor	+	-	-	-	-	-
Ammoniak	+	(+)	(+)	+	+	-
Cyanide						
- Cyanid nach Konventionsmethode	+	(+)	(+)	+A	-	Alkalisieren auf pH 9**
- Gesamtcyan	+	(+)	(+)	+A	-	Alkalisieren auf pH 11**
Fluoride	+	+	+	+	-	-
Nitrate	+	+	(+)	+A	+	-
Nitrite	+	(+)	(+)	+A	(+)	-
Sulfide	+	-	-	-	-	mit Zinkacetat/ Boratpuffer**

Komponente	Bestimmung					
	sofort nach Probenahme	innert 6 Std. nach Probenahme bei Kühlung (0-10°C)	innert 24 Std. nach Probenahme bei Kühlung (0-3°C)	nach Einfrieren	innert 48 Std. nach Konservierung mit ₂ Schwefelsäure*	nach spezieller Konservierung
Sulfite	+	-	-	-	-	mit TCM-Amido-sulfonsäure** 10 ml NaOH 30 %ig/1** 10 ml konz.HCl**
Phenole	+	(+)	(+)	(+)	-	
Speisefette und -öle	+	+	+	-	+	
Organische Lösungsmittel (chlorierte Kohlenwasserstoffe)	+	+	(+)	-	(+)	-
Kohlenwasserstoffe						
- leichtflüchtige	+	+	+	-	+	-
- schwerflüchtige	+	+	+	-	+	10 ml konz.HCl**
Phosphate						
- ortho-Phosphat	+	(+)	(+)	-	-	-
- Gesamtphosphor	+	+	+	+	+	-
Detergentien	+	+	+	+	+	-
Mercaptane	+	-	-	-	-	-

Legende:

- + Verfahren in der Regel möglich.
- (+) Anwendbarkeit des Verfahrens von der Zusammensetzung der Probe abhängig.
- +A Verfahren ergibt angenäherte Resultate.
- Verfahren normalerweise nicht anwendbar.
- F Bei Bestimmung der gelösten Metalle sofort nach der Probenahme filtrieren.
- * Zusatz von 1,5 ml 20 n H₂SO₄/l Probe bei der Entnahme; Neutralisation unmittelbar vor der Bestimmung mit 3,0 ml 10 n NaOH/l.
- ** Siehe entsprechende Untersuchungsmethode.

3 Wassermengenmessung

31 Allgemeines

Für die Auswertung der Analysenergebnisse ist die Kenntnis der innerhalb eines bestimmten Zeitraums abgeleiteten Abwassermenge in vielen Fällen unumgänglich. Dies gilt insbesondere für Bestimmungen des 24-Stunden-Mittels von BSB_{55} , KMnO_4 -Verbrauch, gesamten ungelösten Stoffen und Phosphaten sowie für Untersuchungen von Gewerbe- und Industriebetrieben, in denen das betriebsspezifische Abwasser nicht durch Probenahme an *einer* Stelle erfasst werden kann.

Der mit einer Untersuchung beauftragte Analytiker wird zumeist nicht in der Lage sein, komplizierte Messeinrichtungen in Kanälen usw. zu installieren. Der Beizug eines Spezialisten wird sich überall dort, wo keine geeigneten Messeinrichtungen vorhanden sind und mit einfachen Mitteln keine genügend exakten Messungen ausgeführt werden können, als unumgänglich erweisen. Die folgenden Ausführungen geben einen Überblick über die gebräuchlichsten Messverfahren, die dem Analytiker zugänglich sind.

32 Fest installierte Messeinrichtungen

Mittlere und grosse kommunale Abwasserreinigungsanlagen verfügen in der Regel über automatisch arbeitende Wassermengen-Messgeräte mit Direktanzeige (Limnigraphen). Bei Geräten mit summierendem Zählwerk kann die dem Klärwerk in einem bestimmten Zeitraum zugeflossene bzw. aus ihm abgeflossene Abwassermenge direkt abgelesen werden. Einfachere Limnigraphen zeichnen den Verlauf der hydraulischen Belastung kontinuierlich auf einem Papierstreifen auf, arbeiten aber ohne Zählwerk; zur Berechnung der Abwassermenge wird das Diagramm nach einer der üblichen Methoden ausgewertet. Bei Messeinrichtungen die lediglich die augenblickliche Wassermenge anzeigen, also weder über Zählwerk noch Schreiber verfügen, werden die Messwerte in festgelegten Zeitabständen (z. B. 10 Min.) abgelesen, protokolliert; anhand der Messdaten werden Diagramme erstellt und ausgewertet.

In ähnlicher Weise ist vorzugehen, wenn an Stelle eines Limnigraphen ein Überfall (z. B. V-Überfall) installiert ist. Die je Zeiteinheit abfließende Wassermenge stellt eine Funktion der Strömungszonenhöhe dar. Bei einem geeichten Überfall genügt es daher, die Höhe der Strömungszone zu messen und das Messergebnis anhand der zum Überfall gehörenden Eichkurve auszuwerten. Die Berechnung der Abwassermenge über einen bestimmten Zeitraum erfolgt nach dem bereits oben näher beschriebenen Verfahren.

Bei Gewerbe- und Industriebetrieben fehlen meist Limnigraphen oder geeichte Überfälle, hingegen sind fast immer Wasseruhren vorhanden. Die anfallende Gesamtabwassermenge kann daher oft über die Messung des Frischwas-

serverbrauchs bestimmt werden. Allerdings muss zunächst abgeklärt werden, ob der Frischwasserverbrauch dem Abwasseranfall gleichgesetzt werden kann; gegebenenfalls sind der Zufluss von Sickerwasser, der Verbrauch grösserer Luftkonditionierungsanlagen usw. zu berücksichtigen. Auch gilt es zu beachten, dass viele Betriebe nicht nur Wasser von der öffentlichen Wasserversorgung beziehen, sondern auch werkeigenes Quell-, Grund- oder Oberflächenwasser verwenden.

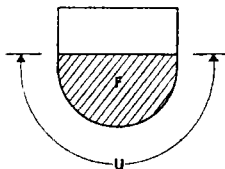
Sind Abwasserpumpwerke mit Pumpen konstanter Förderleistung ausgerüstet, die intermittierend betrieben werden, so kann die in einem bestimmten Zeitraum geförderte Abwassermenge anhand des Pumpendiagramms, notfalls auch anhand des Stromverbrauchs der Pumpe(n) im interessierenden Zeitraum, errechnet werden.

33 Behelfsmässige Messeinrichtungen

Muss die Messung der Abwassermenge ohne festinstallierte Geräte erfolgen, kann evtl. ein behelfsmässiges Verfahren angewendet werden.

Bei geringem und annähernd konstantem Abwasseranfall lässt sich unter gewissen örtlichen Voraussetzungen die Messung der je Zeiteinheit anfallenden Wassermenge mit einem 10 oder 15 l fassenden graduierten Kunststoffeimer unter Verwendung einer Stoppuhr durchführen. Die Messung ist mehrfach zu wiederholen. Dieses einfachste aller möglichen Verfahren erfordert nur geringen Zeitaufwand und liefert in vielen Fällen exakte Ergebnisse.

In offenen Kanälen besteht die Möglichkeit, die Abwassermenge aus der hydraulischen Querschnittstiefe R und dem Gefälle J nach der Abflussformel von *Strickler* (R. Lautrich 1969) zu berechnen. Als Querschnittstiefe R bezeichnet man das Verhältnis zwischen Abflussquerschnitt F und benetztem Umfang U (vgl. Abb.).



Als Berechnungsgrundlagen werden die nachstehenden Formeln herangezogen:

$$Q = F \cdot v \quad \text{I}$$

$$v = C \cdot \sqrt{R \cdot J} \quad \text{II}$$

$$C = k_{st} \cdot R^{\frac{1}{6}} \quad \text{III}$$

somit

$$Q = F \cdot k_{st} \cdot R^{\frac{1}{6}} \cdot R \cdot \frac{1}{2} \cdot J^{\frac{1}{2}} \quad \text{IV}$$

oder

$$Q = F \cdot k_{st} \cdot R^{\frac{2}{3}} \cdot J^{\frac{1}{2}} \quad \text{V}$$

Q	= Abflussmenge	(m ³ /s)
F	= durchströmter Querschnitt	(m ²)
J	= Gefälle absolut (Beispiel 3 ‰ = 0,003)	—
v	= mittlere Strömungsgeschwindigkeit	(m/s)
R	= hydraulische Querschnittstiefe $\frac{F}{U}$ (vgl. Abb.)	(m)
k _{st}	= Geschwindigkeitsbeiwert	(m ^{1/3} /s)

Empfohlene Geschwindigkeitsbeiwerte k_{st}

Art des Gerinnes	Wandbeschaffenheit	k _{st} (m ^{1/3} /s)
Erdkanal	Festes, feines Material	50
	Grobes, scholliges Material	30
Gemauerter Kanal	Gutgefugtes Klinker- oder Ziegelmauerwerk	75
	Normales Ziegel- oder Bruchsteinmauerwerk	60
	Grobes Bruchsteinmauerwerk und Pflasterung	50
Betonkanal	Glattverputzt oder stahlgeschalt . . .	95
	Holzgeschalt	70
	Ungleichmässige und grobe Flächen .	50

Das Gefälle J kann – sofern es nicht bereits bekannt ist – behelfsmässig mittels einer Messlatte und einer Wasserwaage bestimmt werden.

Ein Verfahren, welches nur approximative Werte liefert und demzufolge erst dann in Betracht gezogen werden darf, wenn weder feste Messeinrichtungen zur Verfügung stehen noch eine Mengenmessung nach Strickler im Bereich der Möglichkeiten liegt, besteht in der experimentellen Ermittlung der Fliessgeschwindigkeit mittels eines Schwimmkörpers. Die Abflussmenge kann anhand der ebenfalls zu messenden durchströmten Querschnittsfläche zusammen mit der ermittelten Fliessgeschwindigkeit nach der Grundformel $Q = F \cdot v$ errechnet werden. Es ist zu beachten, dass die gemessene Fliessge-

schwindigkeit nicht mit der mittleren Strömungsgeschwindigkeit übereinstimmt und dieses Verfahren daher immer ungenaue Werte liefert.

Kann keine direkte Messung vorgenommen werden, so ist zu prüfen, ob eine Berechnung des Abwasseranfalls aus Aggregatdaten möglich ist (z. B. bei Pumpen). Gegebenenfalls ist die Berechnung mit den Ergebnissen einer Messung zu kombinieren.

Literatur:

Lautrich, R.: Tabellen und Tafeln zur hydraulischen Berechnung von Druckrohrleitungen, Abwasserkanalen und Rinnen. Hamburg: Verlag Wasser und Boden 1968.

28 Anhang zu Aktivchlor

Chlordioxid

Wegen der chemischen Verwandtschaft des Chlordioxids mit den unter den Begriff Aktivchlor fallenden Verbindungen, wegen seiner hohen Toxizität und wegen seiner im Zunehmen begriffenen Verwendung wird im folgenden eine Methode zur Bestimmung des Chlordioxids angegeben, obwohl es streng genommen nicht unter die als Aktivchlor geltenden Verbindungen zu zählen ist.

Prinzip

Chlordioxid reagiert mit dem Farbstoff Acid Chrome Violet K, indem dieser entfärbt wird. Der Reaktionsmechanismus ist nicht völlig aufgeklärt, doch ist anzunehmen, dass ein Angriff auf den anthrachinoiden Kern des Farbstoffes stattfindet. Die photometrische Bestimmung beruht auf der Ermittlung der Differenz der Extinktionen von Blindwert und Probe.

Die Arbeitsvorschrift ist weitgehend der Publikation von W. Masschelein (1966) entnommen worden.

Anwendungsbereich, Störungen

Die Erfassungsgrenze liegt bei etwa 0,05 mg ClO_2/l . Die Differenzen zwischen den Extinktionen der Blindprobe und der Probe bzw. der Standards sind im Bereich von etwa 1 bis 3 mg ClO_2/l proportional zum Chlordioxidgehalt. Unter 1 mg ClO_2/l sind sie bei Standards oft kleiner, als dem Chlordioxidgehalt entsprechen würde, da das zum Ansetzen der Standards verwendete entsalzte Wasser eine Chlordioxidzehrung aufweisen kann.

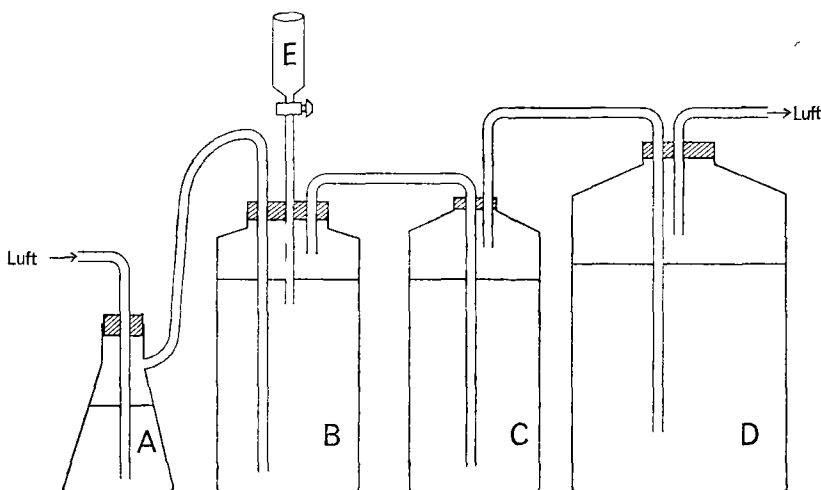
Unterchlorige Säure bzw. Hypochlorit (Aktivchlor liegt – sofern es sich um freies wirksames Chlor handelt – im pH-Bereich der Messlösung, d. h. bei 8,1 bis 8,4, teilweise als unterchlorige Säure, teilweise als Hypochlorit-Ion vor) und Chlorit stören bis zu 1 mg im Einmass nicht. In höheren Mengen stören sie im Sinne einer leichten Entfärbung des Reagens. Chlorat stört bis zu 1 mg im Einmass nicht. Aluminium und Fluorid stören bis zu mindestens 0,2 mg im Einmass nicht. Nitrit stört in Abwesenheit von Chlordioxid bis zu mindestens 5 mg NO_2^- im Einmass nicht; wird eine Mischung von Chlordioxid und Nitrit der Reaktion unterworfen, so wird die Entfärbung weitgehend oder ganz aufgehoben, was offenbar auf eine Reaktion zwischen Chlordioxid und Nitrit zurückzuführen ist. Eisen (III) stört in Anwesenheit und in Abwesenheit von Chlordioxid nicht wesentlich. Chrom (VI) stört in Anwesenheit und in Abwesenheit von Chlordioxid bis zu 2 mg im Einmass nicht; seine Eigenfärbung kann wohl die visuelle Beurteilung durch Veränderung des Farbtones, aber kaum das Resultat der Farbmessung beeinflussen. Chrom (III) stört in Abwesenheit von Chlordioxid bis zu 0,5 mg im Einmass nicht; in höheren Konzentrationen treten infolge der alkalischen Reaktion des Farbreagens Trübungen auf; in Anwesenheit von Chlordioxid werden etwas zu niedrige Chlordioxid-

gehalte gefunden. Wasserstoffperoxid stört bis zu mindestens 100 mg im Einmass in Abwesenheit von Chlordioxid nicht; in Gegenwart von Chlordioxid werden etwas zu niedrige Chlordioxidgehalte gefunden. Farbstoffe können infolge ihrer Eigenfärbung stören. Die Störung kann in vielen Fällen durch das unter «Ausführung», Abschnitt 3, beschriebene Verfahren behoben werden.

Reagenzien

- Chlordioxid-Stammlösung: Das Chlordioxid wird nach der Vorschrift der Standard methods (1965) aus Natriumchlorit und Schwefelsäure hergestellt. Es wird mit Luft durch eine gesättigte Lösung von Natriumchlorit geleitet, in der das als Nebenprodukt entstandene Chlor zurückgehalten wird; in einer weiteren Flasche mit Wasser wird es aufgefangen.

Die Apparatur (vgl. Abb.) besteht aus vier hintereinandergeschalteten Flaschen: Flasche A, etwa 500 ml Inhalt, Flasche B, etwa 1 l Inhalt, Flasche C, ebenfalls 1 l Inhalt und Flasche D, etwa 2 l Inhalt. In den Verschlussstopfen der Flasche B ist ein graduierter zylindrischer Scheidetrichter E von 50 ml Inhalt eingesetzt, dessen Trichterrohr bis unter die Oberfläche der Lösung reichen muss. Die Apparatur wird nach Möglichkeit in einer Kapelle mit Abzug aufgestellt.



Apparatur zur Herstellung der Chlordioxid-Stammlösung

Flasche A wird mit 300 ml entsalztem Wasser versetzt. 10 g Natriumchlorit (NaClO_2) rein werden in 750 ml entsalztem Wasser gelöst und in Flasche B eingefüllt. 18 ml entsalztes Wasser werden mit 2 ml konz. Schwefelsäure p. a. gemischt und in den Scheidetrichter E eingefüllt. Flasche C wird mit etwa 800

ml einer gesättigten Lösung von Natriumchlorit versetzt. In Flasche D werden 1500 ml entsalztes Wasser eingefüllt.

Nachdem die Flaschen durch die Glasrohre miteinander verbunden worden sind, wird ein Luftstrom in Flasche A eingeleitet. Aus dem Scheidetrichter E werden in Zeitabständen von 5 Minuten je 5 ml der verdünnten Schwefelsäure in Flasche B einlaufen gelassen. Die Luft wird noch 30 Minuten lang nach der letzten Schwefelsäurezugabe durchgeleitet.

Die in Flasche D vorliegende Chlordioxidlösung wird in einer Glasflasche im dunkeln aufbewahrt. Der Gehalt an Chlordioxid soll im Bereich von 250 bis 600 mg ClO_2/l liegen.

Unmittelbar vor Gebrauch ist der Chlordioxidgehalt der Lösung titrimetrisch zu bestimmen: 1 g Kaliumjodid p. a. wird in 50 ml entsalztem Wasser gelöst. Dazu werden 5 ml Eisessig und 20 ml Chlordioxid-Stammlösung gegeben. Die Mischung wird 5 Minuten im Dunkeln stehengelassen. Das ausgeschiedene Jod wird mit 0,05 n Natriumthiosulfat unter Zugabe von Stärke als Indikator bis zur Entfärbung titriert. 1 ml 0,05 n Natriumthiosulfat entspricht 0,674 mg ClO_2 . Wird zum Ansetzen der Standards eine Vorverdünnung der Chlordioxid-Stammlösung verwendet, so ist ihr Chlordioxidgehalt unmittelbar vor Gebrauch in der angegebenen Weise zu bestimmen.

- Farbreagens: 175 mg 1,5-bis (4-methyl-phenylamino-2-Natriumsulfonat)-9,10-anthrachinon – unter der Bezeichnung Acid Chrome Violet K, (Mischrome Nr. 1047, Edward Gurr, London) erhältlich, beispielsweise durch Dr. Bender & Dr. Hobein, Zürich –, werden in etwas entsalztem Wasser suspendiert. Dazu werden 20 mg reines Natriumhexametaphosphat, 48,5 g Ammoniumchlorid p. a. und 5,0 ml Ammoniaklösung 25-prozentig p. a. zugegeben. Die Lösung wird mit entsalztem Wasser auf 1000 ml verdünnt und mindestens 24 Stunden lang stehengelassen. Im Dunkeln aufbewahrt ist sie mindestens einen Monat lang haltbar.

Das Farbreagens ist folgendermassen zu überprüfen: Nach Verdünnung mit entsalztem Wasser im Volumenverhältnis $1 + 9 = 10$ muss der pH-Wert zwischen 8,1 und 8,4 liegen; nötigenfalls ist der pH-Wert des Farbreagens mit Salzsäure bzw. Ammoniak so zu korrigieren, dass der pH-Wert der Verdünnung in diesen Bereich zu liegen kommt. Die Extinktion der Verdünnung, gemessen in einer 50-mm-Küvette gegen entsalztes Wasser bei 550 nm, muss bei 0,75 bis 0,85 liegen.

- Phenollösung: 100 mg Phenol p. a. werden in entsalztem Wasser zu 100 ml gelöst.

Ausführung

1. Die Bestimmung ist innert weniger Minuten nach der Probenahme auszuführen.

2. 20 ml Farbreagens werden in einen 200-ml-Messkolben eingemessen. Hierauf wird Probe bis zur Marke zugegeben und gemischt. Bei Gehalten über 3 mg ClO_2/l ist entsprechend weniger Probe einzumessen und mit entsalztem Wasser bis zur Marke zu ergänzen.

3. Weist die Probe eine Eigenfärbung auf, so ist zum Vergleich eine weitere Messlösung folgendermassen anzusetzen: 20 ml Farbreagens werden in einen 200-ml-Messkolben eingemessen und mit 1 ml Phenollösung versetzt. Hierauf wird Probe bis zur Marke zugegeben und gemischt. Bei Gehalten über 3 mg ClO_2/l wird dasselbe Volumen Probe eingemessen wie nach 2. und mit entsalztem Wasser bis zur Marke ergänzt. Bei diesem Ansatz wird das Chlordioxid durch das Phenol gebunden; eine Entfärbung des Farbreagens kann also nicht stattfinden.

4. Innert 10 Minuten wird die Färbung in einer 40- oder 50-mm-Küvette bei 550 nm oder mit einem entsprechenden Filter gemessen.

5. Gleichzeitig mit der Probe wird eine Blindprobe angesetzt, indem 20 ml Farbreagens in einen 200-ml-Messkolben eingemessen und mit entsalztem Wasser auf 200 ml verdünnt werden. Da das Aufstellen einer Eichkurve am Probenahmeort umständlich ist, kann dies vor der Untersuchung im Laboratorium geschehen: Je 20 ml Farbreagens werden in 200-ml-Messkolben eingemessen und mit Chlordioxid-Stammlösung oder -Vorverdünnung, enthaltend bis 0,6 mg Chlordioxid, versetzt, indem diese direkt in die Farblösung pipettiert wird. Hierauf wird entsaltes Wasser bis zur Marke zugegeben und gemischt. Die Messungen erfolgen innert 10 Minuten wie unter Ziffer 4 angegeben.

Berechnung

Die Differenz der Extinktionen von Blindprobe (bei gefärbten Wässern von der nach «Ausführung», Abschnitt 3, angesetzten Vergleichsprobe) und Probe wird mit den Differenzen der Extinktionen von Blindprobe und Chlordioxidstandards verglichen.

$$\text{mg ClO}_2/\text{l Probe} = \text{mg ClO}_2(\text{Probeneinmass}) \cdot \frac{1000}{\text{ml Probeneinmass}}$$

Angabe der Resultate

Chlordioxid in mg ClO_2/l , auf Zehntelmilligramm

Literatur

Masschelein, W.: Spectrophotometric determination of chlorine dioxide with Acid Chrome Violet K. *Analytic. Chem.* 38, 1839-1841 (1966).

Standard methods for the examination of water and wastewater, 12th edit., S. 117-118. New York: Amer. publ. Health Assoc. 1965.

37/39 Speisefette und -öle, Kohlenwasserstoffe

Nachfolgend werden zwei Bestimmungsmethoden aufgeführt. Sind Speisefette und -öle zu bestimmen, so muss die unter Abschnitt 1 angegebene Vorschrift, sind leicht flüchtige Kohlenwasserstoffe zu bestimmen, so muss die unter Abschnitt 2 angegebene Vorschrift angewendet werden. Sind nur schwerflüchtige Kohlenwasserstoffe zu bestimmen, so kann nach Abschnitt 1 oder 2 vorgegangen werden.

1 Bestimmung mittels Gravimetrie und Dünnschichtchromatographie

Speisefette und -öle bestehen vorwiegend aus Triglyceriden höherer Fettsäuren. Freie Fettsäuren, die als solche oder als Seifen, beispielsweise als Calciumseifen, vorliegen können, gehören nicht zu den Speisefetten und -ölen. Ihre Erfassung kann unter Umständen dennoch von Interesse sein.

Prinzip

Die in der Probe vorliegenden Kohlenwasserstoffe, Triglyceride, freien Fettsäuren – daneben auch andere extrahierbare Stoffe – werden mit Pentan extrahiert. Allenfalls vorhandene ungelöste Seifen von Fettsäuren werden, sofern deren Erfassung von Interesse ist, vor der Extraktion durch Digerieren mit Salzsäure gespalten; die dabei freigesetzten Fettsäuren werden mit extrahiert. Nach dem völligen Abdampfen des Extraktionsmittels wird der Rückstand gewogen. Die Differenzierung der Stoffgruppen Kohlenwasserstoffe, Triglyceride, Fettsäuren (freie sowie durch Spaltung der Seifen entstandene) erfolgt mittels der Dünnschichtchromatographie.

Die Arbeitsvorschrift beruht weitgehend auf den Angaben von J. Schefrig und H.F. Ludwig (1966) sowie von A. Dieffenbacher, H. Tinner und W. Hochstrasser (1970).

Anwendungsbereich, Störungen

Die Methode ist für Speisefette und -öle sowie für schwerflüchtige Kohlenwasserstoffe anwendbar. Bei sorgfältigster Arbeitsweise liegt die Erfassungsgrenze der gravimetrischen Bestimmung bei etwa 2 mg/l. Mit der dünn-schichtchromatographischen Untersuchung lassen sich 0,05 bis 0,5 mg einer Stoffgruppe im aufgetragenen Fleck bestimmen.

Oberflächenaktive Stoffe (anionaktive, nichtionogene) in hohen Konzentrationen können gelegentlich bei der Extraktion – selbst bei Anwendung der modifizierten Extraktionsapparatur nach Pearson-Thomas – störende Phasemischungen zwischen Probe und Pentan bilden. Sie werden selber nicht oder nur zu einem geringen Anteil miterfasst, da sie beim Waschen des Pentanextraktes grösstenteils wieder aus diesem entfernt werden.

Reagenzien und spezielle Geräte

- Salzsäure konz. p. a.
- Pentan: Das verwendete Pentan hat den nachfolgenden Anforderungen zu genügen. 100 ml dürfen nach dem Abdampfen entsprechend den Bedingungen der Vorschrift einen Rückstand von höchstens 1 mg hinterlassen. Der Rückstand darf, wenn er nach dem Aufnehmen in wenig Hexan der Dünnschichtchromatographie nach Vorschrift unterworfen wird, höchstens minimale Flecken im Chromatogramm aufweisen. Sind diese Bedingungen nicht erfüllt, so ist das Pentan mittels einfacher Destillation auf dem Wasserbad zu reinigen; das Destillat ist in derselben Weise auf seine Eignung zu prüfen.
- Hexan p. a.: 100 µl Hexan werden der Dünnschichtchromatographie nach Vorschrift unterworfen. Es sollen keine Flecken sichtbar werden.
- Natriumsulfat wasserfrei, p. a.
- Fließmittel zur Dünnschichtchromatographie:
Petroläther – Diäthyläther – Eisessig (80 + 20 + 0,5 Volumenteile)
- Sprühreagens zur Dünnschichtchromatographie: 5 g Kaliumdichromat werden in 100 ml 40gewichtsprozentiger Schwefelsäure gelöst.
- Testlösung zur Dünnschichtchromatographie:
100 mg Paraffinöl (Testsubstanz für Kohlenwasserstoffe)
100 mg Erdnussöl (Testsubstanz für Triglyceride)
100 mg Ölsäure (Testsubstanz für freie Fettsäuren)
werden zusammen in Hexan zu 100 ml gelöst.
- Extraktionsapparatur nach Pearson-Thomas, modifiziert, Fa. Büchi, CH-9230 Flawil, bestehend aus folgenden Einzelteilen (vgl. Abb. 1):
Flasche aus Borosilikatglas, mit NS 45/40 und Markierung bei 1000 ml (Pos. 1)
Destillieraufsatz mit Hochvakuummantel (Pos. 2)
Glasfritte (Pos. 3)
Einleitrohr mit Trichter (Pos. 4)
Kurzhalrundkolben mit NS 29/32, Inhalt 250 ml (Pos. 5)
NS-Klammer 29 (Pos. 6)
Kugelhühler spez. (Pos. 7)
Magnetrührstäbchen mit Wulst aus PTFE (Pos. 8)
- Glasflaschen für die Probenahme: Falls vorgesehen ist, zur Extraktion die modifizierte Extraktionsapparatur nach Pearson-Thomas zu verwenden, so sind die Proben in den Glasflaschen (Pos. 1) zu fassen, die nachher in die Extraktionsapparatur eingesetzt werden. Falls vorgesehen ist, die Extraktion in den Probenflaschen durch Ausschütteln vorzunehmen, können auch 1-l-Glasflaschen mit Schraubverschluss und PTFE-Einlage (z. B. «Sovirel»-Schraubverschluss) verwendet werden. Die Flaschen sind nach der üblichen Reinigung vor Gebrauch mit Pentan auszuspülen, welches durch Ausblasen zu entfernen ist.

- Heizquelle für Rundkolben der Extraktionsapparatur (Pos. 5): Wasserbad, einstellbar auf etwa 60°C oder elektrische Heizkalotte.
- Magnetrührwerk für Magnetrührstäbchen (Pos. 8).
- Rotationsverdampfer oder Destillierapparatur zum Abdampfen des Pentans nach der Extraktion.
- Trockenschrank, Temperatur bis mindestens 150° C einstellbar.
- Ausrüstung für die Dünnschichtchromatographie: Pipetten und Schablone zum Auftragen, Trennkammer, Laborsprüher aus Glas.
- Fertigplatten zur Dünnschichtchromatographie: Schleicher & Schuell, Kieselgel G 1500, LS 254, 20 × 20 cm oder Camag, Kieselgel DF-B 254 nm, 20 × 20 cm.

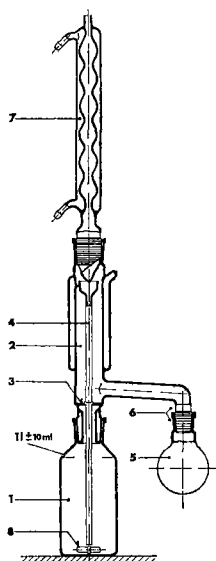


Abb. 1: Extraktionsapparatur nach Pearson-Thomas, modifiziert

Ausführung

11 Probenahme und Konservierung

Der Probenahme ist besondere Beachtung zu schenken. Es ist anzustreben, die Proben an einer Stelle mit möglichst grosser Turbulenz zu erheben. Die Proben sind wenn möglich – ohne Verwendung von anderen Probenahme-

geräten – direkt in die vorgeschriebenen Glasflaschen (vgl. Abschn. Reagenzien und spezielle Geräte) abzufüllen. Es empfiehlt sich, Doppelproben zu erheben, da je Flasche nur eine Bestimmung ausgeführt werden kann. Soll die nachfolgende Extraktion nach Abschnitt 122 ausgeführt werden, so ist 1 l Probe zu erheben; die Flaschen sind bis zur Marke zu füllen. Soll die Extraktion nach Abschnitt 123 ausgeführt werden, so sind die Flaschen zu zwei Dritteln zu füllen. Erfolgt die Untersuchung nicht innerhalb desselben Tages wie die Probenahme, so sind zur Konservierung 10 ml konz. Salzsäure zuzugeben.

12 Extraktion und gravimetrische Bestimmung

121 Zur Probe werden 10 ml konz. Salzsäure zugemischt, sofern dies nicht bereits bei der Probenahme geschehen ist. Die Flasche wird 1 Stunde lang in ein Wasserbad von 70°C gestellt. Dadurch werden aus den schwerlöslichen Seifen (vor allem Calciumseifen) die freien Fettsäuren freigesetzt (auf das Erhitzen im Wasserbad kann verzichtet werden, wenn die Miterfassung der ungelösten Seifen nicht von Interesse ist). Die Probe wird auf Zimmertemperatur abgekühlt.

122 Die Extraktion in der modifizierten Apparatur nach Pearson-Thomas wird folgendermassen vorgenommen: Die Flasche (Pos. 1) wird in die Apparatur eingesetzt. In den Rundkolben (Pos. 5) werden 100 ml Pentan eingemessen sowie einige kleine Glaskugeln als Siedesteine zugegeben. Durch die Öffnung des Kugelkühlers (Pos. 7) wird Pentan bis zum Überlauf des Destillieraufsatzes (Pos. 2) eingefüllt. Das Kühlwasser wird laufengelassen. Während zwei Stunden wird nun das im Rundkolben befindliche Pentan so stark zum Sieden erhitzt, dass in 5 Sekunden mindestens 10 Tropfen vom Kugelkühler in das innere Rohr des Destillieraufsatzes abfallen. Die Geschwindigkeit des Magnetrührers ist während derselben Zeit so einzustellen, dass an der Grenzfläche Wasser-Pentan ein Rührtrichter von etwa 10 cm Tiefe entsteht. Nach dem Abkühlen wird der im Rundkolben enthaltene Pentanextrakt zum Waschen nach Abschnitt 124 in einen 200-ml-Scheidetrichter umgefüllt. Der Rundkolben wird zweimal mit 5 ml Pentan nachgespült.

123 Die Extraktion kann auch, vorausgesetzt, dass nicht die Bildung schwer trennbarer Phasenmischungen aus Probe und Pentan zu erwarten ist, direkt in der Probenfalsche vorgenommen werden. Hierbei wird mit drei Portionen zu 50 ml Pentan jeweils 5 Minuten lang kräftig ausgeschüttelt. Die Pentanauszüge werden zum Waschen nach Abschnitt 124 in einem 200-ml-Scheidetrichter vereinigt.

124 Die nach Abschnitt 122 oder 123 erhaltenen Pentanauszüge werden im Scheidetrichter dreimal mit je 25 ml ensalztem Wasser ausgeschüttelt. Die Wasserauszüge werden verworfen.

125 In den Scheidetrichter werden etwa 5 g wasserfreies Natriumsulfat gegeben, dann wird der Inhalt gut geschüttelt. Das Pentan wird dann durch ein

Papierfilter, das vorher mit etwa 20 ml Pentan gewaschen wurde, in einen tarierten 250-ml-Kurzhalsrundkolben filtriert. Scheidetrichter und Filter werden zweimal mit je 10 ml Pentan nachgewaschen.

126 Nach dem Abdampfen des Pentans im Rotationsverdampfer oder in einer einfachen Destillierapparatur bei einer Wasserbadtemperatur von 50°C bei Normaldruck wird der Rückstand dreimal 10 Minuten lang bei 60°C im Trockenschrank von den letzten Resten Pentan befreit. Nach jeweils 10 Minuten wird mittels einer Gummibirne ausgeblasen und das letzte Mal auch auf Pentangeruch geprüft. Der Kolben wird im Exsikkator mindestens 20 Minuten erkalten gelassen, dann sogleich auf die Waagschale gelegt und nach 2 Minuten auf Zehntelmilligramm genau gewogen. Beim Trieren des leeren Kolbens ist in derselben Weise vorzugehen. Die Gewichts Differenz wird als Pentanextrakt bezeichnet.

127 Bei allen Operationen ist jeder Kontakt mit Schliffett u. dgl. zu vermeiden. Auf peinlichste Sauberkeit ist zu achten; so ist zu empfehlen, sämtliche verwendeten Geräte mit Chromschwefelsäure zu reinigen.

13 Dünnschichtchromatographie

131 Die Untersuchung ist nur dann durchzuführen, wenn sie auf Grund des Resultates der gravimetrischen Bestimmung des Pentanextraktes angezeigt ist.

132 Der Rundkolben, der den nach Abschnitt 126 gewogenen Rückstand enthält, wird bedeckt und eine Zeitlang in einen Kühlschrank gestellt. Nachher wird der Rückstand unter Drehen und Schwenken des Kolbens möglichst vollständig in 1 ml Hexan aufgenommen.

133 Von der Lösung wird ein Volumen, das etwa 1 mg Rückstand enthält, als Startfleck auf eine Fertigplatte aufgetragen. Auf dieselbe Platte werden von der Testlösung fünf Standards aufgetragen, die 0,05 bis 0,5 mg der einzelnen Testsubstanzen (Paraffinöl, Erdnussöl, Ölsäure) enthalten. Der Durchmesser der Startflecken soll 3 bis höchstens 5 mm betragen; werden kleinere Volumen aufgetragen, so muss der Startfleck mit reinem Pentan auf 3 bis 5 mm gebracht werden.

134 Unter Verwendung des Fließmittels wird in einer mit den Dämpfen des Fließmittels gesättigten Trennkammer aufsteigend entwickelt, bis die Fließmittelfront nahezu den oberen Rand der Platte erreicht hat (in etwa einer halben Stunde).

135 Die Platte wird aus der Trennkammer herausgenommen und bei Zimmertemperatur trockengelassen.

136 Zum Sichtbarmachen der Flecken kann man vorerst die Platten unter einer UV-Lampe bei 254 nm betrachten. Anstelle der grünen Fluoreszenz der mit Leuchtstoff versehenen Platte treten an den Stellen, an denen sich die

getrennten Stoffe befinden, andersfarbige Fluoreszenzen auf. Diese Fluoreszenzen können unter Umständen qualitative Hinweise auf die Zusammensetzung der einzelnen Stoffgruppen oder auf Vertreter weiterer Stoffgruppen geben.

In jedem Fall sind die Chromatogramme mit dem Sprühreagens sichtbar zu machen, am besten durch gleichmässiges Besprühen mit einem Laborsprüher unter Anwendung eines Druckgases. Einige Substanzen bilden bereits in der Kälte Flecken. Das Chromatogramm ist in einem auf etwa 140°C vorgewärmten Trockenschrank zu erhitzen, dabei ist das Sichtbarwerden der Flecken gelegentlich zu beobachten. Sobald die Flecken deutlich und scharf hervorgetreten sind, ist die Platte herauszunehmen und sind die Flecken zu markieren (Umfahren des Randes mit spitzem Bleistift oder dgl.).

137 Zur qualitativen Identifizierung der Substanzflecken sind die R_f -Werte der Flecken des Probenchromatogrammes mit denjenigen der Flecken der Standardchromatogramme zu vergleichen. Dies wird durch den Umstand ermöglicht, dass die zu denselben Stoffgruppen gehörenden Substanzen denselben R_f -Wert aufweisen (Beispiel: ein Gemisch von Triglyceriden wie Palmkernfett, Sonnenblumenöl, Olivenöl usw. weist denselben R_f -Wert auf wie das als Testsubstanz verwendete Erdnussöl). Zur Orientierung sind nachstehend die R_f -Werte der Stoffgruppen angegeben (kleinere Abweichungen sind möglich):

Kohlenwasserstoffe	0,60 – 0,70
Triglyceride	0,35 – 0,45
Fettsäuren	0,15 – 0,30

138 Zur halbquantitativen Auswertung wird die Fleckengrösse herangezogen. Ein einfaches genaues Verfahren besteht beispielsweise darin, dass die umrandeten Flecken auf dünnes Papier durchgepaust, ausgeschnitten und auf der Analysenwaage gewogen werden. Die Fleckengrössen bei Probe und bei Standards sind nun miteinander zu vergleichen. Dabei ist zu beachten, dass die Fleckengrösse keine lineare Funktion der aufgetragenen Substanzmenge darstellt. Anhand der Fleckengrösse kann so halbquantitativ ermittelt werden, wieviel Milligramm von jeder Stoffgruppe im aufgetragenen Volumen Pentanextrakt vorliegen. Dadurch, dass in der Probe ausser oder anstelle der Testsubstanz ein Gemisch von weiteren Vertretern derselben Stoffgruppe vorliegt, ist die Auswertung mit einer gewissen, aber nicht allzugrossen Ungenauigkeit behaftet.

Berechnung

Gravimetrische Bestimmung:

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

Dünnschichtchromatographie:

$$\text{mg x/l} = \text{mg x (in a } \mu\text{l)} \cdot \frac{1000}{\text{a } \mu\text{l}} \cdot \frac{1000}{\text{ml Probeneinmass}}$$

x = gesamte Substanz einer Stoffgruppe

(Kohlenwasserstoffe, Triglyceride, Fettsäuren)

a = Volumen der auf den Startfleck aufgetragenen Hexanlösung

Angabe der Resultate

Gravimetrische Bestimmung:

Pentanextrakt (schwerflüchtige Anteile) in mg/l, auf Milligramm.

Dünnschichtchromatographie:

Kohlenwasserstoffe, schwerflüchtige

Speisefette und -öle (= Triglyceride)

Fettsäuren (gegebenenfalls inklusive Ca-Seifen)

} in mg/l

Literatur

Dieffenbacher, A., H. Tinner u. W. Hochstrasser: Fa. Sais, Horn/TG, unveröffentlichte Mitteilungen (1970).

Scheffrig, J. and H.F. Ludwig: Determination of flotables and hexane extractables in sewage, 3rd international conference on water pollution research, sect. III, Paper 11, 1-21 (1966).

2 Bestimmung mittels Infrarot-Spektroskopie

Prinzip

Die Kohlenwasserstoffe werden mit Tetrachlorkohlenstoff in schwach saurem Milieu aus dem Wasser extrahiert. Hierauf werden die polaren Anteile des Extraktes mittels Chromatographie auf Aluminiumoxid abgetrennt. Die nicht polaren Anteile, die weitgehend den Kohlenwasserstoffen gleichzusetzen sind, gelangen ins Eluat und damit zur Messung. Die für die C-H-Bindungen typischen Absorptionsbanden im Bereich von 3100 bis 2800 cm^{-1} (3,2 bis 3,5 μ) werden im Infrarot-Spektralphotometer ausgemessen (vgl. Abb. 2).

Der Gehalt an Kohlenwasserstoffen wird anhand von Extinktionskoeffizienten, die mit Modellsubstanzen ermittelt wurden, bestimmt.

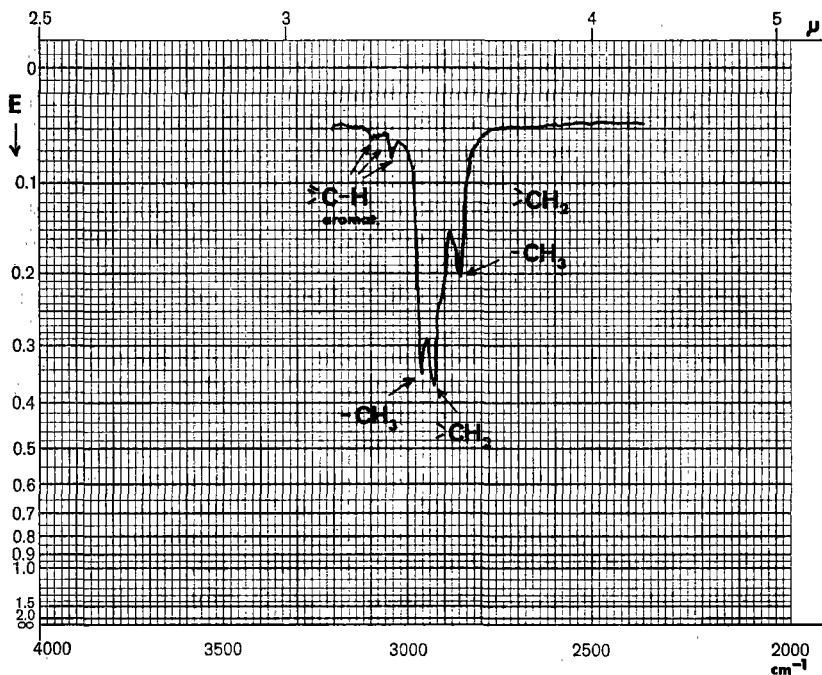


Abb. 2: Spektrum von Isooctan-Hexadecan-Benzol, 150 mg der Mischung in Tetrachlorkohlenstoff zu 1 Liter

Anwendungsbereich

Die Methode ist für Kohlenwasserstoffe – auch für leichtflüchtige – anwendbar. Messungen können bei Kohlenwasserstoffkonzentrationen im Bereich von 5 bis 200 mg/l Extrakt ausgeführt werden. Die Nachweisgrenze liegt bei 0,1 mg Kohlenwasserstoffe je Liter Wasserprobe.

Reagenzien und spezielle Geräte

- Salzsäure konz. p. a.
- Natriumchlorid p. a.
- Tetrachlorkohlenstoff für die Infrarot-Spektroskopie
- Natriumsulfat, wasserfrei
- Glaswolle, mit Tetrachlorkohlenstoff gewaschen und getrocknet
- Aluminiumoxid aktiv basisch (Aktivitätsstufe I) für die Säulenchromatographie

- Universalindikatorpapier
- Glasflaschen, 1 l, für die Probenahme: es können Glasflaschen mit dichtsitzendem Schliffstopfen oder mit Schraubverschluss und PTFE-Einlage (z. B. «Sovirel»-Schraubverschluss) verwendet werden. Es können Flaschen mit Volumenmarkierung bezogen werden (Kontrolle zu empfehlen) oder ihr Gewicht muss einmal ermittelt und auf den Flaschen eingeschrieben werden. Die Stopfen der Schliffflaschen sind mit gleichlautenden Nummern wie die Flaschen zu versehen. Nach der üblichen Reinigung werden die Flaschen jeweils vor Gebrauch noch mit Tetrachlorkohlenstoff ausgespült, welcher anschliessend durch Erwärmen oder Ausblasen zu entfernen ist.
- Glasfläschchen, 50 ml, mit Schraubverschluss und PTFE-Einlage. Die Fläschchen sind nach der üblichen Reinigung in derselben Weise wie die Glasflaschen für die Probenahme nachzureinigen.
- Chromatographierohre mit PTFE-Schlauch: Es wird ein Glasrohr von 12 mm innerem Durchmesser und etwa 25 cm Länge, das unten in ein feines Röhrchen ausgezogen ist, verwendet. Am unteren Ende wird ein dünner PTFE-Schlauch angeschlossen, der bei Nichtgebrauch nach oben gebogen und am Glasrohr mit Klebstreifen befestigt werden kann.
- Küvetten aus Infrasilquarz (Schichtdicke 10 und 50 mm)
- Schüttelmaschine
- Infrarot-Spektralphotometer

Ausführung

21 Probenahme

Der Probenahme ist besondere Beachtung zu schenken. Es ist anzustreben, die Proben an einer Stelle mit möglichst hoher Turbulenz zu erheben. Die Proben sind wenn möglich – ohne Verwendung von anderen Probenahmegeräten – direkt in die vorgeschriebenen Glasflaschen (vgl. Abschn. Reagenzien und spezielle Geräte) abzufüllen. Die Flaschen sollen zu etwa zwei Dritteln gefüllt werden. Es empfiehlt sich, Doppelproben zu erheben, da je Flasche nur eine Bestimmung ausgeführt werden kann.

22 Extraktion

Das Probenvolumen wird, sofern die Flasche nicht mit einer Volumenmarkierung versehen ist, gewichtsmässig bestimmt. Darauf wird die Probe mit konz. Salzsäure auf etwa pH 5 angesäuert (Kontrolle mit Universalindikatorpapier) und werden je Liter Wasserprobe etwa 2 g Natriumchlorid zugegeben. Dann werden genau 50 ml Tetrachlorkohlenstoff zugesetzt. Flaschen mit

Schliffstopfen sind zu verschnüren. Auf einer Schüttelmaschine wird mit etwa 120 Bewegungen je Minute 15 Minuten lang geschüttelt. Nachdem sich die beiden Phasen getrennt haben, wird die Tetrachlorkohlenstoffschicht mit einer Pipette abgesaugt und durch einen Glaswollepropfen filtriert. Das Filtrat wird in einem 50-ml-Glasfläschchen mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet.

23 Abtrennung der Begleitstoffe mittels Aluminiumoxid

In das Chromatographierrohr wird Aluminiumoxid mit Tetrachlorkohlenstoff bis zu einer Schichthöhe von etwa 15 cm eingeschlämmt. Die Bildung von Luftblasen ist dabei möglichst zu verhüten. Ein kleiner Glaswattepfropfen am unteren Ende der Kolonne verhindert das Durchrieseln des feinen Aluminiumoxids. Die so zubereitete Säule kann, sofern die Extrakte nicht sehr viel Material enthalten, für drei Ansätze verwendet werden. 10 ml des getrockneten Extraktes werden durch diese Kolonne laufengelassen, dann wird mit 15 ml Tetrachlorkohlenstoff nachgespült. Das Eluat wird in einem 25-ml-Messkölbchen aufgefangen und nach gutem Durchmischen in eine Küvette eingefüllt.

24 Messung

Die in der Küvette enthaltene Lösung wird gegen Tetrachlorkohlenstoff in einer Referenzküvette im Infrarot-Spektralphotometer von 3200 bis 2500 cm^{-1} ($3,1$ bis $4,0\text{ }\mu$) ausgemessen. Die Schichtdicke der Küvetten (10 bis 50 mm) und evtl. nötige Verdünnungen der zu messenden Lösung richten sich nach dem Kohlenwasserstoffgehalt des Extraktes.

Berechnung

Aus den registrierten Spektren werden für die Wellenzahlen 2857 cm^{-1} ($3,50\text{ }\mu$), 2924 cm^{-1} ($3,42\text{ }\mu$), 2959 cm^{-1} ($3,38\text{ }\mu$) die Extinktionen der Absorptionsmaxima sowie die zugehörigen Werte der Basislinie herausgelesen. Danach wird die Summe der Extinktionen (ΣE) der drei Absorptionsmaxima, abzüglich der drei Werte für die entsprechenden Basispunkte, berechnet.

In gleicher Weise werden die Spektren von Modell- bzw. Eichsubstanzen, die mit Lösungen bekannter Konzentration aufgenommen wurden, ausgewertet. Die Extinktionskoeffizienten ($E_{1\text{ cm}}^{1\text{ }^{\circ}/_{100}}$) geben die Summe der Extinktionen bei den drei Wellenzahlen an, welche eine Lösung mit einer Konzentration von 1 Promille (Gew./Vol., in Tetrachlorkohlenstoff) bei einer Schichtdicke von 1 cm ergeben würde. Sie lassen sich wie folgt berechnen:

$$E_{1\text{ cm}}^{1\text{ }^{\circ}/_{100}} = \frac{\Sigma E (\text{Eichlösungen}) \cdot 1000}{c \cdot d}$$

Als Eichsubstanzen verwendet man mit Vorteil das gleiche Öl bzw. Benzin, welches in der Probe zu erwarten ist, oder ein möglichst ähnliches Produkt oder eine Mischung bestehend aus 37,5 Gewichtsprozent Isooctan, 37,5 Ge-

wichtsprozent Hexadecan und 25,0 Gewichtsprozent Benzol, wobei als Standards Lösungen im Bereich von 5 bis 200 mg dieser Mischung je Liter Tetra-chlorkohlenstoff verwendet werden.

Der Gehalt der Proben an Kohlenwasserstoffen wird aus der Summe der Extinktionen ($\sum E$) nach folgender Formel berechnet:

$$c = \frac{\sum E \cdot L \cdot f \cdot 2,5 \cdot 10^3}{E_{1\text{cm}}^{1\%} \cdot d \cdot P}$$

c = Gehalt an Kohlenwasserstoffen in mg je Liter

$\sum$ = Summe der Extinktionen der Probelösungen

L = Volumen des Extraktionsmittels in ml

f = Verdünnungsfaktor (einzusetzen, sofern das Eluat zur Messung verdünnt werden musste)

d = Schichtdicke der Küvetten in cm

P = Volumen der Wasserprobe in ml

Bei Anwesenheit von aromatischen Anteilen (Benzine), d. h., wenn Absorptionsbanden bei grösseren Wellenzahlen als 3000 cm^{-1} (kleineren Wellenlängen als $3,33 \mu$) auftreten, werden die Absorptionsbanden bei den Wellenzahlen 3038 cm^{-1} ($3,29 \mu$) 3075 cm^{-1} ($3,25 \mu$), 3092 cm^{-1} ($3,23 \mu$) oder evtl. nur bei 3038 cm^{-1} ($3,29 \mu$) analog ausgewertet. Als Eichsubstanz dient Benzol. Diese Werte für die aromatischen Anteile müssen zu den Resultaten für die aliphatischen Anteile (Absorptionsbanden bei kleineren Wellenzahlen als 3000 cm^{-1} bzw. grösseren Wellenlängen als $3,33 \mu$) addiert werden.

Angabe der Resultate

Kohlenwasserstoffe (Infrarotmethode) in mg/l, auf Milligramm.

Genauigkeit der Methode

Wenn die Herkunft des zu bestimmenden Kohlenwasserstoffgemisches bekannt ist, d. h., wenn das gleiche Öl bzw. Benzin als Eichsubstanz verwendet werden kann, muss mit einem Fehler bis zu 10 Prozent gerechnet werden. Ist diese Voraussetzung nicht gegeben, so muss die mögliche Fehlergrenze mit 20 Prozent angenommen werden. Im Bereich der Nachweisgrenze muss mit einem Fehler von 50 Prozent gerechnet werden.

Literatur

Lindgren, C.G.: Measurement of small quantities of hydrocarbon in water. J. amer. Water Works Ass. 49, 55–62 (1957).

Simard, R.G., I. Hasegawa, W. Bandaruk and C.E. Headington: Infrared spectrophotometric determination of oil and phenols in water. Analytic. Chem. 23, 1384–1387 (1951).

American Petroleum Institute: Manual on disposal of refinery wastes. Vol. IV: Sampling and analysis of waste water (1957).

API Method 733–58; Determination of volatile and nonvolatile oily material. Infrared spectrophotometric method.

38 Organische Lösungsmittel

Chlorierte Kohlenwasserstoffe

Durch die Bestimmung sollen niedermolekulare chlorierte Kohlenwasserstoffe wie Tetrachloräthylen, Trichloräthylen, Dichlormethan erfasst werden.

Prinzip

Die chlorierten Kohlenwasserstoffe werden aus der Probe mit Isooctan extrahiert und nach Zugabe von Isobutanol mit Natrium mineralisiert. Das gebildete Chlorid wird mit Silbernitrat zu Silberchlorid umgesetzt, welches durch UV-Belichtung zu kolloidalem Silber reduziert wird. Dieses wird photometrisch bestimmt. Die Arbeitsvorschrift wurde weitgehend der Publikation von P. Koppe und I. Rautenberg (1970) entnommen. Die Vorschrift ermöglicht die summenmässige Bestimmung der chlorierten Kohlenwasserstoffe. Zur Identifizierung einzelner Komponenten dieser Gruppe ist die Gaschromatographie geeignet.

Anwendungsbereich, Störungen

0,5 bis 5 mg chlorierte Kohlenwasserstoffe im Probeneinmass lassen sich quantitativ bestimmen. Die Nachweisgrenze liegt unter 0,1 mg im Probeneinmass.

Höhermolekulare chlorierte organische Verbindungen, die nicht als Lösungsmittel verwendet werden, sowie organische Brom- und Jodverbindungen werden in der Regel miterfasst. Schwefelwasserstoff (evtl. durch Reduktion von Schwefelverbindungen entstanden) kann stören, indem er beim Zusatz des Silbernitrats schon vor der Belichtung eine Braunfärbung (Silbersulfid) erzeugt. Zur Entfernung von Schwefelwasserstoff ist der wässrige Auszug nach der Zugabe der Salpetersäure kurz aufzukochen. Farbstoffe, die sowohl in Wasser als auch in organischen Lösungsmitteln löslich sind, können stören; sie werden unter Umständen bei der Mineralisierung verändert. Die Störung ist daran zu erkennen, dass schon vor der Belichtung in der Messlösung Färbungen auftreten. Sie kann dadurch kompensiert werden, dass die Extinktion vor der Zugabe des Silbernitrats gemessen und dieser Wert von der Extinktion abgezogen wird, die nach der Reagenzienzugabe und Belichtung in normaler Weise gemessen wird (vgl. «Ausführung», Ziff. 3).

Reagenzien und spezielle Geräte

- Isooctan p. a.
- Isobutanol p. a.
- Natrium p. a.

- Salpetersäure, 20gewichtsprozentig: 245 ml Salpetersäure 65gewichtsprozentig ($d = 1,40$) p. a. werden mit entsalztem Wasser auf 1000 ml verdünnt.
- Silbernitratlösung, 0,2 molar: 34 g Silbernitrat p. a. werden in entsalztem Wasser zu 1000 ml gelöst.
- Gummiarabicumlösung: 20 g Gummi arabisch werden in 0,4gewichtsprozentiger Salpetersäure zu 1000 ml gelöst und nötigenfalls vor Gebrauch filtriert. (0,4gewichtsprozentige Salpetersäure: 5 ml Salpetersäure 65gewichtsprozentig p. a. in entsalztem Wasser zu 1000 ml lösen).
- UV-Lampe: Vorzugsweise für langwelliges UV-Licht.
- Reagenzgläser mit Schraubkapsel: Reagenzgläser (Pyrexglas) mit Gewinde und Schraubkapsel mit Dichtungseinlage, etwa 40 ml Inhalt (zu beziehen beispielsweise bei Fa. Auer & Co., Zürich: Art-Nr. 32 540, Grösse Nr. 58, 22×200 mm).

Ausführung

1. Ein Volumen des zu untersuchenden Wassers, das bis 5 mg chlorierte Kohlenwasserstoffe enthält, wird durch Ausschütteln mit 20 ml Isooctan während 5 Minuten extrahiert. Die Wasserprobe ist abzutrennen und zu verworfen. Die Isooctanschicht ist zweimal durch Schütteln mit je 20 ml destilliertem Wasser zu waschen. Das Waschwasser wird verworfen.

2. 10 ml der Isooctanschicht, die von Wassertröpfchen völlig frei sein muss – nötigenfalls ist mit wasserfreiem Natriumsulfat zu entwässern – werden in einen 100-ml-Stehkolben mit Glasschliff eingemessen. Dazu werden 10 ml Isobutanol und 0,5 g Natrium (von anhaftenden Verunreinigungen völlig befreit und frisch in einige kleine Stücke zerschnitten) zugegeben. Dann wird am Rückflusskühler zwei Stunden lang gekocht und unter Verwendung eines mit Glas oder Teflon überzogenen Magnetrührstäbchens gleichzeitig gerührt. Nach dem Abkühlen stellt man zur Sicherheit fest, ob sich das Natrium vollständig gelöst hat, gibt 5 ml entsalztes Wasser dazu und säuert mit 8 ml der 20gewichtsprozentigen Salpetersäure an. Nach nochmaligem Abkühlen (Neutralisationswärme) trennt man die wässrige Schicht im Scheidetrichter ab und wäscht noch zweimal mit je 6 ml entsalztem Wasser nach (häufig tritt beim Kochen am Rückflusskühler eine mehr oder weniger intensive Gelbfärbung auf; die nach dem Abtrennen erhaltene wässrige Schicht ist aber farblos oder höchstens sehr schwach gelb und die photometrische Bestimmung wird dadurch nicht gestört).

3. Zur photometrischen Bestimmung wird der vereinigte wässrige Auszug in ein Reagenzglas mit Schraubkapsel umgefüllt und mit entsalztem Wasser auf 30 ml ergänzt. Unter Umschütteln werden 1 ml Gummiarabicumlösung und 0,5 ml Silbernitratlösung zugesetzt. Dann wird das Reagenzglas 15 Minuten lang mittels einer UV-Lampe im Abstand von etwa 20 cm von der Seite

her belichtet (es empfiehlt sich, bei der Übernahme der Vorschrift zu überprüfen, ob bei geringerem Abstand bedeutend stärkere Färbungen auftreten, da die Strahlungsintensität der im Handel erhältlichen UV-Lampen sehr unterschiedlich ist). Waren in der Probe chlorierte Kohlenwasserstoffe vorhanden, so tritt während der Belichtung eine leicht trübe violette Färbung auf (Silber-sol). Sogleich nach der Belichtung wird die entstandene Färbung bei 600 nm gegen eine Blindprobe gemessen, die in derselben Weise wie die Probe gekocht und belichtet wurde.

4. Sofern der in der Probe zu bestimmende chlorierte Kohlenwasserstoff bekannt ist, ist der betreffende Stoff als Testsubstanz für Standards einzusetzen. Von der Testsubstanz werden Lösungen mit 0,5 bis 5 mg in Isooctan angesetzt, die in derselben Weise wie die Probe gekocht, belichtet und gemessen werden.

5. Sofern man hingegen nicht weiss, was für chlorierte Kohlenwasserstoffe in der Probe vorliegen, sind als Standards Lösungen von Tetrachloräthylen in Isooctan zu verwenden. Die Standards sind hierbei in Milligramm Chlor anzusetzen (Tetrachloräthylen enthält 86 Prozent Chlor; 1 mg Chlor ist in 1,16 mg Tetrachloräthylen enthalten); die Ansätze sollen zwischen 0,5 und 5 mg Chlor liegen.

Berechnung

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

bzw.

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

Angabe der Resultate

Sofern der zu bestimmende chlorierte Kohlenwasserstoff bekannt ist:
in Milligramm der betr. Substanz je Liter, auf Milligramm,
sofern der oder die zu bestimmenden chlorierten Kohlenwasserstoffe nicht bekannt sind:

Kohlenwasserstoffe, Milligramm Chlor je Liter, auf Milligramm.

Literatur

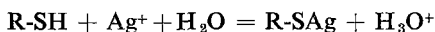
Koppe, P. u. I. Rautenberg: Bestimmung der lipophilen Chlorverbindungen in Wässern mittels reduzierender Verseifung.
Wasser, Luft und Betrieb 14, 419-421 (1970).

44 Mercaptane

Die Mercaptane, auch als Thioalkohole bezeichnet, sind durch das Vorhandensein einer Sulfhydrylgruppe (SH-Gruppe) charakterisiert.

Prinzip

Mercaptane bilden mit Silberionen schwerlösliche Silbermercaptide:



Auf dieser Reaktion beruht die Titration in alkalisch-ammoniakalischer Lösung mit Silbernitrat und potentiometrischer Endpunktbestimmung. Das in den Proben neben den Mercaptanen oft gleichzeitig vorliegende Sulfid kann im Verlaufe derselben Titration mitbestimmt werden; zur Beantwortung der Frage, ob die in den Richtlinien angegebenen Grenzwerte für Sulfid überschritten werden, ist die in Kapitel 34 angeführte Methode zur Bestimmung des Sulfids als Methylenblau heranzuziehen, da die potentiometrische Methode unter Umständen zu wenig empfindlich ist. Das Sulfid einerseits und die Mercaptane andererseits werden durch verschiedene Potentialsprünge angezeigt, wobei mehrere nebeneinander vorliegende Mercaptane wohl meistens gesamthaft durch einen einzigen Potentialsprung erfasst werden.

Die Arbeitsvorschrift beruht – mit einigen Abänderungen – auf der Vorschrift des API (1959) sowie auf den Mitteilungen der Firma Metrohm (1971).

Anwendungsbereich, Störungen

Mercaptane lassen sich neben Sulfid in Konzentrationen von über etwa 2 mg S/l (S bedeutet den in Mercaptanen gebundenen Schwefel) direkt bestimmen. Beim Vorliegen hoher Konzentrationen ist entsprechende Verdünnung oder besser die Verwendung einer stärkeren Silbernitratlösung zur Titration zu empfehlen. Stoffe, die in alkalischer Lösung unter Bildung schwerer löslicher Silberverbindungen als die Silbermercaptide reagieren (z. B. Bromid, Jodid, Cyanid) können die Bestimmung stören. Ebenso stören Stoffe, die in alkalischer Lösung Silberionen zu Silber reduzieren.

Reagenzien und spezielle Geräte

- Grundlösung: 6,5 Volumenteile konz. Natronlauge etwa 32prozentig p. a. werden mit 1 Volumenteil konz. Ammoniak etwa 25prozentig p. a. gemischt.
- Silbernitrat 0,01_N normal

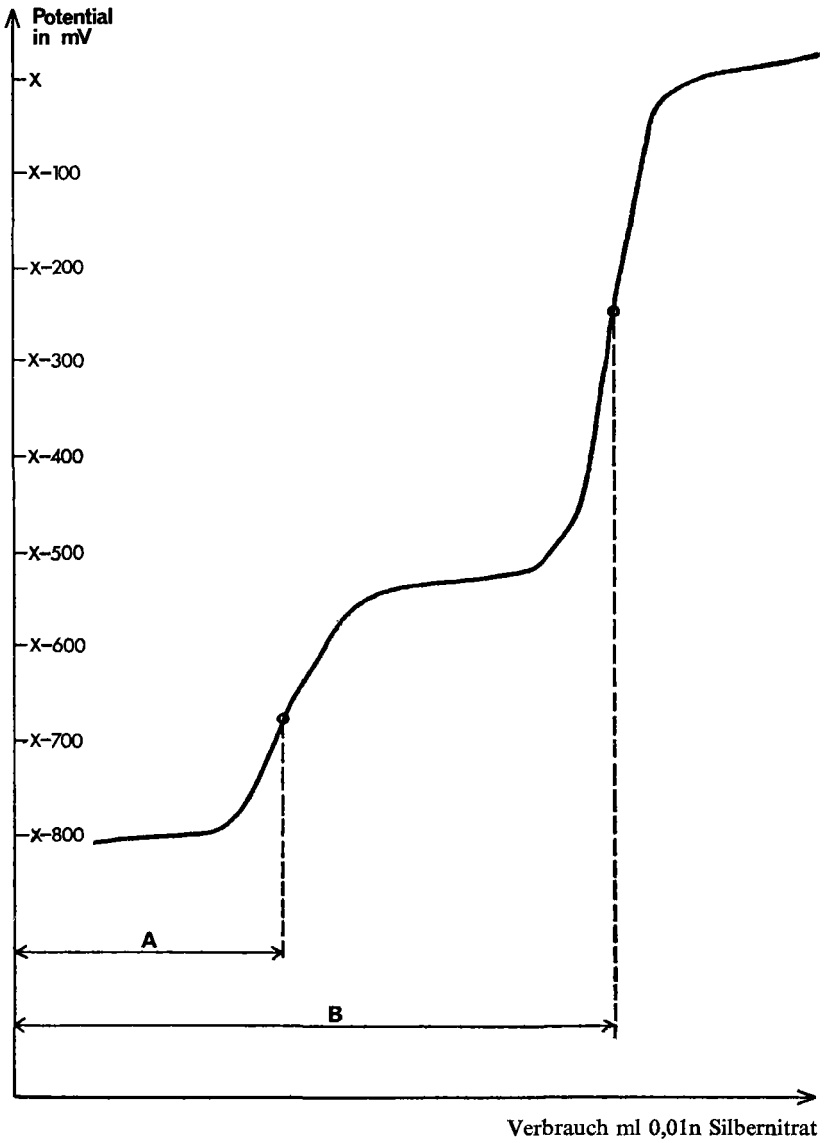
- Mercaptan-Stammlösung: Als Testsubstanz ist Propylmercaptan zu empfehlen (Methyl- und Aethylmercaptan sind wegen hohen Dampfdruckes schwer zu handhaben). 2,38 g Propylmercaptan ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$) werden in 50 ml n Natronlauge gelöst, dann wird mit entsalztem Wasser auf 1000 ml ergänzt. 1 ml der Lösung enthält 1 mg S. Die Lösung ist nur beschränkt haltbar.
- Sulfid-Stammlösung: vgl. Kapitel 34 Sulfide
- Gerät zur potentiometrischen Titration: Geeignet ist jedes Gerät, das die Ausführung potentiometrischer Titrationsen ermöglicht.
- Elektroden: Zu empfehlen sind kombinierte Elektroden, deren Indikatorelektrode eine Silberelektrode mit Silbersulfidüberzug ist. Betreffend die Herstellung des Silbersulfidüberzuges und den Unterhalt der Elektrode wende man sich an die Herstellerfirma.

Ausführung

Die Bestimmung ist möglichst bald nach der Probenahme auszuführen. Zu 50 ml Probe werden 7,5 ml Grundlösung zugemischt. Hierauf erfolgt unter ständigem Rühren die Titration mit 0,01 n Silbernitrat. Sofern das verwendete Gerät die automatische Anpassung der Titriergeschwindigkeit an die Kurvensteilheit ermöglicht, erhält man erheblich besser ausgeprägte Potentialsprünge, als wenn mit stets gleichbleibender Geschwindigkeit titriert wird.

Die Titration verläuft von negativeren zu positiveren Potentialen; die Messwerte der Potentiale sind auch von der verwendeten Bezugslektrode abhängig. Liegen Sulfid und Mercaptane nebeneinander in der Probe vor, so entspricht der erste Potentialsprung dem Sulfid, der zweite in der Regel der Summe der Mercaptane. Wird das nach dem Durchlaufen des zweiten Potentialsprungs vorliegende Potential als x mV bezeichnet, so liegen die Potentiale vor dem Potentialsprung des Sulfids bei etwa $x - 800$ mV, vor dem Potentialsprung der Mercaptane bei etwa $x - 550$ mV. Die Wendepunkte der Titrationskurve im Bereich der Potentialsprünge sind als Endpunkte der Titration für Sulfid bzw. Mercaptane zu betrachten.

Es empfiehlt sich, bei der Einführung der Methode im Laboratorium übungshalber Titrationsen mit geeigneten Verdünnungen der Mercaptan- und der Sulfid-Stammlösung (einzeln und in Mischung) auszuführen.



Titrationsskurve in Gegenwart von Sulfid und Mercaptanen

Berechnung

1 ml 0,01n Silbernitrat = 0,32 mg S (S: in Mercaptanen gebundener Schwefel)

mg Mercaptane (berechnet als S) = (B - A) · 0,32

A = Verbrauch an 0,01n Silbernitrat bis zum ersten Potentialsprung bei Anwesenheit von Sulfid (entsprechend dem Sulfidgehalt), in Millilitern

B = gesamter Verbrauch an 0,01n Silbernitrat, also bei Anwesenheit von Sulfid bis zum zweiten Potentialsprung, in Millilitern

$$\text{mg Mercaptane/l} = \text{mg Mercaptane} \cdot \frac{1000}{\text{ml Probeneinmass}}$$

Sofern die Bestimmung auch zur Ermittlung des Sulfidgehaltes herangezogen wird, ist zu beachten, dass 1 ml 0,01n Silbernitrat nur 0,16 mg S (S: als Sulfid gebundener Schwefel) entspricht.

Angabe der Resultate

mg Mercaptane/l (berechnet als S), auf Milligramm.

Literatur

American Petroleum Institute: Manual on disposal of refinery wastes. Vol. IV: Sampling and analysis of waste water (1957). API Method 713-59; determination of sulfides and mercaptans, electrometric titration, revised 1959.

Metrohm AG, Herisau: unveröffentlichte Mitteilung (1971).

Bern, den 15. Juni 1973

Eidgenössisches Departement des Innern:

Tschudi

Zulassung von Systemen für die Messung des Elektrizitätsverbrauchs zur amtlichen Prüfung

Aufgrund des Artikels 25 des Bundesgesetzes vom 24. Juni 1909 über Mass und Gewicht und nach Artikel 16 der Verordnung vom 23. Juni 1933 betreffend die amtliche Prüfung von Elektrizitätsverbrauchsmessern hat die Eidgenössische Mass- und Gewichtskommission das nachstehende Verbrauchsmessersystem zur amtlichen Prüfung zugelassen und ihm das folgende Systemzeichen erteilt.

Fabrikant · Dr. Ing. H. Ritz, Messwandlerwerk GmbH, Hamburg
Vertreten durch: A. Zürcher, Zürich

Zusatz zu Stützerspannungswandler in Giessharzausführung für Aufstellung in Innenräumen.

S
50

Typen:	GSE20 und GSE20/OM GSZ20; GSZ20/OM und GSZ20/OM1
Primärspannungen:	$10/\sqrt{3}$ kV $20/\sqrt{3}$ kV resp. 10 kV 22 kV
Sekundärspannungen:	$100/\sqrt{3}$ V oder $110/\sqrt{3}$ V $100/\sqrt{3}$ V und $110/\sqrt{3}$ V resp. 100 V oder 110 V 100 V und 110 V 2×100 V
Prüfspannung:	55 kV
Frequenz:	50 Hz

Wabern, den 22. August 1973

Der Präsident
der Eidgenössischen Mass- und Gewichtskommission:
R. Zwicky

Arbeitsgesetz (ArG)

mit den Verordnungen 1 und 2

Ausgabe 1973

Das Arbeitsgesetz enthält öffentlich-rechtliche Vorschriften über den Schutz der Arbeitnehmer, insbesondere über die Gesundheitsvorsorge und Unfallverhütung, die Arbeits- und Ruhezeit, den Schutz der jugendlichen und weiblichen Arbeitnehmer und die Betriebsordnung. Es wird mit der Allgemeinen Verordnung (ArGV 1) und den Sonderbestimmungen über die Arbeits- und Ruhezeit für bestimmte Gruppen von Betrieben und Arbeitnehmern (ArGV 2) als besondere Broschüre vom Bundesamt für Industrie, Gewerbe und Arbeit herausgegeben. In dieser Ausgabe wird auf die Zusammenhänge der einzelnen Gesetzesvorschriften besonders hingewiesen. Ein ausführliches Sachregister erleichtert zudem das Auffinden der Vorschriften.

Ferner werden die Gesetzestexte durch sieben Anhänge ergänzt. Diese orientieren über die Organisation der kantonalen Vollzugs- und Rekursbehörden (I), die kantonalen Feiertage (II), die gesetzliche Feriendauer (III), die besonderen Vorschriften für industrielle Betriebe (V) und die Vorschriften über das Einigungswesen (VII); sie enthalten ausserdem ein Muster einer Betriebsordnung (VI) sowie mehrfarbige graphische Beispiele über Stunden- und Schichtenpläne für den ununterbrochenen Betrieb (IV).

Preis Fr. 9.– (182 Seiten).

Zu beziehen bei der Eidgenössischen Drucksachen- und Materialzentrale, 3000 Bern.

Handbuch

der Schweizerischen Bundesversammlung

Enthält die Bundesverfassung, die Erlasse über die politischen Rechte, das Geschäftsverkehrsgesetz, die Ratsreglemente usw.

Stand: 1. Juli 1972

Deutsch oder französisch

Preis: Fr. 10.—

Zu beziehen bei der Eidgenössischen Drucksachen- und Materialzentrale, 3000 Bern.

Abonnement des Bundesblattes

Der Abonnementspreis für das *Bundesblatt* beträgt 68 Franken im Jahr und 38 Franken im Halbjahr, die portofreie Zusendung im ganzen Gebiet der Schweiz inbegriffen. Das Abonnement beginnt am 1. Januar bzw. am 1. Juli.

Im Bundesblatt werden namentlich veröffentlicht: die Botschaften und Berichte des Bundesrates an die Bundesversammlung samt den Gesetzes- und Beschlussentwürfen, Referendumsvorlagen, Kreisschreiben des Bundesrates, Bekanntmachungen des Bundesrates, der Departemente und anderer Amtsstellen des Bundes, Wettbewerbsausschreibungen usw.

Dem Bundesblatt werden beigegeben: die einzelnen Nummern der *Sammlung der eidgenössischen Gesetze* (Bundesgesetze, Bundesbeschlüsse, Verordnungen, Verträge mit dem Ausland usw.), die Übersicht über die Verhandlungen der eidgenössischen Räte sowie der *Stellenanzeiger* der allgemeinen Bundesverwaltung.

Abonnemente des Bundesblattes, der Gesetzssammlung oder des Stellenanzeigers allein können für ein ganzes oder ein halbes Jahr direkt bei der Buchdruckerei Stämpfli + Cie AG, 3001 Bern (Postcheckkonto 30-169), bestellt werden. Die bisherigen Abonnenten, welche die erste Nummer des neuen Jahrganges nicht zurücksenden, werden auch für diesen Jahrgang als Abonnenten betrachtet.

Der Abonnementspreis für die *Sammlung der eidgenössischen Gesetze* allein beträgt 35 Franken im Jahr und 20 Franken im Halbjahr. Das Abonnement beginnt am 1. Januar bzw. am 1. Juli.

Der Abonnementspreis für den *Stellenanzeiger* der Bundesverwaltung beträgt 10 Franken im Jahr und 6 Franken im Halbjahr.

Ganze Jahrgänge des Bundesblattes und der Gesetzssammlung können, solange Vorrat, bei der Eidgenössischen Drucksachen- und Materialzentrale, 3000 Bern, bezogen werden.

Allfällige Beanstandungen über den Versand des Bundesblattes sind in erster Linie bei den betreffenden *Postbüros*, in zweiter Linie bei der *Buchdruckerei Stämpfli + Cie AG, 3001 Bern*, und nur ausnahmsweise bei der Eidgenössischen Drucksachen- und Materialzentrale, 3000 Bern, anzubringen.

Bern, den 1. Januar 1973

Bundeskanzlei

Bekanntmachungen der Departemente und Abteilungen

In	Bundesblatt
Dans	Feuille fédérale
In	Foglio federale
Jahr	1973
Année	
Anno	
Band	2
Volume	
Volume	
Heft	39
Cahier	
Numero	
Geschäftsnummer	---
Numéro d'affaire	
Numero dell'oggetto	
Datum	01.10.1973
Date	
Data	
Seite	510-552
Page	
Pagina	
Ref. No	10 045 858

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.